

С. Д. БЕСКОВ

ТЕХНО- ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ

ТРЕТЬЕ ИЗДАНИЕ, ИСПРАВЛЕННОЕ

**ДОПУЩЕНО
МИНИСТЕРСТВОМ ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО
СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ СССР
В КАЧЕСТВЕ УЧЕБНОГО ПОСОБИЯ
ДЛЯ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ВУЗОВ**



**ГОСУДАРСТВЕННОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
«ВЫСШАЯ ШКОЛА»
Москва — 1962**

ВВЕДЕНИЕ

Прежде чем приступить к конструированию какого-либо аппарата химического производства (холодильника, теплообменника, контактного аппарата, скруббера, печи и т. д.), предварительно необходимо произвести подробный техно-химический расчет всего процесса производства или той его части, которая непосредственно связана с конструируемым аппаратом. Так, например, для того чтобы приступить к конструированию такого простого аппарата, как теплообменник, необходимо знать его размеры. Последние могут быть определены лишь после того, как будет составлен вначале материальный, затем тепловой баланс теплообменника. Кроме подготовки к конструктивным расчетам, техно-химические расчеты служат для вычисления расходных коэффициентов, выхода продуктов и других показателей производства.

В основу любого техно-химического расчета положены два основных закона природы: закон сохранения веса (массы) вещества и закон сохранения энергии. На первом из этих законов базируется всякий материальный, на втором — всякий энергетический, в том числе и тепловой баланс.

Закон сохранения веса (массы) вещества состоит в том, что во всякой замкнутой системе вес (масса) веществ остается постоянным, независимо от того, какие изменения претерпевают вещества в этой системе. Применительно к расчету материального ба-

ланса какого-либо процесса производства этот закон принимает следующую простую формулировку: вес исходных продуктов процесса должен быть равен весу его конечных продуктов.

Следовательно, когда производится материальный подсчет процесса, необходимо учитывать вес каждого компонента, поступающего в данный аппарат (приход), и вес каждого компонента, уходящего из аппарата (расход). При этом в результате сумма прихода компонентов должна быть равна сумме расходов, т. е. независимо от состава продуктов при поступлении и выходе, т. е. независимо от того, каким изменениям они подвергались при прохождении через данный аппарат.

Примечание: Закон сохранения массы (веса) вещества, строго говоря, не является абсолютно точным, так как любое химическое взаимодействие между веществами A , B , сопровождается так называемым дефектом массы

$$A + B + \dots = D + E + \dots + \Delta m.$$

Дефект массы химической реакции определяется из соотношения массы и энергии ($E = mc^2$), которое в данном случае приобретает следующий вид:

$$Q = \Delta mc^2 \quad \text{или} \quad \Delta m = \frac{Q}{c^2},$$

где Q — количество тепла, выделяющееся при данной реакции:

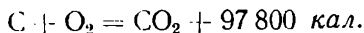
$$A + B + \dots = D + E + \dots + Q;$$

Δm — дефект массы, т. е. «потеря» веса вещества за счет выделившегося при данной реакции тепла Q ;

c — скорость света в пустоте, равная $3 \cdot 10^{10}$ см/сек.

Однако учитывать дефект (потерю) массы при химических реакциях для производственных процессов не имеет смысла, так как величина его ничтожно мала.

Поясним это на примере реакции горения углерода (угля):



Переводя количество тепла, выделяющегося при этой реакции, в единицы работы, выраженной в эргах, получим:

$$Q = 97\,800 \cdot 4,182 \cdot 10^7 = 4,1 \cdot 10^{12} \text{ эрг.}$$

Отсюда

$$\Delta m = \frac{4,1 \cdot 10^{12}}{(3 \cdot 10^{10})^2} = 4,55 \cdot 10^{-9} \text{ г.}$$

Таким образом, при сгорании 12 г угля получается не 44 г CO_2 , а на $4,55 \cdot 10^{-9}$ г меньше; естественно, что эта ошибка не имеет никакого значения при технических расчетах.

Дефект массы играет большую роль при расчетах ядерных реакций, где он является основой составления энергетического баланса процесса.

Закон сохранения энергии формулируется следующим образом: в замкнутой системе сумма всех видов энергии постоянна; энергия не может ни исчезнуть бесследно, ни возникнуть из ничего; она может только перейти в строго эквивалентное количество другого вида энергии. Так как теплота представляет собой один из видов энергии, то в случае, если она в данном аппарате не превращается в другой вид энергии, этот закон может быть сформулирован следующим образом: приход теплоты в данном цикле производства должен быть точно равен расходу ее в этом же цикле. При этом должно быть учтено теплосодержание каждого компонента как входящего, так и выходящего из процесса или аппарата, а также теплообмен с окружающей средой.

Как уже отмечено выше, всякое вещество в процессе производства претерпевает то или иное изменение. Это изменение может быть или физическим, в результате которого вещество меняет только свои физические свойства (форму, внешний вид, растворимость и т. п.), или же химическим, в результате которого вещество претерпевает глубокие изменения, связанные с его химическим составом. Но какие бы изменения при этом с веществом ни происходили, они протекают по вполне определенным законам, детальным рассмотрением которых занимаются отдельные отрасли знания: физика, химия, физическая химия, термодинамика, гидравлика и т. д. Без знания этих законов, на основании которых происходят физические или химические превращения веществ в процессе их обработки, какие бы то ни было расчеты вести невозможно.

Таким образом, прежде чем приступить к составлению материального и теплового баланса того или иного технологического процесса, к подсчету расходных коэффициентов, выхода продуктов и полупродуктов и т. п. необходимо ясно и четко представить себе закономерности и ход этого процесса.

На основе этих закономерностей, с учетом известных для данного процесса величин, составляется методика расчета, которая зависит не только от рода производства, но также от способа переработки и качества сырых материалов, от режима работы аппарата и других конкретных факторов и условий производства.

Основы расчета важнейших процессов, методика практического применения химических и физико-химических закономерностей к техническим расчетам химических производств и, особенно, графические методы расчета в большинстве случаев раз-

работаны русскими учеными. Так, например, расчеты процессов газификации топлива всюду проводятся по методам Н. Н. Доброхотова, В. Е. Грум-Гржимайло и А. П. Чернышева. Для подсчета теплотворной способности топлива и его элементарному составу наиболее распространенной является формула Д. И. Менделеева; в основе расчета процессов кристаллизации солей, состава твердых сплавов, испарения и конденсации многокомпонентных систем и других аналогичных процессов лежит методика физико-химического анализа этих систем, разработанная Н. С. Курнаковым; Г. В. Виноградовым и А. И. Красильщиковым разработано много номограмм для наиболее распространенных в расчетной практике физико-химических уравнений; большой вклад в расчетную практику процессов и аппаратов химических производств внесли профессора А. Г. Касаткин, Н. С. Гельперин, С. Я. Герш и другие; проф. Д. В. Нагорский, С. П. Сыромятников, Д. А. Чернобаев и другие дали методы расчета процессов и аппаратов при сжигании топлива и т. д.

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЕДИНИЦЫ ИЗМЕРЕНИЙ

СИСТЕМА МЕР И РАЗМЕРНОСТЬ

В техно-химических расчетах используются, главным образом, только механические, тепловые и электрические параметры свойств и состояния тела (вещества): длина, площадь, объем, масса, вес, сила, давление, мощность, работа, температура, теплоемкость, сила тока, напряжение и т. п. Для измерения и численного выражения этих параметров приняты следующие единицы измерения:

метр (*м*) — для выражения длины (*L*),
килограмм (*кг*) — для массы (*M*),
секунда (*сек*) — для времени (*T*),
градус Кельвина ($^{\circ}\text{K}$) или Цельсия ($^{\circ}\text{C}$) — для температуры,
ампер (*а*) — для силы электрического тока.

Остальные же механические, тепловые и электрические параметры должны являться производными этих единиц измерения.

Для выражения кратности и дольности как исходных, так и производных от них единиц измерения государственным стандартом (7663—55) установлены следующие приставки к этим единицам измерения (*е. и.*):

мега (M) = 10^6 е. и. (например, мегаом ($M\Omega$) = 10^6 ом),
 кило (K) = 10^3 е. и. (километр = 1000 метров),
 дека (da) = 10 е. и. (декалитр = 10 литров),
 деци (d) = 0,1 е. и. (дециметр = 0,1 метра),
 санти (c) = 10^{-2} е. и. (сантиметр = 0,01 метра),
 милли (mm) = 10^{-3} е. и. (миллиметр = 0,001 метра),
 микро (μk) = 10^{-6} е. и. (микрофарада = 10^{-6} фарады),
 пико (p) = 10^{-12} е. и. (пикофарада = 10^{-12} фарады) и др.

В связи с тем, что исходная единица измерения массы ($кг$) приставку уже имеет (кило), остальные производные этой единицы соответствующие приставки должны иметь к грамматической ее основе (грамму), например, миллиграм (mg) = 10^{-3} грамма, мегаграмм = 10^6 г, или 10^3 $кг$ (тонна) и т. д.

Для того чтобы обеспечить единообразие измерений различного рода физических величин и одноименное их сравнение между собой, практикой установлена система мер, для которой в качестве исходных выбираются три-четыре основные единицы измерения (из числа исходных или их производных), и, в форме размерности, через них выражают все остальные параметры состояния тела (вещества).

Для измерения механических величин в настоящее время практически установились и в СССР стандартизованы три системы мер, в каждую из которых входит три основные единицы измерения:

1. Так называемая (по традиции) абсолютная система мер СГС (сантиметр, грамм, секунда), в которой исходными единицами измерения служат: сантиметр ($см$), грамм ($г$), секунда ($сек$);

2. Введенная за последние годы стандартная система мер МКС — метр ($м$), килограмм ($кг$), секунда ($сек$);

3. Техническая система мер МКГСС — метр ($м$), килограмм-сила ($кгс$, или $кГ$), секунда ($сек$).

Примечания: 1. Килограмм-силу, имеющую размерность $кг \cdot м/сек^2$, в технике иногда называют технической единицей массы (т. е. м.). Эта единица равна 9,81 $кг$ (точнее 9,80665 $кг$) — численному значению ускорения земного притяжения (g), выраженному в $м/сек^2$.

2. В расчетной практике очень часто используются также некоторые и внесистемные единицы измерения: микроп, ангстрем, тонна, минута, час, литр, бар, лошадиная сила, ватт-час, техническая атмосфера, миллиметр ртутного и водяного столба, моль и др.

При помощи рассмотренных выше систем можно выражать только механические параметры, т. е. факторы, характеризующие массу тела, ее протяженность в пространстве и перемещение во времени. Поэтому существует ряд других стандартных систем: тепловые, световые, акустические, электрические, магнитные и др.

ДЛИНА, ПЛОЩАДЬ И ОБЪЕМ

Кроме основных единиц измерения (метр (*м*) — в системах МКС и МКГСС и сантиметр (*см*) — в системе СГС), мерной длины в технических расчетах для измерения малых величин служат: микрон (*мк*), и ангстрем ($\text{\AA}$):

$$1 \text{ см} = 10^4 \text{ мк} = 10^8 \text{\AA} = 0,01 \text{ м}.$$

Единицами измерения площади при расчетах служат: м^2 , см^2 и, очень редко, дм^2 и км^2 , а единицами объема — м^3 , см^3 , литр (дм^3 , *л*), декалитр (*дал*) и миллилитр (*мл*).

Объем, занимаемый единицей веса вещества, носит название удельного объема, а объем, занимаемый одним молекул, — молекулярного объема. В технических расчетах удельный объем обычно выражают в $\text{м}^3/\text{кг}$ и $\text{м}^3/\text{т}$; в системе СГС он имеет разность $\text{см}^3/\text{г}$. Молекулярный объем выражается в $\text{л}/\text{г-моль}$ или что тоже в $\text{м}^3/\text{кг-моль}$.

МАССА

Мерой массы в технике приняты: килограмм (*кг*), тонна (*т*) и реже грамм (*г*). В техно-химических расчетах, кроме того, количество (массу) вещества часто выражают в граммах и килограммах (*кило*) — молях (*г-моль* или *моль*, *кмоль* или *кг-моль*). Эти выражения означают, что вещество взято в количестве (*г* или *кг*), равном его молекулярному весу.

Отношение массы (*М*) тела к его объему (*V*) носит название плотности тела (ρ):

$$\rho = \frac{M}{V}. \quad (1)$$

Плотность твердых и жидких тел в техно-химических расчетах выражают как в системе СГС — в граммах на 1 см^3 вещества ($\text{г}/\text{см}^3$ или, что тоже, в $\text{кг}/\text{л}$ или $\text{т}/\text{м}^3$), так и в системах МКС и МКГСС — в $\text{кг}/\text{м}^3$; плотность же газов в расчетной практике, как правило, выражают в $\text{кг}/\text{м}^3$ (или что тоже $\text{г}/\text{л}$).

Твердые и жидкие тела имеют очень малый коэффициент расширения. Поэтому плотность их с изменением температуры и давления практически не изменяются и при технических расчетах ее обычно принимают постоянной для любых состояний этих тел.

Плотность газов очень сильно зависит от температуры и давления. Поэтому табличные данные (при 0°C и 760 мм рт. ст.) плотности газов необходимо пересчитывать для тех условий (давления и температуры), при которых находятся газы.

В случае, если плотность газа при 0°C и 760 мм рт. ст. неизвестна, то, зная молекулярный вес газа, можно найти плотность его по шкале (рис. 6), которая приведена при рассмотрении закона Авогадро (стр. 48).

Плотность смесей подсчитывается следующим образом. Допустим, дана смесь, состоящая по массе из a % первого компонента, b % — второго, c % — третьего и т. д., т. е. в 100 кг этой смеси заключено a кг первого компонента, b кг — второго, c кг — третьего и т. д. Если плотность первого компонента равна ρ_1 , второго ρ_2 , третьего ρ_3 и т. д., то первый из них в 100 кг смеси займет объем $\rightarrow$, равный $\frac{a}{\rho_1}$ л, второй — $\frac{b}{\rho_2}$ л, третий — $\frac{c}{\rho_3}$ л и т. д., а общий объем V , занимаемый смесью, составит:

$$V = \frac{a}{\rho_1} + \frac{b}{\rho_2} + \frac{c}{\rho_3} + \dots \quad (2)$$

Отсюда плотность смеси определится (по уравнению 1):

$$\rho = \frac{100}{V} = \frac{100}{\frac{a}{\rho_1} + \frac{b}{\rho_2} + \frac{c}{\rho_3} + \dots} \quad (2a)$$

Если известен состав смеси в объемных процентах, то этот подсчет упрощается. Допустим, что смесь содержит первого компонента a_1 % (объемных), второго b_1 %, третьего c_1 % и т. д., т. е. 100 м³ ее состоит из a_1 м³ первого компонента, b_1 м³ второго, c_1 м³ третьего и т. д. Следовательно, масса компонентов в 100 м³ смеси будет составлять: первого $a_1 \rho_1$ кг, второго $b_1 \rho_2$ кг, третьего $c_1 \rho_3$ кг и т. д. Отсюда плотность ее определится:

$$\rho = 0,01 (a_1 \rho_1 + b_1 \rho_2 + c_1 \rho_3) \text{ кг.} \quad (3)$$

Пример 1. Вычислить плотность ρ смеси, состоящей из 60% бензола и 40% толуола; плотность бензола 0,879, толуола — 0,867 г/см³. При смешении бензола и толуола объема смеси практически равен сумме объемов, взятых в отдельности.

Согласно уравнению (2) имеем:

$$\rho = \frac{100}{\frac{60}{0,879} + \frac{40}{0,867}} + 0,874 \text{ г/см}^3 \text{ (или кг/л).}$$

Пример 2. Вычислить плотность азотно-кислородной смеси, состоящей по объему из 21% O₂ и 79% N₂. Плотность кислорода 1,429 г/л, азота — 1,251 г/л.

Согласно формуле (3)

$$\rho = 0,21 \cdot 1,429 + 0,79 \cdot 1,251 = 1,288 \text{ г/л.}$$

СИЛА И ВЕС

Действие одного тела на другое, в результате которого происходит изменение движения данного тела, называется силой, приложенной к этому телу.

Единицами измерения силы являются: в абсолютной системе мер — дина (*дин*), в стандартной — ньютон (*н*) и в технической — килограмм-сила (*кгс* или *кГ*). 1 *дин* ($\text{г} \cdot \text{см}/\text{сек}^2$) — это сила, сообщающая массе в 1 *г* ускорение в 1 $\text{см}/\text{сек}^2$, а 1 *н* ($\text{кг} \cdot \text{м}/\text{сек}^2$) — массе в 1 *кг* ускорение в 1 $\text{м}/\text{сек}^2$; 1 *кгс* (*кГ*) представляет собой силу, сообщаемую массе в 1 *кг* ускорение 9,81 $\text{м}/\text{сек}^2$ (точнее 9,80665 $\text{м}/\text{сек}^2$). Эквивалентность между указанными единицами измерения сил следующая:

$$1 \text{ кгс (кГ)} = 9,81 \text{ н} = 9,81 \cdot 10^5 \text{ дин};$$

$$1 \text{ дина} = 10^{-5} \text{ н} = 1,02 \cdot 10^{-6} \text{ кГ};$$

$$1 \text{ н} = 10^5 \text{ дин} = 0,102 \text{ кГ}.$$

Примечание. Более точно 1 *кГ* = 9,80665 · 10⁵ *дин* и, соответственно: 1 *дина* = 1,01972 · 10⁻⁶ *кГ* и 1 *н* = 0,101972 *кГ*. В дальнейшем переводные коэффициенты единиц измерения (работы, мощности и т. д.) будем брать округленно.

Сила, с которой масса тела давит на опору, называется весом.

Вес единицы объема вещества, выраженной в единицах силы, или что тоже отношение веса (γ) тела к его объему (*V*), называется удельным весом (γ):

$$\gamma = \frac{G}{V}. \quad (4)$$

В системе СГС удельный вес выражается в динах на 1 см^3 ($\text{дин}/\text{см}^3$), в системе МКС — в ньютонах на 1 м^3 ($\text{н}/\text{м}^3$) и в системе МКГСС — в $\text{кГ}/\text{м}^3$.

Примечание. В практике удельный вес (уд. в.) твердых и жидких тел определяют как отношение веса (*G*) определенного их объема к весу воды такого же объема при наибольшей ее плотности 4° С. В этом случае уд. в. именуется относительным удельным весом (или просто относительным весом), так как он принимает безразмерную величину (отвлеченное, неименованное число):

$$\gamma = \frac{G_{\text{А/В}}}{G_{\text{Н}_2\text{О/В}}} = \frac{\frac{\text{кгс}/\text{м}^3}{\text{кгс}/\text{м}^3}}{\frac{\text{кгс}}{\text{кгс}}} = \frac{G_{\text{А}}}{G_{\text{Н}_2\text{О}}}.$$

Уд. в. газов в технике обычно выражают по отношению к воздуху, масса 1 л которого равна 1,2928 г.

Уд. в. равен произведению плотности (ρ) на ускорение силы тяжести (*g*):

$$\gamma = g \rho. \quad (5)$$

Отсюда следует, что при вышеуказанном выборе единиц измерения уд. в. вещества численно будет равен его плотности. Так, например, уд. в. и плотность воды при 4° С соответственно равны 1 кгс/м^3 и 1 кг/м^3 :

$$\gamma \text{ кгс/м}^3 = g \rho \rightarrow \frac{\text{м}}{\text{сек}^2} \cdot \frac{\text{кг}}{\text{м}^3} \left(\frac{\text{кг} \cdot \text{м}}{\text{сек}^2 \cdot \text{м}^3} = \frac{\text{кгс}}{\text{м}^3} \right)^*,$$

или что то же

$$\rho \frac{\text{кг}}{\text{м}^3} = \frac{\gamma}{g} \rightarrow \frac{\text{кгс}}{\text{м}^3} : \frac{\text{м}}{\text{сек}^2} \left(\frac{\text{кг} \cdot \text{м}}{\text{сек}^2 \cdot \text{м}^3} \cdot \frac{\text{сек}^2}{\text{м}} = \frac{\text{кг}}{\text{м}^3} \right).$$

Поэтому в расчетной практике вес вещества (в том числе и уд. в.) выражают обычно (условно) в тех же единицах измерения, что и их массу (плотность), что равносильно выражению веса в технических единицах массы (9,81 М кг).

Удельный вес смесей подсчитывается аналогично их плотности (см. уравнение 2 и 2а).

ДАВЛЕНИЕ

Давлением называют силу, которая передается или действует от одного тела на единицу площади другого тела.

Единицами измерения давления являются:

в системе МКГСС — давление, которое испытывает плоская поверхность в 1 м^2 под действием силы в 1 кг ($\text{кг/м}^2 = \text{кг/м} \cdot \text{сек}^2$),

в системе СГС — давление, которое испытывает плоская поверхность в 1 см^2 под действием силы в 1 дн ($\text{дн/см}^2 = \text{г/см} \cdot \text{сек}^2$).

в системе МКС — давление, которое испытывает плоская поверхность в 1 м^2 под действием силы в 1 н ($\text{н/м}^2 = \text{кг/м} \cdot \text{сек}^2$). Давление, равное 10^5 н/м^2 , носит название бар.

В технических расчетах давление чаще всего выражают (в зависимости от его величины) в атмосферах, в миллиметрах ртутного столба (мм рт. ст.), в миллиметрах водяного столба (мм вод. ст.), и в килограммах на 1 кв. сантиметр (кг/см^2).

В практике различают физическую атмосферу или нормальное давление и метрическую или техническую атмосферу. Физическая атмосфера — это давление, которое оказывает столб ртути высотой 76 см (760 мм) и поперечным сечением 1 см^2 , оно равно $1,033 \text{ кгс/см}^2$ (10330 кгс/м^2). Техническая атмосфера соответствует давлению в 1 кг/см^2 и равно давлению столба ртути высотой $735,6 \text{ мм}$ и поперечного сечения 1 см^2 .

В табл. I приведена зависимость между единицами измерения давления.

* Размерность дана в системе МКГСС.

Таблица 1

Зависимость между единицами измерения давления

Единицы измерения	Физическая атмосфера (ат)	Техническая атмосфера кг/см ²	мм рт. ст.	кгс/м ² или мм вод. ст. (кгс/м ² ·сек ²)	дин/см ²	н/м ²
Физическая атмосфера или нормальное давление (ат)	1	1,033 (точнее 1,0332)	760	10330 (точнее 10332)	1,013·10 ⁶ (точнее 1,01325·10 ⁶)	1,013·10 ⁵ (точнее 1,01325·10 ⁵)
Метрическая или техническая атмосфера (кг/см ²)	0,97 (точнее 0,9678)	1	735,6 (точнее 735,56)	10000	9,81·10 ⁵ (точнее 9,80665·10 ⁵)	9,81·10 ⁴ (точнее 9,80665·10 ⁴)
мм ртутного столба (мм рт. ст.)	0,00132	0,00136	1	13,60 (точнее 13,595)	1333,2	133,32
В системе МКГСС (кгс/м ²), а так же мм водяного столба . . .	0,97·10 ⁻⁴ (точнее 0,9678·10 ⁻⁴)	10 ⁻⁴	0,07356	1	98,1	9,81 (точнее 9,80665)
В системе СГС (дин/см ²)	9,87·10 ⁻⁷	1,02·10 ⁻⁶	7,5·10 ⁻⁴	0,0102 (точнее 0,010197)	1	0,10
В системе МКС (н/м ²)	9,87·10 ⁻⁶	1,02·10 ⁻⁵	7,5·10 ⁻³	0,102 (точнее 0,10197)	10	1

Для измерения атмосферного давления служат барометры, показывающие обычно давление в миллиметрах ртутного столба (барометрическое, или атмосферное, давление — *ата*).

Давление выше атмосферного в технике измеряется манометрами, которые всегда показывают избыток давления в данном аппарате над давлением атмосферным (манометрическое, или избыточное давление — *ати*). Поэтому для вычисления истинного, или абсолютного, давления необходимо к давлению, которое показывает манометр, прибавить барометрическое давление. Например, если манометр, установленный на газопроводе, показывает давление $2,3 \text{ кг/см}^2$, а барометрическое давление, т. е. давление окружающего воздуха, при этом равно 745 мм рт. ст. (или $745 \cdot 0,00136 = 1,01 \text{ кг/см}^2$), то абсолютное давление в газопроводе составит

$$2,3 + 1,01 = 3,31 \text{ кг/см}^2$$

Давление ниже атмосферного измеряется в вакуумметрах и (вакуумметрическое давление). Последние показывают величину разрежения, или вакуума, в данном аппарате, т. е. избыток атмосферного давления над измеряемым. Следовательно, при измерении давления вакуумметром для получения истинного или абсолютного давления в аппарате необходимо показание вакуумметра вычесть из показания барометра.

Почти во всех физико-химических, термодинамических и других расчетных формулах, в которые входит давление, величина последнего выражается как абсолютное давление p_a (*ата*).

Манометры, барометры и вакуумметры, установленные на аппаратах и трубопроводах, всегда показывают давление статическое (P_{cm}), т. е. давление, оказываемое газом (или жидкостью) на стенки того сосуда, в котором он заключен (рис. 1). Однако в практике расчетов при рассмотрении перемещающихся газов или жидкостей необходимо различать еще динамическое давление, или скоростной напор (P_d).

Динамическое давление — это дополнительное давление, которое оказывает газ или жидкость в направлении своего перемещения по трубопроводу или аппарату, т. е. в направлении передвижения за счет своего потока. Так, если поставить пластинку по пути движения газа по трубопроводу, то давление, которое будет оказывать на нее газ со стороны направления движения, окажется больше, чем давления статического и динамического (рис. 1, 2):

$$P = p_{cm} + p_d, \quad (6)$$

где P — общее давление в направлении движения газа (жидкости);

$p_{ст.}$ — статическое давление;
 p_d — динамическое давление.

Следовательно, если манометр присоединен к трубопроводу с движущейся по нему жидкостью (газом), как указано на рис. 1, *б* и *в*, то он будет показывать динамическое давление (p_d); присоединение же его (точно по центру трубопровода) по схеме (рис. 1, *ж* и *з*) будет показывать $1,37 p_d$ и, соответственно $0,37 p_d$.

Динамическое давление определяется кинетической энергией потока газа (жидкости), проходящего по трубопроводу:

$$p_d = \frac{\gamma w^2}{2g_2} = P - p_{ст.} \quad (7)$$

или

$$p_d = \frac{\rho w^2}{2}, \quad (8)$$

где p_d — динамическое давление газа (жидкости), выраженное в кгс/м^2 ($\text{кг/м} \cdot \text{сек}^2$) или в мм вод. ст.

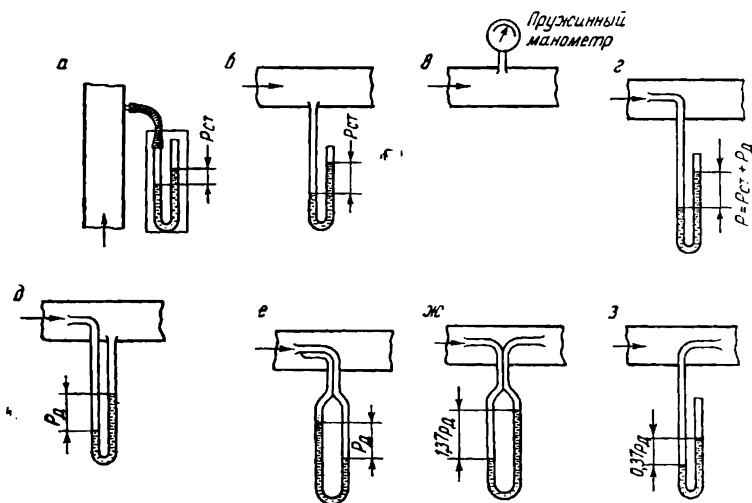


Рис. 1. Схемы присоединения манометров к трубопроводу при измерении давления

γ — уд. вес газа или жидкости, протекающих по трубопроводу (аппарату), при том давлении и температуре, которые они имеют во время измерения;

w — скорость газа или жидкости, протекающих по трубопроводу (аппарату), выраженная в метрах в секунду;

g — ускорение силы тяжести, равное $9,81 \text{ м/сек}^2$.

Для более наглядного представления о статическом и динамическом давлении на рис. 1 приведены схемы различных способов присоединения измерительных приборов к трубопроводам с указанием характера показываемых ими давлений*. Зная величину динамического давления, можно вести подсчет скорости газа или жидкости в трубопроводе, а следовательно, и расход их в единицу времени.

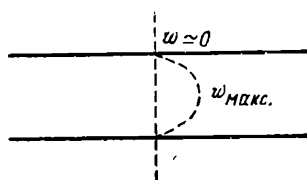


Рис. 2. Примерная схема изменения скорости потока газа (жидкость) в трубопроводе (при ламинарном движении)

При этом следует иметь в виду, что скорость, а следовательно, и динамическое давление газов или жидкостей, протекающих по трубопроводу, не одинаковы в центре и у стенки последнего. От максимального значения в центре оно падает до нуля у стенки (рис. 2). Поэтому в расчетные формулы, включающие значение скорости газа или жидкости, протекающих по трубопроводу, необходимо вводить поправочный коэффициент (ϕ) на эту неравномерность скорости их движения (см. следующий параграф).

СКОРОСТЬ

Скоростью (w) называется путь (s), пройденный телом в единицу времени. Эта скорость носит название средней линейной скорости. Единицей измерения скорости является 1 м/сек в системе МКГСС, МКС и 1 см/сек в системе мер СГС. При расчетах скорость, как правило, выражают в м/сек.

В связи с тем, что линейная скорость газа или жидкости в трубопроводе в различных точках одного и того же сечения трубопровода неодинакова (см. рис. 2), среднюю скорость потоков определяют как объем жидкости или газа, проводящий через единицу поперечного сечения трубопровода (аппарата) в единицу времени ($\frac{m^3}{m \cdot сек} = m/сек$).

Зная величину скорости, можно вести подсчет количества (расход) газа или жидкости, проходящих через аппарат в единицу времени по формуле

$$V = fw, \quad (9)$$

* В том случае, когда жидкостный манометр, которым измеряется давление, залит не водой, а другой жидкостью (спиртом, бензином, керосином и т. п.), то для перевода давления в мм вод. ст. показание манометра необходимо умножить на плотность этой жидкости.

где V — общее количество газа или жидкости (в объемных единицах), прошедшее через аппарат (трубопровод) в единицу времени;

f — площадь свободного сечения аппарата (трубопровода);

ω — средняя линейная скорость газа или жидкости, проходящих через аппарат.

Пример. Если через трубопровод внутреннего диаметра $d = 40$ мм ($r = 20$ мм) протекает жидкость со средней скоростью $\omega = 2$ м/сек, то количество ее (V) определится следующим образом: свободное сечение трубопровода $f = 3,14(0,02)^2 = 0,001256$ м²; средняя скорость жидкости $\omega = 2 \cdot 60 \cdot 60 = 7200$ м/час. Отсюда $V = 0,001256 \cdot 7200 = 9,04$ м³/час, или 9040 л/час.

Скорость газа или жидкости можно определить по величине их динамического давления в трубопроводе, пользуясь формулой

$$\omega_{\text{макс}} = \sqrt{\frac{2g\rho_d}{\gamma}} \left(\sqrt{\frac{\text{м/сек}^2 \cdot \text{кгс/м}^2}{\text{кгс/м}^3}} = \text{м/сек} \right)$$

или

$$\omega_{\text{макс}} = 4,43 \sqrt{\frac{P_d}{\gamma}} \quad (\text{м}^3/\text{сек}) \quad (10)$$

Однако при подсчете по формуле (6) количество газа или жидкости скорость здесь должна быть взята средняя, а не максимальная, как это всегда получается при измерении ее трубками Пито, диафрагмами и другими измерительными приборами. Поэтому величину скорости ($\omega_{\text{макс}}$), вычисленную по формуле (10), при подставке ее в выражение (6) необходимо привести к средней скорости, умножив на коэффициент φ , равный 0,5—0,82*. Отсюда получим расход газа или жидкости

$$V = 4,43\varphi \sqrt{\frac{P_d}{\gamma}} \quad (\text{м}^3/\text{сек}). \quad (11)$$

Пример. На воздухопроводе диаметром 30 см ($r = 15$ см) поставлена трубка Пито. Статическое (абсолютное) давление воздуха в трубопроводе $p_{\text{ст.}} = 786$ мм рт. ст.; показание трубки Пито (динамическое давление) $p_d = 1,5$ см (15 мм) вод. ст. Температура воздуха равна 20°С. Определить количество воздуха, протекающего по трубопроводу в 1 час, если поправочный коэффициент на неравномерность скорости движения воздуха в трубопроводе (φ) равен 0,8.

* При ламинарном движении газа или жидкости φ равен $\sim 0,5$, при турбулентном — значение этого коэффициента изменяется от 0,5 до 0,82, в зависимости от степени турбулентности.

Решение. Плотность воздуха при 0° и 760 мм рт. ст. $\rho_0 = 1,2928 \text{ кг/м}^3$ (см. табл. 5), а при 20° С и 786 мм рт. ст. плотность его равна

$$\rho = 1,2928 \frac{273}{273 + 20} \cdot \frac{786}{760} = 1,246 \text{ кг/м}^3.$$

Следовательно, уд. в. воздуха равен 1,246 кгс/м³.

Количество воздуха, протекающего по трубопроводу, определяется по уравнению (11).

$$V = f \cdot \omega = 3,14 (0,15)^2 \cdot 0,8 \cdot 4,43 \sqrt{\frac{15}{1,246}},$$

откуда

$$V = 0,866 \text{ м}^3/\text{сек}$$

или

$$V = 0,866 \cdot 3600 = 3120 \text{ м}^3/\text{час}$$

и

$$G = 3120 \cdot 1,246 = 3900 \text{ кг/час}.$$

Применительно к газам, а иногда и к жидкостям, наряду с линейной скоростью в технике также пользуются понятиями объемной и весовой скорости.

Объемная скорость выражает объем газа, прошедшего через единицу объема данного аппарата в единицу времени. Если аппарат имеет насадку, то объемная скорость здесь будет выражать количество газа, прошедшего через единицу объема, занятого насадкой. Объемную скорость почти всегда выражают в литрах в час (л/час) *.

Так, например, если в данном контактном аппарате объемная скорость газа 2000, то это означает, что через 1 м³ объема, занятого катализатором («1 л катализатора»), проходит 2000 л газа в 1 час.

Весовая скорость выражает количество килограммов газа (или жидкости), прошедшее в 1 час через единицу объема (1 л) или через единицу площади сечения (1 см²) данного аппарата, или, наконец, через данный агрегат в целом. В практике технологических расчетов к весовой скорости прибегают довольно часто, так как эта величина очень удобна для расчетов, производимых с газами, меняющимися во время движения свои температуру и объем; она также упрощает расчет процессов, которые протекают с изменением агрегатного состояния продуктов и т. д. Из определения объемной и весовой скорости следует, что

* При расчетах каталитических процессов объемную скорость обычно принято выражать отвлеченной величиной.

они выражают расход данного газа или жидкости, проходящих через аппарат в 1 час, выраженный в объемных или, соответственно, в весовых единицах.

РАБОТА И ЭНЕРГИЯ

«Работа — это изменение формы движения, рассматриваемое с его количественной стороны»*.

При простом механическом движении работа выражается произведением силы, приложенной к телу, на путь, пройденный телом под действием этой силы. Если выражать силу в килограммах, а путь, пройденный телом по направлению этой силы, в метрах, то получим работу в килограммометрах ($\kappa Гм$ или $\kappa гс-м$).

Килограммометр ($\kappa Гм = \kappa г \cdot м^2/сек^2$) является единицей измерения работы в технической системе мер (МКГСС). В абсолютной системе (СГС) единицей измерения работы служит эрг (э), в стандартной (МКС) — джоуль (дж). 1 эрг ($дн \cdot см = г \cdot см^2/сек^2$) представляет собой работу, производимую силой в 1 $дн$ при перемещении точки ее приложения на 1 $см$ по направлению действия этой силы; 1 джоуль ($н \cdot м = \kappa г = м^2/сек^2$) есть работа силы в 1 $н$ при перемещении точки ее приложения на 1 $м$.

В технике оценка работы машин часто производится в киловатт-часах ($\kappa вт-ч$), ватт-часах ($вт-ч$) и ватт-секундах ($вт-сек$)**, а работа, совершаемая газами при их расширении, — в литро-атмосферах ($л-ат$).

Зависимость между единицами измерения работы дана в табл. 2.

Примечания: 1. Способность тела производить работу называется энергией. Энергия измеряется теми же единицами, что и работа. Из всех видов энергии в химических процессах особо важную роль играет внутренняя энергия (U) тела, на которой более подробно остановимся ниже при рассмотрении первого закона термодинамики.

2. Формулы для подсчета работы на основании термодинамических законов (см. главу IV).

МОЩНОСТЬ

Мощностью (N) называется работа, совершаемая телом или над телом, в единицу времени. В технической системе мер едини-

* Энгельс, Диалектика природы, Госполитиздат, 1949 г., стр. 70.

• В научно-технической литературе ватт-секунда носит название международного джоуля в отличие от абсолютного джоуля стандартной системы мер (МКС). Однако в связи с тем, что 1 абсолютный джоуль равен 0,999968 международного джоуля, в технических расчетах не делают разграничения между указанными понятиями.

Таблица 2

Зависимость между единицами измерения работы (энергии)

Единицы измерения	кгм	дж или вт-сек	э	квт-ч	вт-ч	л-ат
Килограммометр (кгм) . . .	1	9,81	$9,81 \cdot 10^{-7}$	$2,72 \cdot 10^{-6}$	$2,72 \cdot 10^{-3}$	0,0968
Джоуль (дж) или ватт-секунда (вт-сек)	0,102	1	107	$2,78 \cdot 10^{-7}$	$2,78 \cdot 10^{-4}$	$9,87 \cdot 10^{-3}$
Эрг (э)	$1,02 \cdot 10^{-8}$	10^{-7}	1	$2,78 \cdot 10^{-14}$	$2,78 \cdot 10^{-11}$	$9,87 \cdot 10^{-10}$
Киловатт-час (квт-ч) . . .	$3,67 \cdot 10^5$	$3,6 \cdot 10^6$	$3,6 \cdot 10^{13}$	1	10^3	$3,55 \cdot 10^4$
Ватт-час (вт-ч) . . .	367	$3,6 \cdot 10^3$	$3,6 \cdot 10^{10}$	10^{-3}	1	35,5
Литро-атмосфера (л-ат)	10,333	101,33	$1,0133 \cdot 10^9$	$2,82 \cdot 10^{-5}$	0,0282	1

цей измерения мощности служит 1 кГм/сек ($\text{кгм}^2/\text{сек}^3$), в абсолютной — эрг в секунду (эрг/сек) и в стандартной — джоуль в секунду (дж/сек) или, что то же, ватт (вт). Наиболее употребительной в технике величиной для измерения мощности является ватт и киловатт (квт).

$$1 \text{ вт} = 10^{-3} \text{ квт} = 0,102 \text{ кГм/сек} = 10^7 \text{ эрг/сек}.$$

Иногда также пользуются одной из устаревших единиц измерения мощности — лошадиной силой (л. с.), которая равна 75 кГм/сек , или 736 вт .

Пример. Если каким-либо путем совершается работа в количестве 15 кГм в течение 1 мин. ($\tau = 60 \text{ сек}$), то для этого нужна мощность

$$N = \frac{15}{60} = 0,25 \text{ кГм/сек} \quad (0,34 \text{ квт, или } 0,00334 \text{ л. с.})$$

ТЕПЛОТА

Единицами измерения количества теплоты служат джоуль и калория (ГОСТ 8550—57). В практике расчетов необходимо различать малые калории (кал) и большие калории, или килокалории (ккал). Одна малая калория представляет собой количество тепла, которое необходимо для нагревания 1 г , а ккал — 1 кг воды на 1° ($\text{с } 19,5 \text{ до } 20,5^\circ \text{ С}$) при нормальном атмосферном давлении.

Количество теплоты, необходимой для нагревания единицы массы вещества на 1° , называется теплоемкостью этого вещества c ($\text{с кал/г} \cdot \text{град.}$; $\text{с ккал/кг} \cdot \text{град.}$; $\text{с дж/моль} \cdot \text{град}$ и т. д.). Таким образом, 1 кал по своей величине равна теплоемкости воды.

Теплота, как и всякая форма движения материи, обладает способностью производить работу. Опытным путем установлено, что 1 ккал теплоты, если она полностью превращается в механическую энергию, совершает 427 кГм работы. Наоборот, 1 кГм работы при полном превращении ее в тепловую энергию дает $\frac{1}{427} = 0,00234 \text{ ккал}$.

Величина 427 называется тепловым эквивалентом работы, а $\frac{1}{427} = 0,00234$ — механическим эквивалентом тепла.

Пример. Если газу сообщают 5 ккал тепла и все это тепло идет только на расширение газа, то газ при своем расширении (увеличении объема) может совершить работу, равную $5 \cdot 427 = 2135 \text{ кГм}$.

Зависимость между теплотой и механическими единицами энергии (работы) приведена в табл. 3.

ТЕМПЕРАТУРА

Температура есть основная величина, характеризующая тепловое состояние тела; она является мерой тепловой энергии тела и в случае газов определяет собой кинетическую энергию их частиц (атомов, молекул). В технике температура всегда измеряется в градусах столбчатой шкалы ($t^{\circ}\text{C}$). Однако в очень многие расчетные формулы входит абсолютная температура T (температура шкалы Кельвина, $^{\circ}\text{K}$), которая представляет собой температуру, приведенную к так называемому «абсолютному нулю», т. е. к -273°C (точнее $-273,16^{\circ}\text{C}$):

$$T = 273 + t, \quad (12)$$

где t — температура в градусах столбчатой шкалы.

В технике для всех контрольно-измерительных приборов при их градуировке установлена единая температура в $+20^{\circ}\text{C}$, являющаяся для данного случая нормальной температурой*.

ЕДИНИЦЫ ИЗМЕРЕНИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСТВА

В результате избытка или недостатка электронов на поверхности данного тела (проводника) возникает некоторое количество электричества (C), или так называемый заряд тела. Заряд измеряют кулонами. Заряд в 1 кулон соответствует заряду $6,24 \cdot 10^{18}$ электронов.

Количество электричества (электронов), которое проходит через проводник через единицу времени, называют силой тока (I, i).

Единицей измерения силы тока служит ампер (a).

При силе тока в 1 ампер через поперечное сечение проводника за 1 сек протекает количество электричества, которое соответствует $6,24 \cdot 10^{18}$ электронам.

Количество электричества, которое проходит через сечение проводника в 1 см^2 (или через 1 см^2 активной поверхности элект-

* В естественных науках нормальной температурой принято называть 0°C . Так, если говорят, что данный газ находится при нормальных условиях или что его нужно привести к нормальным условиям, то здесь всегда имеется в виду состояние газа при давлении 760 мм рт. ст. и температуре 0°C . В физической химии температура $+20^{\circ}\text{C}$ носит название стандартной температуры и условия состояния системы при этой температуре и 760 мм рт. ст. называются стандартными условиями; за последнее время в физической химии стандартной температурой многими авторами принято также считать $+25^{\circ}\text{C}$.

трода), называется плотностью тока (J, j). Иногда плотность тока относят к сечению проводника в 1 дм^2 , 1 м^2 или 1 кв. дюйм .

Сопротивление (R, r), которое оказывает проводник прохождению через него электрического тока, измеряется омами. Практически за единицу сопротивления проводника принято сопротивление столба ртути высотой $106,3 \text{ см}$ при 0°С , имеющего одинаковое поперечное сечение по всей длине, равное 1 мм^2 .

Электрический потенциал (напряжение электрического поля — V , напряжение тока и электродвижущая сила — E, V), измеряется в вольтах (v). 1 вольт представляет собой разность потенциалов, под действием которой в проволоке, имеющей сопротивление в 1 ом , возникает ток силой в 1 а .

Мощность (W) электрического тока измеряется ваттами ($вт$), а работа тока джоулями ($дж$) или, что то же, ватт-секундами ($вт\cdot\text{сек}$). 1 v представляет собой мощность неизменяющегося электрического тока силой в 1 а при напряжении в $1 v$, а 1 джоуль — работу, совершаемую электрическим током в течение 1 сек при мощности его в 1 вт .

$$1 \text{ вт} = 1 v \cdot 1 \text{ а}; \quad W = V \cdot i. \quad (13)$$

Ввиду того, что ватт является величиной очень малой, в технике мощность измеряется киловаттами ($квт$), отнесенными не к 1 сек , а к 1 часу . Соответственно этому и количество электричества в технике измеряется ампер-часами. Таким образом, 1 ампер-час представляет собой количество электричества, протекающего через поперечное сечение проводника в течение 1 часа при токе силой в 1 ампер.

ПРОЦЕНТНЫЕ СООТНОШЕНИЯ (КОНЦЕНТРАЦИИ) ВЕЩЕСТВ

Если имеется смесь веществ, то в практике количество каждого из них обычно выражают в процентах (весовых, объемных или молярных) по отношению ко всей смеси, или же в граммах на 1 л смеси (моль/л).

Необходимо иметь в виду, что для всех газов объемные и молярные проценты по величине полностью совпадают, так как 1 моль любого газа занимает один и тот же объем.

Перевод весовых процентов в молярные и объемные производят на основании следующих подсчетов.

Пусть имеется смесь газов или жидкостей, содержащая по весу $a\%$ вещества (компонента) A , $b\%$ вещества (компонента) B , $c\%$ вещества (компонента) C и т. д. Если M_a — молекулярный вес вещества A , M_b — вещества B , M_c — вещества C и т. д.,

то в каждом 100 кг смеси содержится:

$$\begin{aligned} a \text{ кг, или } \frac{a}{M_a} \text{ кг-моль компонента } A; \\ \text{» — » } \frac{b}{M_b} \text{ » — » } B; \\ \text{» — » } \frac{c}{M_c} \text{ » — » } C \end{aligned}$$

и т. д., а всего

$$a + b + c + \dots = 100 \text{ кг}$$

или

$$\frac{a}{M_a} + \frac{b}{M_b} + \frac{c}{M_c} + \dots = n \text{ кг-моль смеси.}$$

Отсюда содержание каждого компонента в молярных процентах (а для газов это то же, что и в объемных процентах) составит:

компонента A

$$\frac{100 \frac{a}{M_a}}{\frac{a}{M_a} + \frac{b}{M_b} + \frac{c}{M_c} + \dots} = \frac{100 \cdot a}{M_a \cdot n} = a_0\%; \quad (14)$$

компонента B

$$\frac{100 \frac{b}{M_b}}{\frac{a}{M_a} + \frac{b}{M_b} + \frac{c}{M_c} + \dots} = \frac{100 \cdot b}{M_b \cdot n} = b_0\%. \quad (15)$$

Пример. Воздух содержит 21,0% (объемных или молярных) O_2 и 79,0% N_2 . В пересчете на весовые проценты содержание O_2 и N_2 в воздухе равно [по уравнению (15)]:

$$\begin{aligned} \frac{21,0 \cdot 32,0 \cdot 100}{21,0 \cdot 32,0 + 79,0 \cdot 28,0} &= 23,3\% O_2, \\ \frac{79,0 \cdot 28,0 \cdot 100}{21,0 \cdot 32,0 + 79,0 \cdot 28,0} &= 76,7\% N_2. \end{aligned}$$

Отсюда также вытекает, что 1 м³ воздуха содержит:

$$\frac{0,21}{22,4} = 0,00937 \text{ кг-моль } O_2, \quad \frac{0,79}{22,4} = 0,03527 \text{ кг-моль } N_2;$$

1 кг воздуха содержит:

$$\frac{0,233}{32,0} = 0,00728 \text{ кг-моль } O_2, \quad \frac{0,767}{28} = 0,02739 \text{ кг-моль } N_2.$$

ЗАДАЧИ

1. Произвести следующие пересчеты: а) работу в 8 кГМ выразить в джоулях; б) работу 50 квт·ч выразить в кГМ, джоулях и эргах; в) теплопроводность (λ) 1 дж. см/сек · см² · град выразить в ккал/м² час · град; г) мощность 75 квт выразить в кГМ/сек и л. с.

Ответ: а) 78,4 дж; б) $1,83 \cdot 10^7$ кГМ, $1,8 \cdot 10^8$ дж и $1,8 \cdot 10^{15}$ эрг; в) 86040 ккал/м² · час · град; г) 7650 кГМ/сек, или 102 л. с.

2) Какую работу могут совершить 200 ккал тепла? Какая при этом может быть развита мощность, если указанное количество тепла будет сообщено телу в течение 5 мин.?

Ответ. 85 400 кГМ, или $8,38 \cdot 10^5$ дж, или $8,38 \cdot 10^{12}$ эрг; 284,6 кГМ/сек, или 2,79 квт, или 3,79 л. с.

3. Газ находится под давлением в 1,2 ата. Выразить давление: а) в мм рт. ст.; б) в мм вод. ст.

Ответ. а) 912 мм рт. ст.; б) 12 400 мм вод. ст.

4. Давление газа 748 мм рт. ст. Выразить это давление: а) в ата; б) в мм вод. ст.

Ответ. а) 0,984 ата; б) 10170 мм вод. ст.

5. На воздушной магистрали (трубопроводах) поставлены ртутный, водяной и керосиновый манометры. Разность уровней столбов жидкости в керосиновом манометре равна 56 мм (см. рис. 3), т. е. избыточное давление в трубопроводе равно 56 мм керосинового столба. Подсчитать, какое давление будет показывать: а) ртутный манометр; б) водяной манометр, если давление по всей магистрали одинаково; в) каково в магистрали абсолютное давление (P ата), если барометрическое давление (P_0) равно 756 мм рт. ст.

Ответ. а) 3,3 мм; б) 44,8 мм; в) 769,3 мм рт. ст.

6. Азото-водородная смесь, идущая для синтеза аммиака, имеет состав (по объему): 25% N₂ и 75% H₂. Выразить состав этой смеси: а) в весовых процентах и б) в моль/л при нормальных условиях.

Ответ. а) 17,65% H₂; 82,35% N₂; б) 0,0345 моль/л H₂; 0,0115 моль/л N₂.

7. Пересчитать состав следующих газовых смесей, выраженный в объемных процентах, в весовые проценты: а) печной газ: 6,3% O₂, 14,6% SO₂ и 79,1% N₂; б) аммиачно-воздушная смесь: 21,1% O₂, 69,8% N₂ и 9,1% NH₃.

Ответ. а) 6,0% O₂, 27,9% SO₂ и 66,1% N₂; б) 24,2% O₂, 70,2% N₂ и 5,6% NH₃.

8. По данным анализа лабораторной азотной кислоты содержит 70% HNO₃ (по весу); уд. вес кислоты 1,42. Подсчитать состав кислоты: а) в молярных процентах и б) в моль/л, допустив, что остальные 30% в ней приходится на воду.

Ответ. а) 39,6% HNO₃ и 60,4% H₂O; б) 15,8 моль/л HNO₃ и 21,0 моль/л H₂O.

9. Смешано 500 мл бензола (C₆H₆) и 300 мл толуола (C₆H₅CH₃). Определить состав смеси: а) в весовых процентах; б) в объемных процентах; в) в молярных процентах; г) в моль/л, если принять удельный вес бензола 0,88, а толуола 0,87. При подсчете пренебречь температурным коэффициентом расширения толуола и бензола и изменением их объема при смешении.

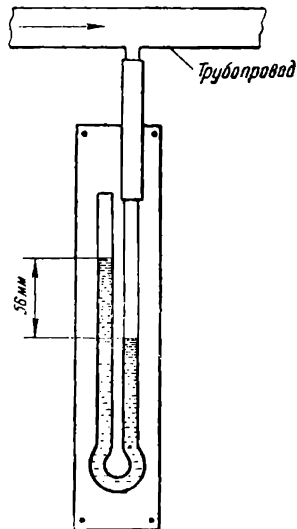


Рис. 3. Схема замера давления (к задаче 5)

Ответ. а) 62,8% бензола и 37,2% толуола; б) 62,5% бензола и 37,5% толуола; в) 66,6% бензола и 33,4% толуола; г) 7,07 моль/л бензола и 3,55 моль/л толуола.

10. Из газометра отобрано 1,5 л Cl_2 (при нормальных условиях) и растворено в 2 л воды. Определить концентрацию Cl_2 в растворе: а) в весовых процентах; б) в молярных процентах; в) в моль/л, если объем раствора остался тот же, что и объем воды до растворения в ней хлора; принять молярный объем хлора равным 22,4 (см. табл. 5).

Ответ. а) 0,24% (2,41 г/л); б) 0,066%; в) 0,0335 моль/л.

11. Компрессор засасывает при данных условиях 1070 м³ воздуха в 1 час. Подсчитать: а) среднюю скорость воздуха в трубопроводе (до компрессора), если внутренний диаметр этого трубопровода 76 мм; б) динамическое давление воздуха, если температура его при поступлении в компрессор равна 18° С, а барометрическое давление воздуха 755 мм рт. ст.; принять $w = 0,85 w_{\text{макс}}$.

Ответ. а) 65,6 м/сек; б) 25,2 мм рт. ст.

ОСНОВЫ МАТЕРИАЛЬНОГО БАЛАНСА

РАСЧЕТ КОЛИЧЕСТВА И СОСТАВА ТЕХНИЧЕСКИХ ПРОДУКТОВ

В промышленной практике довольно часто приходится иметь дело с вычислениями количественных соотношений между компонентами начальных и конечных продуктов производства, в основе которого лежат физические процессы. При этих процессах не образуется новых компонентов, а только происходят изменения состава продуктов, которые подвергаются обработке или хранению при определенных условиях. Поэтому, составляя материальный баланс этих процессов, следует иметь в виду, что в приходной и расходной частях его участвуют одни и те же компоненты, но только в различных количественных соотношениях.

Пример 1. Влажность 125 т каменного угля при его хранении на складе изменилась с 6,5% до 4,2%. Определить, насколько изменился при этом вес угля.

Решение. Вес влаги в первоначальном количестве угля равен $125 \cdot 0,065 = 8,125$ т. Вес сухого угля $125 - 8,125 = 116,875$ т. Вес угля, при содержании в нем 4,2% влаги, составит $\frac{116,875}{1,0 - 0,042} = 122,0$ т.

Таким образом, 125 *т* угля за счет уменьшения влажности потеряли в весе 125—122 = 3 *т*.

Пример 2. На кристаллизацию поступает 10 *т* насыщенного водного раствора хлористого калия при 100°С. Во время кристаллизации раствор охлаждается до 20°С. Определить выход кристаллов хлористого калия, если растворимость его при 100°С составляет 56,7 г, а при 20°С — 34,0 г на 100 г воды.

Решение. Обозначим вес кристаллов KCl через *G*. Начальная концентрация раствора хлористого калия

$$c_{\text{нач}} = \frac{56,7 \cdot 100}{56,7 + 100} = 36,2\%;$$

конечная концентрация его

$$c_{\text{кон}} = \frac{34,0 \cdot 100}{34,0 + 100} = 25,4\%.$$

Приход.

Вес KCl в 10 *т* начального раствора при

100°С

$$. 0,362 \cdot 10 = 3,62 \text{ т}$$

Расход.

Вес кристаллов хлористого калия *G* т

Вес маточного раствора (10—*G*) т

Вес KCl в маточном растворе при 20°С . 0,254(10—*G*) т

Отсюда имеем

$$3,62 = G + 0,254(10 - G).$$

Решая это уравнение, получим

$$G = 1,45 \text{ т}.$$

Пример 3. Аккумуляторную кислоту, содержащую 92,5% H₂SO₄, нужно разбавить водой до содержания в ней 28,5% H₂SO₄. Сколько нужно взять воды на 100 кг разбавляемой кислоты?

Решение. Обозначим количество воды *x* килограммов. Тогда количество приготовленной кислоты будет равно (100+*x*) килограммов. В 100 кг аккумуляторной, а следовательно, и (100+*x*) килограммах приготовленной кислоты содержится 92,5 кг моногидрата, которые должны составить в ней 28,5% H₂SO₄. Отсюда имеем:

$$\frac{92,5}{100 + x} = 0,285 \quad \text{или} \quad x = \frac{92,5}{0,285} - 100 = 224,5 \text{ кг}.$$

Таким образом, для получения 28,5-процентной кислоты из 92,5-процентной требуется брать на разбавление 100 кг послед-

ней 224,5 кг воды. Общее количество полученной при этом 28,5-процентной кислоты составит 324,5 кг.

Пример 4. Свежедобытый торф имел следующий состав:

Влага .	85,2%	Кокс .	5,2%
Летучие	8,8%	Зола . .	0,8%

После сушки содержание влаги в нем оказалось 10%. Подсчитать состав торфа: а) абсолютно сухого; б) после сушки.

Решение. В 100 кг свежедобытого торфа содержится $8,8 + 5,2 + 0,8 = 14,8$ кг летучих, кокса и золы. Отсюда состав абсолютно сухого торфа следующий:

$$\begin{aligned}\text{Летучие} & \dots\dots\dots \frac{8,8 \cdot 100}{14,8} = 59,5\% \\ \text{Кокс} & \dots\dots\dots \frac{5,2 \cdot 100}{14,8} = 35,1\% \\ \text{Зола} & \dots\dots\dots \frac{0,8 \cdot 100}{14,8} = 5,4\%\end{aligned}$$

В пересчете на высушенный торф с 10% влаги это составит:

$$\begin{aligned}\text{Летучие} & \dots\dots (100 - 10) \cdot 0,595 = 53,5 \text{ кг} \quad \text{или} \quad 53,5\% \\ \text{Кокс} & \dots\dots (100 - 10) \cdot 0,351 = 31,6 \text{ кг} \quad \text{»} \quad 31,6\% \\ \text{Зола} & \dots\dots (100 - 10) \cdot 0,054 = 4,9 \text{ кг} \quad \text{»} \quad 4,9\% \\ \text{Влага} & \dots\dots \quad \quad \quad 10 \text{ кг} \quad \text{»} \quad 10,0\%\end{aligned}$$

Итого... 100 кг — 100%

Пример 5. Сколько нужно взять купоросного масла концентрации 96% H_2SO_4 и серной кислоты концентрации 64% H_2SO_4 , чтобы получить 2800 кг 92,0-процентной кислоты?

Решение. Обозначим: x — вес купоросного масла и y — вес 64-процентной серной кислоты, идущей на смешение. Тогда

$$x + y = 2800 \text{ кг.} \quad (\text{а})$$

При этом, смешивая купоросное масло и 64-процентную серную кислоту, мы вводим моногидрата H_2SO_4 : с купоросным маслом $0,96 x$ кг, с серной кислотой $0,64 y$ кг, а всего $(0,96 x + 0,64 y)$ кг.

Это количество моногидрата H_2SO_4 содержится в 2800 кг вновь приготовленной кислоты, составляя 92,0% ее.

Таким образом

$$\frac{0,96 x + 0,64 y}{2800} = 0,92. \quad (\text{б})$$

Решая совместно уравнения (а) и (б), получим:

$$x = 2800 \cdot \frac{0,92 - 0,64}{0,96 - 0,64} = 2450 \text{ кг};$$

$$y = 2800 - 2450 = 350 \text{ кг}.$$

СТЕХИОМЕТРИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ

Расчеты технологических процессов, в результате которых происходит химическое изменение вещества, основаны на стехиометрических законах: законе постоянства состава и законе кратных отношений, которые выражают собой взаимное отношение атомов и молекул при их химическом взаимодействии друг с другом.

Согласно закону постоянства, любое вещество, какими бы способами его ни получали, имеет вполне определенный, постоянный состав.

Закон кратных отношений состоит в том, что при образовании какого-либо простого или сложного вещества элементы в молекулу последнего входят в количествах, равных или кратных их атомному весу. Если же отнести этот закон к объемам, вступающих в реакцию веществ, то он примет следующую формулировку: если вещества вступают в химическую реакцию в газообразном состоянии, то они при одинаковых условиях (P и t) могут соединяться только в объемах, которые относятся между собой, как целые числа.

Пример. Химический анализ природного известняка показал следующее. Из навески известняка 1,0312 г путем растворения, последующего осаждения ионов Ca щавелево-кислым аммонием и прокаливанием осадка CaC_2O_4 получено 0,5384 г CaO , а из навески 0,3220 г путем разложения кислотой получено 68,5 см^3 CO_2 (приведенных к нормальным условиям). Подсчитать содержание углекислого кальция и магния в известняке, если весь кальций в нем находится только в виде CaCO_3 , а угольная кислота — в виде карбонатов кальция и магния.

Решение. Мол. в. CaO равен 56,08, CO_2 — 44,0, CaCO_3 — 100,1 и MgCO_3 — 84,32. Мол. объем CO_2 равен 22,26 л/моль (22260 см^3 /моль). По данным анализа из 100 г природного известняка получено:

$$\frac{0,5384 \cdot 100}{1,0312 \cdot 56,08} = 0,931 \text{ мол } \text{CaO};$$

$$\frac{68,5 \cdot 100}{0,3220 \cdot 22260} = 0,956 \text{ мол } \text{CO}_2$$

Отсюда следует, что в 100 г известняка содержится 0,931 моль, или $0,931 \cdot 100,1 = 93,2$ г CaCO_3 . На это количество CaCO_3 выделяется при разложении 0,931 моль CO_2 . Остальные $(0,956 - 0,931) = 0,025$ моль CO_2 связаны в известняке в виде MgCO_3 . Следовательно, в 100 г известняка содержится $0,025 \cdot 84,32 = 2,1$ г MgCO_3 . Таким образом, природный известняк содержит: 93,2% CaCO_3 , 2,1% MgCO_3 и 4,7% пустой породы.

УРАВНЕНИЕ МАТЕРИАЛЬНОГО БАЛАНСА

Как было уже указано выше, материальный баланс любого технологического процесса или части его составляется на основании закона сохранения веса (массы) вещества;

$$\sum G_{\text{исх}} = \sum G_{\text{кон}}, \quad (16)$$

где $\sum G_{\text{исх}}$ — сумма весов (масс) исходных продуктов процесса (цикла),

$\sum G_{\text{кон}}$ — сумма весов (масс) конечных продуктов его в тех же единицах измерения.

Таким образом, если в какой-либо аппарат или технологический узел поступает G_A кг продукта A , G_B кг продукта B и т. д., а в результате переработки их получается (выходит из аппарата) G_C кг продукта C , G_D кг продукта D и т. д., а также если в конечных продуктах остается часть начальных продуктов A ($G_{A'}$ кг), B ($G_{B'}$ кг) и т. д., то при этом должно сохраниться равенство

$$G_A + G_B + \dots = G_{A'} + G_{B'} + G_C + G_D + \dots + \Delta G, \quad (16a)$$

где ΔG — производственные потери продукта.

Результаты этих подсчетов сводят обычно в таблицу материального баланса.

Типовая таблица материального баланса

Приход		Расход	
статья прихода	количество, кг	статья расхода	количество, кг
Продукт A . .	G_A	Продукт A (остаток) . .	$G_{A'}$
» B	G_B	» B »	$G_{B'}$
		C	G_C
		D	G_D
		Производственные потери	ΔG
Итого .	G	Итого . . .	G

ПРИМЕРЫ РАСЧЕТОВ

Пример 1. На упаривание поступает 9200 кг/час 56-процентного раствора аммиачной селитры NH_4NO_3 . После упаривания из выпарного аппарата выводится 5350 кг/час раствора с концентрацией 96% NH_4NO_3 . Составить материальный баланс процесса упаривания.

Решение. В выпарной аппарат поступает 9200 кг/час раствора аммиачной селитры. Расходная часть процесса упаривания будет состояться из: а) выпаренного раствора аммиачной селитры в количестве 5350 кг/час; б) вторичного пара (пара, выделяющегося из раствора) и в) производственных потерь, которые подсчитываются по разности между поступающего в аппарат раствора и количеством выпаренного раствора и вторичного пара.

Подсчитаем количество пара, удаляющегося из раствора аммиачной селитры в выпарном аппарате.

Количество растворителя (воды), поступающего на выпаривание с 56-процентным раствором селитры	$9200 \cdot (1 - 0,56) = 4048 \text{ кг/час}$
Количество растворителя (воды), уходящего из выпарного аппарата выпариваемым раствором селитры	$5350 \cdot (1 - 0,96) = 214 \quad \text{»}$
Количество растворителя (воды), удаляющегося из раствора в виде вторичного пара	$4048 - 214 = 3834 \text{ кг/час}$
Количество выпаренного раствора и вторичного пара	$5350 + 3834 = 9184 \text{ кг/час}$
Производственные потери	$9200 - 9184 = 16 \quad \text{»}$

Сведем результаты подсчетов в таблицу материального баланса.

Материальный баланс процесса упаривания аммиачной селитры

Приход		Расход	
статья прихода	количество, кг/час	статья расхода	количество, кг/час
56-процентный раствор аммиачной селитры	9200	Раствор выпаренный (концентрация 96%) . . .	5350
		Пар вторичный	3834
		Производственные потери	16
Итого . . .	9200	Итого . . .	9200

Пример 2. На кристаллизацию поступает 5000 кг 96-процентного раствора (плава) аммиачной селитры. Готовый про-

дукт (аммиачная селитра) содержит 99,8% NH_4NO_3 и 0,2% влаги. Составить материальный баланс процесса кристаллизации. Решение.

Количество безводной селитры NH_4NO_3 в первоначальном растворе $5000 \cdot 0,96 = 4800 \text{ кг}$
 Количество влаги в этом растворе $5000 - 4800 = 200 \text{ кг}$
 Количество готового продукта, полученного после кристаллизации $4800 \cdot 0,998 = 4810 \text{ кг}$
 Количество влаги в готовом продукте $4810 - 4800 = 10 \text{ кг}$
 Количество влаги, удаленной в виде паров во время кристаллизации $200 - 10 = 190 \text{ кг}$

Результаты подсчетов представим в виде таблицы материального баланса.

Материальный баланс процесса кристаллизации аммиачной селитры

Приход		Расход	
статья прихода	количество, кг	статья расхода	количество, кг
Раствор селитры (плав)	5000	Готовый продукт (селитра)	4810
В нем:		В нем:	
а) NH_4NO_3 4800 кг		а) NH_4NO_3 4800 кг	
б) влаги 200 кг		б) влаги 10 кг	
		Пары воды из раствора селитры	190
Итого . .	5000	Итого . .	5000

Пример 3. Раствор сернокислой меди CuSO_4 в процессе кристаллизации охлаждается со 100 до 20° С. Определить количество полученного при этом медного купороса $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ из 1 т начального раствора CuSO_4 , если растворимость сернокислой меди при 100° С равна 75 г, а при 20° С равна 20,7 г на 100 г воды.

Решение. Обозначим вес медного купороса, получаемого из 1 т начального раствора CuSO_4 , через G тонн. Отсюда вес маточного раствора определится $(1 - G)$ тонн. Начальная концентрация сернокислой меди

$$c_{\text{нач}} = \frac{75 \cdot 100}{75 + 100} = 42,86 \%,$$

конечная концентрация сернокислой меди

$$c_{\text{кон}} = \frac{20,7 \cdot 100}{20,7 + 100} = 17,15 \%.$$

Составим баланс приходной и расходной части процесса кристаллизации CuSO_4 :

Приход

Вес CuSO_4 в 1 т начального раствора при 100°C . . . 0,4286 т

Расход

а) Вес CuSO_4 в полученном медном купоросе (мол. вес $\text{CuSO}_4 = 159$; мол. вес $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} = 249$) . . . $\frac{159 G}{249}$ т

б) Вес CuSO_4 в маточном растворе при 20°C . . . 0,1715 (1—G) т

Таким образом,

$$0,4286 = \frac{159G}{249} + 0,1715(1 - G).$$

Отсюда $G = 0,55$ т.

Материальный баланс кристаллизации медного купороса

Приход		Расход	
статья прихода	количество, кг	статья расхода	количество, кг
Раствор CuSO_4 (при 100°C) с содержанием $\frac{75 \cdot 100}{100 + 75} = 42,86\% \text{CuSO}_4$	1000	Медный купорос $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$ Маточный раствор (при 20°C) с содержанием $\frac{20,7 \cdot 100}{100 + 20,7} = 17,15\%$ CuSO_4	550 450
Итого .	1000	Итого . . .	1000

Пример 4. Какой концентрации и в каком количестве надо взять серную кислоту (или олеум), чтобы при смешении ее с 72-процентной азотной кислотой получить 1800 кг смеси состава: 62% H_2SO_4 , 30% HNO_3 и 8% H_2O ?

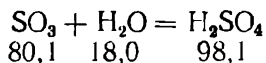
Решение. Смесь (конечный продукт) должна содержать:

Моногидрата H_2SO_4 .	$1800 \cdot 0,62 = 1116$ кг
Моногидрата HNO_3	$1800 \cdot 0,30 = 540$ кг
Воды	$1800 \cdot 0,08 = 144$ кг

Для получения в конечном продукте 540 кг моногидрата HNO_3 необходимо взять 72-процентной азотной кислоты $\frac{540}{0,72} = 750$ кг. Остальные $1800 - 750 = 1050$ кг приходятся на серную кислоту (или олеум), концентрация которой определится следующим образом.

Вместе с 750 кг 72-процентной азотной кислоты вводится $750 - 540 = 210$ кг H_2O . В кислотной смеси должно содержаться 144 кг воды. Следовательно, с азотной кислотой вводится избыток воды в количестве $210 - 144 = 66$ кг.

Таким образом, для смешения следует брать олеум (в количестве 1050 кг, см. выше), для того чтобы свободный SO_3 олеума связал эту избыточную воду.



Следовательно, на 66 кг избыточной воды потребуется

$$\frac{66 \cdot 80,1}{18,0} = 293,7 \text{ кг } \text{SO}_3.$$

Значит, в 1050 кг олеума должно содержаться 293,7 кг свободного SO_3 , что составит (крепость олеума):

$$\frac{293,7 \cdot 100}{1050} = 27,96 \, \%.$$

Пример 5. Из 1200 кг смеси кислот (I) состава: 68% H_2SO_4 , 22% HNO_3 и 10% H_2O необходимо приготовить 2000 кг смеси (II), содержащей 63% H_2SO_4 , 28% HNO_3 и 9% H_2O . Для дозировки имеются 82-процентная азотная кислота, 92-процентная серная кислота (купоросное масло) и 20-процентный олеум, который соответствует 104,5-процентной концентрации H_2SO_4 . Сколько требуется взять азотной кислоты, купоросного масла и олеума?

Решение. Смесь (II) должна содержать моногидрата HNO_3

$$2000 \cdot 0,28 = 560 \text{ кг.}$$

Со смесью кислот (I) вводится моногидрата HNO_3

$$1200 \cdot 0,22 = 264 \text{ кг.}$$

Следовательно, $560 - 264 = 296$ кг моногидрата HNO_3 необходимо ввести, пользуясь имеющейся в нашем распоряжении 82-процентной азотной кислотой. Отсюда количество последней составляет $\frac{296}{0,82} = 361$ кг.

Остальные $2000 - (1200 + 361) = 439$ кг исходного продукта должны быть компенсированы серной кислотой или олеумом, крепость которых определится следующим образом.

Смесь (I) содержит $1200 \cdot 0,1 = 120$ кг воды. Кроме того, вводится ее с азотной кислотой $361 \cdot 0,18 = 65$ кг. Следовательно, добавляя к 1200 кг смеси (I) 361 кг 82-процентной азотной

кислоты, получаем 1561 кг новой смеси, содержащей $120 + 65 = 185$ кг воды.

В заданной смеси кислот (II) должно содержаться воды $2000 \cdot 0,9 = 180$ кг. Таким образом, с азотной кислотой введен избыток воды в количестве 5 кг. Значит, недостающие 439 кг исходного продукта (см. выше) для приготовления 2000 кг смеси (II) следует компенсировать олеумом, свободный SO_3 которого должен связать этот избыток воды. Крепость олеума определяется так. На 5 кг избыточной воды требуется SO_3 для образования H_2SO_4 .

$$\frac{80,1 \cdot 5}{18,0} = 22,25 \text{ кг.}$$

Это количество SO_3 вводят с 439 кг олеума. Отсюда в последнем должно содержаться свободного SO_3

$$\frac{22,25 \cdot 100}{439} = 5,07 \text{ \%}.$$

Олеум такой крепости соответствует $0,225 \cdot 5,07 + 100 = 101,14$ -процентной концентрации H_2SO_4 *.

По условиям задачи в нашем распоряжении имеется 20-процентный олеум и 92-процентная серная кислота. Подсчитаем,

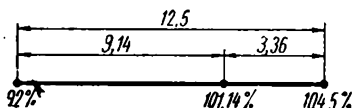


Рис. 4. Правило прямой (к примеру 5)

сколько требуется взять последних для приготовления 5,07-процентного олеума.

Рассчитывая по правилу прямой (рис. 4), получаем, что на 439 кг 5,07-процентного олеума нужно брать 20-процентного олеума

$$\frac{9,14 \cdot 439}{12,5} = 321 \text{ кг}$$

$$439 - 321 = 118 \text{ кг.}$$

и 92-процентной серной кислоты

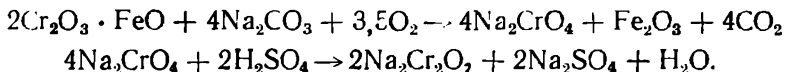
Таким образом, для приготовления 2000 кг смеси (II) указанного выше состава следует взять:

Смеси (I)	1200 кг
82-процентной азотной кислоты	361 кг
20-процентного олеума	321 кг
92-процентной серной кислоты	118 кг

* Для подсчета крепости олеума в процентах H_2SO_4 в зависимости от содержания в нем свободного SO_3 (x%) служит формула $\frac{98,1}{80,1}x + (100 - x) = (0,225x + 100) \text{ \% } \text{H}_2\text{SO}_4$.

Пример 6. Сколько можно получить (теоретически) бихромата натрия $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ из 1 т хромистого железняка, содержащего 70% $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$. Мол. вес $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$ 223,8, $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ — 262.

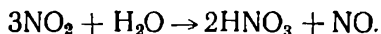
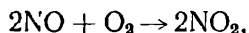
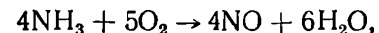
Решение. Процесс получения $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ из хромистого железняка схематически можно передать уравнениями



Отсюда следует, что 1 кг-моль (223,8 кг) $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$ дает в результате реакции 1 кг-моль (262 кг) бихромата натрия — $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Если в руде содержится 70% хромистого железняка, то для получения тех же 262 кг $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ потребуется руды $223,8 \cdot 0,70 = 320$ кг. Следовательно, из 1 т хромистого железняка, содержащего 70% $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$, можно теоретически получить $\frac{262}{320} = 0,82$ т $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Пример 7. Сколько потребуется аммиака для получения 1 т азотной кислоты, если производственные потери азота составляют 6%?

Решение. Получение азотной кислоты из аммиака идет в несколько стадий: сначала аммиак окисляется в окись азота, затем в двуокись азота, которая многократным поглощением водой или слабой азотной кислотой превращается в HNO_3 . Схематически это можно представить следующими реакциями:



Если этот расчет вести последовательно по отдельным реакциям, то он окажется довольно сложным. Для решения же поставленного в нашем примере вопроса сделаем следующий простой подсчет.

Из химических формул аммиака NH_3 и азотной кислоты HNO_3 видно, что молекула каждого из этих веществ содержит по 1 атому азота. Следовательно, из 1 кг-моль (17,0 кг) NH_3 теоретически можно получить 1 кг-моль (63,0 кг) HNO_3 . Отсюда следует, что на 1 т HNO_3 при потерях в процессе производства, составляющих 6% азота, потребуется аммиака

$$0,94 \cdot \frac{17,0}{63,0} = 0,245 \text{ т}.$$

Пример 8. Анализ нефелино-апатитовой руды показал, что она содержит 20,6% P_2O_5 и 8% Al_2O_3 . Подсчитать отдельно

содержание в руде апатита и нефелина, если принять химическую формулу

первого $[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2]_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 2\text{CaF}_2$,

второго $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$

и если весь P_2O_5 в руде связан в виде апатита, а Al_2O_3 в виде нефелина.

Решение. Молекулярные веса:

Апатита $[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2]_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 2\text{CaF}_2 \dots 1198,0$

Нефелина $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \dots 498,3$

Окиси алюминия $\text{Al}_2\text{O}_3 \dots \dots \dots 101,9$

Пятиокиси фосфора $\text{P}_2\text{O}_5 \dots \dots \dots 142,1$

Химическая формула апатита показывает, что в состав его молекулы входит 6 атомов Р, которые соответствуют трем молекулам P_2O_5 . Следовательно 20,6% P_2O_5 в составе руды будут соответствовать содержанию апатита в количестве

$$\frac{20,6 \cdot 1198,0}{142,1 \cdot 3} = 57,9\%.$$

Делая аналогичный подсчет содержания нефелина в руде по количеству в ней Al_2O_3

$$\frac{8,0 \cdot 498,3}{101,9} = 39,1\%.$$

Таким образом, в апатито-нефелиновой руде содержится 57,9% апатита, 39,1% нефелина и 3,0% пустой породы.

Пример 9. Негашенная известь содержит 94% CaO , 1,2% CO_2 и 4,8% примесей. Получается она обжигом известняка, содержащего 89% CaCO_3 . Определить расходный коэффициент известняка на 1 т извести указанного состава и степень обжига известняка.

Примечание. CO_2 в негашенной извести получается из-за наличия в ней карбонатов (CaCO_3), количество которых определяет степень обжига известняка.

Решение. Мол. вес CaO 56,1, CO_2 44,0 и CaCO_3 100,1. Для получения 94% CaO , содержащихся в 1 т негашенной извести, требуется CaCO_3 :

$$\frac{100,1}{56,1} \cdot 0,94 = 1,677 \text{ т.}$$

Кроме того, CaCO_3 содержится в негашенной извести в виде неполного обжига (недопада) в количестве

$$\frac{100,1}{44,0} \cdot 0,012 = 0,027 \text{ т.}$$

Таким образом, на 1 *m* негашеной извести расходуется CaCO_3 $1,677 + 0,027 = 1,704$ *m*, что составит

$$\frac{1,704}{0,89} = 1,91m \text{ известняка (содержащего 89\% CaCO}_3\text{)}.$$

Степень обжига известняка:

$$\frac{1,677 \cdot 100}{1,704} = 98,4\%.$$

Пример 10. Определить состав полуводяного газа, если в генератор поступает паро-воздушная смесь в отношении 1:3, т. е. на 1 объем водяного пара 3 объема воздуха. Определить выход газа на 100 кг углерода.

Примечание. Состав воздуха (по объему): 21% O_2 и 79% N_2

Решение. В 100 м^3 паро-воздушной смеси при соотношении в ней водяного пара и воздуха 1:3 содержится:

$$\text{H}_2\text{O (пар)} \dots\dots\dots \frac{100 \cdot 1}{4} = 25 \text{ м}^3$$

$$\text{O}_2 \dots\dots\dots 0,21 \cdot \frac{100 \cdot 3}{4} = 15,75 \text{ м}^3$$

$$\text{N}_2 \dots\dots\dots 0,79 \cdot \frac{100 \cdot 3}{4} = 59,25 \text{ м}^3$$

При газификации протекают реакции (теоретически):



Таким образом, из 1 объема H_2O получается 1 объем H_2 и 1 объем CO , а из 1 объема O_2 образуется 2 объема CO . Следовательно, на каждые 100 м^3 паро-воздушной смеси, при содержании в ней 25 м^3 H_2O и 15,75 м^3 O_2 , получается 25 м^3 H_2 , 25 м^3 CO (за счет H_2O) и $15,75 \cdot 2 = 31,5$ м^3 CO (за счет O_2); останутся непрореагировавшими 59,25 м^3 азота. Всего из 100 м^3 паро-воздушной смеси образуется $(25 + 25 + 31,5 + 59,25) = 140,75$ м^3 газа; теоретический его состав:

$$\text{H}_2 \dots\dots\dots \frac{25 \cdot 100}{140,75} = 17, \%$$

$$\text{CO} \dots\dots\dots \frac{(25 + 31,5) \cdot 100}{140,75} = 40,1\%$$

$$\text{N}_2 \dots\dots\dots \frac{59,25 \cdot 100}{140,75} = 42,1$$

ЗАДАЧИ

1. Железная руда при сушке на воздухе потеряла 5% своего веса. При анализе воздушно-сухой руды найдено в ней 3% влаги, 61,5% Fe и 9% «пустой породы». Подсчитать начальный состав руды (перед сушкой), считая, что все железо в ней находится в виде Fe_2O_3 .

Ответ. 7,9% влаги, 83,6% Fe_2O_3 и 8,6% «пустой породы».

2. Рассол, содержащий 21,5% KCl и 16,9% NaCl, подвергают кристаллизации. Состав маточного раствора, выходящего из кристаллизатора: 12,5% KCl и 18,5% NaCl. Подсчитать: а) количество маточного раствора, получаемого из 1 т первоначального рассола; б) количество выкристаллизовавшегося KCl (в процентах).

Ответ. а) 913,5 кг; б) 47,0%.

3. Сухой конвертированный газ (азото-водородная смесь) состава: 28% CO_2 , 3,0% CO, 51,4% H_2 , 16,8% N_2 , 0,5% ($\text{O}_2 + \text{CH}_4$) и 0,3% H_2S подвергается полной очистке от CO_2 , CO и H_2S . Подсчитать: а) состав газа после очистки; б) сколько можно получить элементарной серы из 1000 м³ сухого газа, если очистку его от H_2S вести с утилизацией серы.

Ответ. а) 74,8% H_2 , 24,5% N_2 и 0,7% ($\text{O}_2 + \text{CH}_4$); б) 2,8 кг серы.

4. Требуется приготовить 38,0 т 80,0-процентной серной кислоты из кислот, содержащих 74,0% H_2SO_4 и 95,0% H_2SO_4 . Подсчитать необходимое количество исходных кислот.

Ответ. 27,14 т 74-процентной и 10,96 т 95-процентной кислоты.

5. Смешано: а) 12,25 т смеси кислот состава: 66,0% H_2SO_4 и 34,0 HNO_3 ; б) 5,63 т олеума, содержащего 104,0% H_2SO_4 ; в) 2,24 т купоросного масла концентрации 94,0% H_2SO_4 . Определить состав полученной смеси (конечного продукта).

Ответ: 80,5% H_2SO_4 и 20,6% HNO_3 .

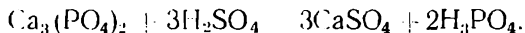
6. Требуется приготовить смесь кислот состава: 68,5% H_2SO_4 и 23,5% HNO_3 . В качестве исходных продуктов служат: а) смесь состава: 52,7% H_2SO_4 и 38,2% HNO_3 ; б) купоросное масло с содержанием 94,0% H_2SO_4 ; в) отработанная кислота, содержащая 74,0% H_2SO_4 . Сколько требуется взять каждого из исходных продуктов для приготовления 10 т конечной смеси?

Ответ. 6,15 т смеси, 3,81 т купоросного масла и 0,04 т отработанной кислоты.

7. Отработанную кислоту состава: 56,5% H_2SO_4 и 25,2% HNO_3 требуется укрепить до содержания в ней 68,5% H_2SO_4 и 27,5% HNO_3 . Для укрепления служат: азотная кислота концентрации 93% HNO_3 и олеум с содержанием 105,0% H_2SO_4 . Сколько следует взять исходных продуктов для приготовления 1 т смеси?

Ответ. 260,2 кг отработанной кислоты, 225,2 кг азотной кислоты и 514,6 кг олеума.

8. Вычислить теоретический выход фосфорной кислоты при обработке фосфата кальция серной кислотой; определить также расход фосфата кальция:



Ответ. 0,67 кг фосфорной кислоты и 1,05 кг фосфата кальция на 1 кг серной кислоты (считая на моногидрат).

9. Рассол в количестве 9,5 т упаривают от начальной концентрации растворенного в нем вещества, равной 20%, до конечной концентрации — 65%. Составить материальный баланс процесса упаривания, с учетом производственных потерь 0,2%.

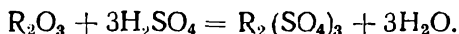
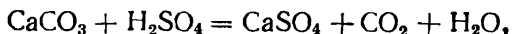
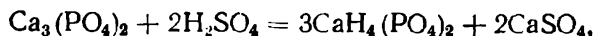
Ответ. Приход: рассол неупаренный — 9500 кг; расход — рассол упаренный до концентрации 65% — 2917 кг, выпарено растворителя 6564 кг, потери 19 кг.

10. Химический состав оконного (силикатного) стекла выражают формулой: $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$; составные части стекла образуются из следующих

продуктов: Na_2O — из соды, CaO — из известняка, SiO_2 — из песка. Подсчитать теоретические расходные коэффициенты по сырью при производстве стекла, если сода содержит 93,8% Na_2CO_3 , известняк — 90,5% CaCO_3 и песок 99,0% SiO_2 .

Ответ. 0,224 соды, 0,230 известняка и 0,761 песка.

11. Суперфосфат получается разложением фосфоритов серной кислотой. При этом протекают следующие реакции с основными составными частями фосфорита:



Подсчитать расход серной кислоты для этого процесса, если суперфосфат имеет в своем составе 25,5% P_2O_5 , 4,1% CO_2 и 5,9% R_2O_3 .

Ответ. 591 кг моногидрата серной кислоты на 1 т фосфорита.

12. Выход фосфора из фосфата кальция $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ составляет 91% от теоретического. Подсчитать расход фосфорита, содержащего 25% P_2O_5 на 1,0 кг фосфора.

Ответ. 10,1 кг.

13. Суперфосфат $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ получают разложением фосфорита $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ серной кислотой. Действуя на суперфосфат аммиаком, получают аммонизированный суперфосфат $\text{CaHPO}_4 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$; смешение суперфосфата с сульфатом аммония дает аммиачный суперфосфат $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. Подсчитать: а) сколько теоретически можно получить аммиачного или аммонизированного суперфосфата из 1 т 60-процентного фосфорита; б) сколько для этого требуется 25-процентной аммиачной воды и сульфата аммония? Потери не учитывать.

Ответ. а) 582 кг аммиачного суперфосфата или 486 кг аммонизированного суперфосфата; б) 157 кг аммиачной воды и 212 кг сульфата аммония.

14. Подсчитать, какова должна быть производительность аммиачного завода ($3\text{H}_2 + \text{N}_2 = 2\text{NH}_3$), если водородный цех при нем имеет 15 генераторов производительностью каждый 350 м³ водорода в 1 час, если чистота водорода 98% и производственные потери H_2 составляют 2%.

Ответ. 34,4 т NH_3 в сутки.

15. Производительность аммиачного завода 34 т NH_3 в сутки. Какой минимальной емкости должны быть газгольдеры для H_2 и N_2 для того, чтобы последних было не менее двухчасового запаса?

Ответ: 1867 м³ N_2 и 5600 м³ H_2 .

16. Цианамид кальция получают азотированием карбида кальция: $\text{CaC}_2 + 2\text{N}_2 = \text{CaCN}_2 + \text{C}$. Карбид кальция в свою очередь получают при взаимодействии углерода (угля) и извести при высокой температуре ($\text{CaO} + 3\text{C} = \text{CaC}_2 + \text{CO}$). Известь — обжигом известняка ($\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$) и азот путем физического разделения воздуха на N_2 и O_2 . Определить производительность цианамидного завода и расходные коэффициенты по сырью, если а) при азотировании CaC_2 расходуется 1600 м³ азота и коэффициент его использования равен 0,75, б) содержание CaC_2 в готовом продукте равно 65% и в) известняк, идущий в переработку на известь в известковообжигательных печах, содержит 85% CaCO_3 .

Ответ. 156 т цианамидов кальция в сутки.

17. Подсчитать расход: а) аммиака и б) воздуха на 1 т моногидрата HNO_3 , если степень окисления NH_3 и NO равна 0,96, а степень абсорбции 0,98. При подсчете учитывать расход воздуха только для реакций окисления NH_3 и NO .

Ответ. а) 289 кг NH_3 ; б) 4550 м³ воздуха (при 0° С и 760 мм рт. ст.).

18. Подсчитать расход аммиака, воздуха и воды на 1 т 50-процентной азотной кислоты при степени окисления, равной 0,95, и степени абсорбции, равной 0,96. При подсчете расход воды и воздуха учитывать только на реакцию образования HNO_3 .

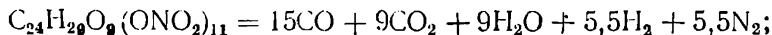
Ответ. 296 кг аммиака; 100 кг воздуха; 387 кг воды.

19. Сколько можно получить концентрированной (20-процентной) аммиачной воды из 1 т угля при его коксовании, если содержание азота в угле 1,0%, причем в NH_3 он переходит в количестве 20%?

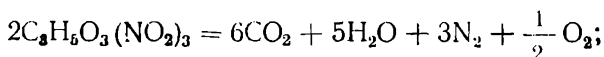
Ответ. 12,1 кг аммиачной воды.

20. Подсчитать объем газа (приведенного к нормальным условиям), который получается при взрыве 1 кг следующих взрывчатых веществ:

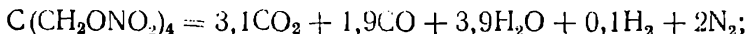
а) пироксилина



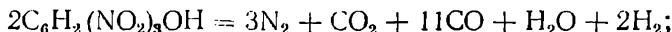
б) нитроглицерина



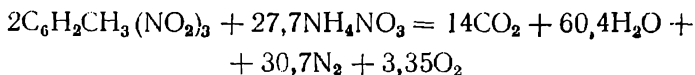
в) тетранитропентаэритрита (тэна)



г) пикриновой кислоты



д) аммонита состава: 17% тротила и 83% аммиачной селитры



Ответ (считая воду парообразной): а) 862 л; б) 714 л; в) 779 л; г) 781 л; д) 874 л.

21. Сколько требуется карбида кальция для получения 100 л сухого ацетилена (при нормальных условиях), если коэффициент использования CaC_2 равен 0,91 ($\text{CaC}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{C}_2\text{H}_2$)?

Ответ. 0,311 кг.

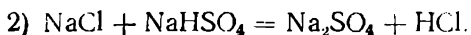
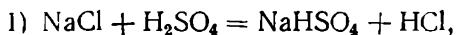
22. Газ состава (по весу): 27,3% CO , 5,4% CO_2 , 0,6% O_2 и 66,7% N_2 сжигают с воздухом ($2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$). При этом последнего берется такое количество, чтобы был 20-процентный избыток кислорода по отношению к сгораемому компоненту в газе (CO). Подсчитать: а) состав продуктов сгорания; б) вес их, получаемый и 100 кг сжигаемого газа, если CO сгорает на 98%.

Ответ. а) 18,8% CO_2 , 1,8% O_2 , 0,3% CO и 79,0% N_2 (по объему); б) 178,2 кг.

23. Известняк, кроме карбоната кальция, содержит карбонат магния и нерастворимый остаток. После обработки известняка 12-процентной (по весу) серной кислотой остаток от реакции подвергся анализу. Анализ показал, что в остатке содержится (по весу): 8,56% CaSO_4 , 5,23% MgSO_4 , 1,05% H_2SO_4 , 0,12% CO_2 , 0,53% нерастворимого остатка и 84,51% H_2O . Подсчитать: а) состав взятого известняка; б) избыток взятой для реакции серной кислоты; в) состав выделяющихся при реакции газов.

Ответ. а) 60,1% CaCO_3 , 34,9% MgCO_3 и 5% остатка; б) 10,5%; в) 95,8% H_2O и 4,2% CO_2 .

24. Промышленное получение HCl и сульфата натрия протекает в 2 стадии по следующим уравнениям:



Первая из этих стадий осуществляется сравнительно легко, вторая протекает при сильном нагревании. Серную кислоту для этого процесса берут в небольшом избытке по отношению к количеству ее, необходимому для перевода всего NaCl в среднюю соль (Na_2SO_4). Концентрация применяемой для процесса серной кислоты равна 75%; сульфат, получаемый в результате этого процесса, имеет следующий состав: 91,48% Na_2SO_4 , 4,70% NaHSO_4 , 1,98% NaCl, 1,35% H_2O и 0,40% HCl. Хлористый водород вместе с водяными парами, получающимися в результате испарения H_2O из подной серной кислоты, идет после сжигания в абсорбционную установку. Подсчитать: а) полноту реакции (степень превращения NaCl в Na_2SO_4); б) количество полученного сульфата из 1 т загружаемой соли, считая, что она содержит 100% NaCl; в) состав полученного газа; г) количество полученного газа; д) расход серной кислоты.

Отв. а) 94,4%; б) 1,26 т; в) 69,6% HCl и 30,4% H_2O (по весу); г) 691 кг на 1 т сульфата, или 866 кг на 1 т загружаемой соли; д) 895 кг на 1 т сульфата.

ГАЗОВЫЕ ЗАКОНЫ

В практике технологических расчетов химических производств широко пользуются газовыми законами, которые выражают взаимную связь трех параметров (давление, объем, температура), характеризующих физическое состояние газа.

Если частицы газа отдалены друг от друга на такое расстояние, что силами взаимодействия между ними и частью объема, который они занимают, можно пренебречь, то такое состояние газа называется *идеальным*. Такому состоянию при нормальных условиях соответствуют все одноатомные газы (гелий, аргон, пары металлов и т. д.), при сравнительно высоких температурах ($100\text{--}200^\circ\text{C}$) — двухатомные газы (H_2 , O_2 , N_2 и т. д.), и при некотором разрежении или достаточно высокой температуре (порядка $300\text{--}400^\circ$ и выше) — трехатомные и четырехатомные газы (CO_2 , NH_3 , CH_4 и т. д.).

В практике идеальными называются такие газы, которые подчиняются уравнению Менделеева — Клапейрона (см. ниже) в пределах допустимых ошибок измерения.

Газы, которые отклоняются от идеального состояния, носят название *реальных газов*. Чем больше плотность и давление газа, тем больше взаимодействие между частицами, а следовательно, тем больше газ отклоняется от идеального состояния.

Рассматриваемым ниже законам Бойля, Гей-Люссака, Менделеева — Клапейрона и Дальтона строго подчиняются только идеальные газы. Однако в технических расчетах этими законами достаточно точно, без особо грубых ошибок, можно пользоваться для любых газов до пределов их критических констант*.

ЗАКОН БОЙЛЯ

При постоянной температуре объем (V) данного количества газа обратно пропорционален давлению (P):

$$PV = \text{const}, \quad (17)$$

или, что то же

$$P_1 V_1 = P_2 V_2; \quad \frac{P_1}{P_2} = \frac{V_2}{V_1}, \quad (18)$$

где V_1 — объем данного количества газа при давлении P_1 ,
 V_2 — объем того же количества газа при давлении P_2 .

Так, например, если газ при давлении 3 *ата* (P_1) занимает объем, равный 50 м^3 (V_1), то при 10 *ата* (P_2) и той же температуре он займет объем (V_2), равный

$$V_2 = \frac{P_1 V_1}{P_2} = \frac{3 \cdot 50}{10} = 15 \text{ м}^3.$$

ЗАКОН ГЕЙ-ЛЮССАКА

Закон Гей-Люссака выражает зависимость между объемом и температурой идеального газа при постоянном давлении, а также между температурой и давлением этого газа при постоянном объеме.

Если давление газа остается постоянным, то при повышении температуры на 1°С объем его увеличивается приблизительно на $1/273$ (0,00367) ** часть того объема (V_0), который то же количество газа занимает при 0°С .

Отсюда следует, что если $V_0 \text{ м}^3$ (или литров, см^3) газа нагреть от 0° до $t^\circ \text{С}$, то объем его (V) при этой температуре определится:

$$V = V_0 + \frac{V_0 t}{273} = V_0 \left(1 + \frac{t}{273} \right) = V_0 (1 + 0,00367 t), \quad (19)$$

* Сравнительные вычисления параметров физического состояния газов по законам идеального и реального их состояний см. стр. 55.

** Реальные газы при больших давлениях отклоняются от этого закона. Но для технических расчетов коэффициент расширения 0,00367 без заметной ошибки можно принимать постоянным для любого газа.

откуда

$$V = V_0 \left(\frac{(273 + t)}{273} \right) = V_0 \frac{T}{273} . \quad (19a)$$

Из уравнения (19a) нетрудно вывести заключение, что объемы, занимаемые данной массой газа, при постоянном давлении относятся как их абсолютные температуры:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2} . \quad (20)$$

В случае постоянства объема газа закон Гей-Люссака принимает следующую формулировку: давления данной массы газа при постоянном объеме пропорциональны абсолютной температуре этого газа, т. е.

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{T_1}{T_2} . \quad (21)$$

Из законов Бойля и Гей-Люссака получаем очень часто применяющуюся в технических расчетах формулу для приведения объема газа к нормальным условиям (0°C и 760 мм рт. ст.):

$$V_0 = \frac{VB}{760(1 + 0,00367t)} \quad (22)$$

или

$$V_0 = \frac{273 \cdot V \cdot B}{760 \cdot T} , \quad (22a)$$

где B — давление газа в мм рт. ст.

Если давление (P) выражено в атмосферах (ата), то

$$V_0 = \frac{VP}{1 + 0,00367 \cdot t} = \frac{273 \cdot PV}{T} . \quad (22б)$$

Для влажных газов в формуле 22 учитывают также давление водяного пара (b):

$$V_0 = \frac{(B - b)}{760(1 + 0,00367t)} = \frac{273 \cdot V(B - b)}{760 \cdot T} . \quad (22в)$$

Примечание. Значения b для различных температур даны в табл. 4 (см. приложение 1), а также на рис. 5 в виде шкалы:

В целях большего удобства для приведения объема газа к нормальным условиям нами приводится номограмма 1 (см. приложение 1), применение которой ясно из следующих примеров.

Пример 1. Имеется 10 м^3 газа при давлении 2 ата и температуре 27° С ($T = 300^\circ \text{ К}$). По уравнению (226) объем его при нормальных условиях равен

$$V_0 = \frac{273 \cdot 10}{300} = 18,2 \text{ м}^3.$$

При определении значения V_0 по номограмме 1 поступаем следующим образом. На шкале V находим значение 10 ($V = 10 \text{ м}^3$), а на шкале t — значение 27 ($t = 27^\circ \text{ С}$) и соединяем эти точки прямой линией. Затем через точку пересечения этой прямой со шкалой x (точка x_1) и точку 2 на шкале P ($P = 2 \text{ ата}$) проводим прямую. При этом на шкале V_0 отложится деление $18,2$. Следовательно, объем газа при нормальных условиях равен $18,2 \text{ м}^3$.

При давлении 5 ата и температуре 127° С ($T = 400^\circ \text{ К}$) объем того же количества газа равен (из уравнения 226):

$$V = \frac{V_0 T}{273 \cdot P} = \frac{18,2 \cdot 400}{273 \cdot 5} = 5,33 \text{ м}^3.$$

То же значение $V = 5,3 \text{ м}^3$ можно найти по номограмме 1 (точка c); для этого нужно проводить прямые не от шкалы V к V_0 , а наоборот (линии $b x_2$ и $a c$).

Пример 2. При давлении 785 мм рт. ст. и температуре 40° С ($T = 313^\circ \text{ К}$) влажный газ занимает объем 10 л . При нормальных условиях (760 мм рт. ст. и 0° С) объем газа (влажного) равен

$$V_0 = \frac{10 \cdot 785 \cdot 273}{760 \cdot 313} = 9,1 \text{ л}.$$

То же значение V_0 находим, пользуясь номограммой 1. Для этого соединяем прямой точки 10 на шкале V и 40 на шкале $t^\circ \text{ С}$; затем точку 785 на шкале V и точку x_3 на шкале x (линия $e x_3$).

Объем того же количества газа в сухом состоянии:

$$V_0 = \frac{10 (785 - 54,9) \cdot 273}{313 \cdot 760} = 8,4 \text{ л},$$

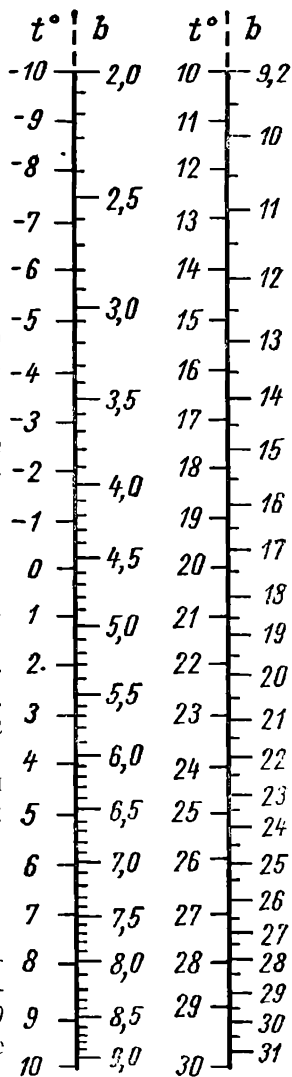


Рис. 5. Шкала давления (в мм рт. ст.) насыщенного водяного пара при различных температурах ($t^\circ \text{ С}$)

где 54,9 — давление (в *мм рт. ст.*) водяных паров в газе при температуре 40°С, найденная по табл. 4. То же значение $V_0 = 8,4$ л найдем, пользуясь номограммой, если соединим с точкой x_3 (шкала x) значение B , равное не 785, а $785 - 54,9 = 730,1$.

Примечание. На шкале V (номограмма 1) нанесены деления от 1 до 20. Если в задании V будет больше 20 (например, 45 м³), то на этой шкале надо брать деление в 10 раз меньше заданного (т. е. вместо 45 брать 4,5) и находить значение V_0 , как указано выше. Затем найденное значение V_0 надо увеличить в 10 раз, что и будет соответствовать заданному V . При значениях же $V < 1$ необходимо поступать наоборот, т. е. V увеличить в 10 раз, а найденное V_0 уменьшить в 10 раз.

ЗАКОН АВОГАДРО

В одинаковых объемах любого идеального газа при одинаковых температуре и давлении содержится одно и то же количество молекул. При этом установлено, что при 0°С и 760 *мм рт. ст.* 1 *моль* любого вещества в газообразном состоянии занимает объем, равный 22,4 л, или, что то же, 1 *мг-моль* — 22,4 м³ (округленно) и содержит $6,023 \cdot 10^{23}$ молекул. Эти величины носят название: 22,4 — молекулярный объем, $6,023 \cdot 10^{23}$ — число Авогадро. Отсюда вытекает, что, зная молекулярный вес (M) газа, можно вычислить плотность его (ρ_0) выраженной в г/л при 0° и 760 *мм рт. ст.*

$$\rho_0 = \frac{M}{22,4} \text{ г/л.} \quad (23)$$

Так, например, плотность окиси углерода СО (мол. вес 28,0) по уравнению (23) определится:

$$\rho_0^{\text{CO}} = \frac{28,0}{22,4} = 1,250 \text{ г/л.}$$

Примечание. Так как молекулярный объем некоторых газов отклоняется от величины 22,4, то этот подсчет не является совершенно точным. Для технических же расчетов им вполне можно пользоваться. Более точные значения молекулярного объема газов приведены в табл. 5

Для удобства вычислений плотности газов на основании их молекулярного веса приводим график (рис. 6), на одной шкале которого даются значения молекулярного веса (M) газа, а на другой (против этой цифры) — плотность его ρ_0 г/л при 0°С и 760 *мм рт. ст.*

УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ИДЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ

Математическое обобщение законов Бойля и Гей-Люссака приводит к уравнению, связывающему объем газа с его температурой и давлением * (уравнение Менделеева — Клапейрона) и

характеризующему, таким образом, полное состояние газа:

$$PV = RT \quad (24)$$

для 1 г-моль газа или

$$PV = nRT \quad (24a)$$

для n г-моль его.

Если количество газа выражать в граммах, то уравнение (24a) примет следующий вид:

$$PV = \frac{GRT}{M} \quad (25)$$

откуда

$$G = \frac{MPV}{RT} = \frac{22,4\rho_0 P}{T} \quad (25a)$$

или

$$M = G \frac{RT}{PV} \quad (25b)$$

Здесь

G — количество газа в г;

M — молекулярный вес газа;

R — универсальная газовая постоянная величина для всех газов одинаковая;

ρ_0 — плотность газа при нормальных условиях, выраженная в г/л (табл. 5).

Числовое значение R зависит от того, в каких единицах выражены давление и объем газа. Так, например, если давление P выражено в абсолютных атмосферах, а объем V — в куб. метрах, то R определится следующим образом: 1 г-моль любого газа при 0°C ($T = 273^\circ \text{K}$) и 760 мм рт. ст. ($P = 1 \text{ ата}$) занимает объем, равный 22,4 л. Подставляя эти величины в уравнение (24 а), получим:

$$PV = nRT$$

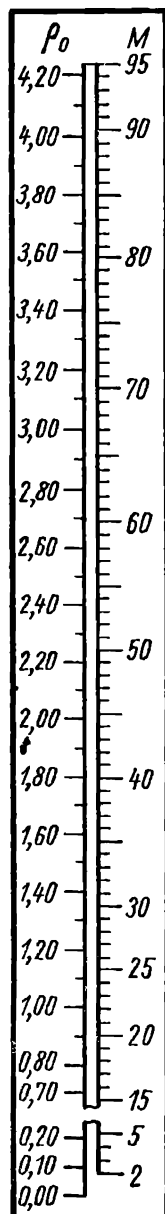


Рис. 6. График для подсчета плотности газов (ρ г/л при 0°C и 760 мм рт. ст.) в зависимости от их молекулярного веса (M)

или

$$R = \frac{1 \text{ ат} \cdot 22,4 \text{ л}}{1 \text{ моль} \cdot 273 \text{ град}} = 0,0821 \text{ л-ат/моль-град}^*$$

В абсолютной системе мер (СГС) значение R определится (1 ат = $1,01325 \cdot 10^6$ дн/см², $V_0 = 22400$ см³, $n = 1$ моль и 1 дн. см = 1 эрг):

$$R = \frac{1,01325 \cdot 10^6 \text{ дн/см}^2 \cdot 22400 \text{ см}^3}{1 \text{ моль} \cdot 273 \text{ град}} = 83,14 \cdot 10^6 \text{ эрг/моль-град}$$

В стандартной системе (МКС), т. е. когда давление газа выражено в н/м², а молекулярный объем — в м³, значение R равно (1 ат = $1,01325 \cdot 10^5$ н/м², $V_0 = 0,0224$ м³, $n = 1$ моль и 1 н. м. = 1 дж).

$$R = \frac{1,01325 \cdot 10^5 \text{ н/м}^2 \cdot 0,0224 \text{ м}^3}{1 \text{ моль} \cdot 273 \text{ град}} = 8,314 \text{ дж/моль-град}$$

(или вт-сек/моль-град).

В технической системе (МКГСС) R определится (1 ат = 10332 кг/м², $V_0 = 0,0224$ м³, $n = 1$ моль):

$$R = \frac{10332 \text{ кг/м}^2 \cdot 0,0224 \text{ м}^3}{1 \text{ моль} \cdot 273 \text{ град}} = 0,848 \text{ кгм/моль-град}.$$

Наконец, в тепловых единицах R примет следующее значение (1 кал эквивалента 0,427 кгм):

$$R = \frac{0,848}{0,427} = 1,985 \text{ кал/моль-град}^{**}.$$

Значения R в различных единицах измерения приведены в табл. 3. Пользуясь уравнением (25а), нетрудно вывести формулу для подсчета плотности газа (ρ) для любых давлений и температур:

$$\rho = \frac{273 \rho_0 \cdot P}{T} = \frac{12,2 \cdot MP}{T} \dots \quad (26)$$

где ρ_0 — плотность газа при нормальных условиях, которая берется из таблиц (см. табл. 8) или подсчитывается по уравнению (23).

Если тот или иной газ находится в состоянии термической диссоциации, то в уравнение Менделеева — Клапейрона должна быть введена поправка i , равная

$$\frac{n'}{n} = [1 + \alpha(m - 1)], \quad (27)$$

* При технических расчетах значение R обычно принимают равным 0,082 л-атм/г-моль-град

** При расчетах обычно принимают $R = 2,0$ кал/г-моль-град.

где n и n' — общее число молей газа до (n) и после (n') диссоциации;

α — степень диссоциации газа,

m — число частиц, на которое распадается 1 молекула исходного газа.

С учетом указанной поправки уравнение Менделеева — Клапейрона для диссоциированных газов принимает следующий вид (для n молей газа):

$$PV = inRT = [1 + \alpha(m - 1)]nRT. \quad (28)$$

Таким образом, пользуясь уравнением (28), можно подсчитать степень диссоциации газа.

Пример 1. Сколько содержится по весу азота в 50 м^3 его при давлении 5 ата и температуре 127° С ($T = 400^\circ \text{ К}$).

Решение. Пользуясь уравнением (25 а), получим:

$$G = \frac{28 \cdot 5 \cdot 50}{0,0821 \cdot 400} = 213,1 \text{ кг*}.$$

Пример 2. Какой объем займут 560 г азота при давлении 784 мм рт. ст. и температуре минус 43° С .

Решение. Подставляя в уравнение (25) заданные величины: $B = 784 \text{ мм рт. ст.}$, или $\frac{784}{760} = 1,032 \text{ ата}$, $G = 560 \text{ г}$, $T = 273 -$

$43 = 230^\circ \text{ К}$, $M = 28$ и $R = 0,0821 \text{ л-ат/моль град}$, получим

$$V = \frac{560 \cdot 0,0821 \cdot 230}{28 \cdot 1,032} = 366 \text{ л}.$$

Пример 3. $0,756 \text{ г}$ H_2O при 2500° С и нормальном давлении ($P = 1 \text{ ата}$), частично диссоциируя, занимает объем $9,76 \text{ л}$. Вычислить степень диссоциации H_2O при указанной температуре.

Решение. Один моль водяных паров образует $1,5$ молей продуктов диссоциации ($\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2 + 0,5 \text{ O}_2$). Следовательно, величина m в уравнении (28) равна $1,5$.

Исходя из условий задачи определяем n :

$$n = \frac{0,756}{18,0} = 0,042 \text{ моль } \text{H}_2\text{O}.$$

Подставляя в уравнение (28): $m = 1,5$, $n = 0,042 \text{ мол.}$, $p = 1 \text{ ата}$, $V = 9,76 \text{ л}$, $R = 0,0821 \text{ л-ат/моль град}$, $T = 2773^\circ \text{ К}$ и решая его в отношении α получим:

$$1 \cdot 9,76 = [1 + \alpha(1,5 - 1)]0,042 \cdot 0,0821 \cdot 2773,$$

откуда $\alpha = 0,0414$.

* Если объем дан в кубических метрах, то вес будет выражен в килограммах; если же объем дан в литрах, то вес будет выражен в граммах.

Следовательно, степень диссоциации H_2O при 2500°C равна 4,14%.

Пример 4. Найти плотность воздуха при температуре 315°C ($T = 588^\circ\text{K}$) и давлении 45 *ата*, если плотность его при 0°C и 760 *мм рт. ст.* равна 1,2928 *г/л*.

Решение. Подставляя данные в условиях задачи в уравнении (26), получим:

$$\rho = \frac{273 \cdot 1,2928 \cdot 45}{588} = 27,0 \text{ г/л.}$$

ЗАКОН ДАЛЬТОНА. ГАЗОВЫЕ СМЕСИ

Если имеется смесь газов, составные части которой друг с другом химически не взаимодействуют, то по закону Дальтона общее давление ее (P) равно сумме парциальных давлений (p_1, p_2, p_3) отдельных составных частей:

$$P = p_1 + p_2 + p_3 +$$

На основании этой зависимости, а также из закона Бойля получаем следующее равенство:

$$p_1 = v_1 P, \quad (29)$$

где p_1 — парциальное давление отдельного газа, входящего в состав газовой смеси;

v_1 — парциальный объем этого газа в единице объема газовой смеси;

P — общее давление газовой смеси.

Из закона Дальтона вытекает очень важное следствие, к которому довольно часто прибегают в расчетной практике: если известен объемный (или молярный) состав смеси газов, то все физические константы ее (молекулярный вес, удельный вес, удельный объем, теплоемкость и т. д.) подчиняются правилу аддитивности, т. е. их можно вычислить по правилу смешения. Допустим, что $k_1, k_2, k_3 \dots$ — константы составных частей газовой смеси, а $v_1, v_2, v_3 \dots$ — молярные (или объемные) доли этих частей в смеси. Тогда общая константа (K) этой газовой смеси определится:

$$K = k_1 v_1 + k_2 v_2 + k_3 v_3 + \dots \quad (30)$$

Пользуясь законом Дальтона и уравнением Менделеева — Клапейрона, можно подсчитать концентрации отдельных компонентов газовой смеси в *г-моль/л*, зная их процентное содержание. Если общее давление газовой смеси равно P , а количество како-

го-либо компонента A в ней равно a_0 % (объемных, или, что то же, молярных), то парциальное давление этого компонента составит:

$$p_A = \frac{a_0}{100} P. \quad (31)$$

Отсюда, согласно уравнению (24а), получим:

$$p_A = nRT, \quad (32)$$

где

p_A — парциальное давление компонента A в смеси, выраженное в *ата*;

V — общий объем газовой смеси (в *моль/л*), который в данном случае принимаем равным 1 л, так как мы выводим расчетную формулу для 1 л газа;

n — число молей компонента A в общем объеме смеси (в данном случае в 1 л);

R — газовая постоянная, равная 0,0821 л-ат/моль град;

T — абсолютная температура газа.

Подставляя указанные величины в уравнение (32), получаем значение n , т. е. количество компонента A в *моль* на 1 л смеси в зависимости от процентного содержания его, температуры и общего давления P (в *ата*) смеси:

$$n = \frac{p_A V}{RT} = \frac{a_0 P V}{100 \cdot RT}$$

или

$$n = \frac{a_0 P}{8,21 (273 + t)} = \frac{a_0 P}{8,21 \cdot T} \text{ моль/л.} \quad (33)$$

Пример 1. Газ состава 30% CO , 60% N_2 и 10% H_2 находится под давлением 5,0 *ата*. Найти парциальные давления каждого из составных частей этого газа.

Решение. Пользуясь уравнением (29), получим:

$$p_{\text{CO}} = 5,0 \cdot 0,30 = 1,5 \text{ ата}$$

$$p_{\text{N}_2} = 5,0 \cdot 0,60 = 3,0 \text{ ата}$$

$$p_{\text{H}_2} = 5,0 \cdot 0,10 = 0,5 \text{ ата}$$

Пример 2. Подсчитать плотность ρ и приведенный молекулярный вес (M) воздуха, если состав его (по объему) 21% O_2 , 78% N_2 и 1% Ar , а плотность кислорода 1,429 г/л, азота 1,251 г/л и аргона 1,781 г/л.

Решение. Мол. вес O_2 равен 32,0, N_2 —28,0 и Ar —39,9. Отсюда по уравнению (30) получим:

$$\rho = 0,21 \cdot 1,429 + 0,78 \cdot 1,251 + 0,01 \cdot 1,781 = 1,293 \text{ г/л}$$

$$M = 0,21 \cdot 32,0 + 0,78 \cdot 28,0 + 0,01 \cdot 39,9 = 28,96.$$

Пример 3. Газ содержит (по весу): 82% N_2 , 8% SO_2 и 10% O_2 ; удельная теплоемкость: $c_{N_2} = 0,25$, $c_{SO_2} = 0,15$, $c_{O_2} = 0,22 \text{ кал/кг}^\circ$.

Теплоемкость газа указанного состава равна:

$$c = 0,82 \cdot 0,25 + 0,08 \cdot 0,15 + 0,10 \cdot 0,22 = 0,24 \text{ кал/кг}^\circ.$$

Пример 4. Водород при температуре 127°C ($T = 400^\circ \text{K}$) находится под давлением 624 мм рт. ст. Определить содержание его в моль/л.

По уравнению (33) имеем ($a_0 = 100\%$):

$$n = \frac{a_0}{8,21} \cdot \frac{P}{T} = \frac{100}{8,21} \cdot \frac{624}{400} = 0,025 \text{ моль/л}.$$

УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ РЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ

Чем больше плотность газа, т. е. чем меньше расстояние между его частицами, тем больше такой газ отклоняется от идеального состояния. Действительно, с увеличением плотности газа начинают увеличиваться не только силы взаимодействия между его частицами, но также и относительный объем их по сравнению с общим объемом газа. Это обстоятельство вызывает необходимость внести соответствующие поправки в уравнение (24) для идеальных газов: внешнее измеряемое давление P газа должно быть увеличено за счет сил взаимного притяжения его частиц, а объем V — уменьшен на величину объема, занимаемого массой частиц. Силы взаимного притяжения частиц, называемые ван-дер-ваальсовыми силами, могут рассматриваться как внутреннее давление газа, и величина их, в первом приближении, обратно пропорциональна квадрату объема, занимаемого газом.

Таким образом, реальное состояние газа можно выразить следующими уравнениями:

для 1 моля

$$\left. \begin{aligned} \left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) &= RT; \\ P &= \frac{RT}{V - b} - \frac{1}{V^2}. \end{aligned} \right\} \quad (34)$$

* Так как удельная теплоемкость относится к весовым единицам, то процентный состав смеси при подобного рода подсчетах необходимо выражать в весовых процентах.

для n молей

$$\left[P + a \left(\frac{n}{V} \right)^2 \right] (V - nb) = nRT; \quad P = n \left(\frac{RT}{V - nb} - \frac{na}{V^2} \right), \quad (34a)$$

где a и b — константы, зависящие от природы газа; значение констант a и b для некоторых газов приведены в табл. 5 для давления, выраженного в атмосферах, и объема, выраженного в литрах.

Решение. Применяя уравнение (34a) к состояниям газа при температурах T_1 и T_2 , получим:

$$\frac{V_2^2 (P_1 V_1^2 + n^2 a) (V_1 - nb)}{V_1^2 (P_2 V_2^2 + n^2 a) (V_2 - nb)} = \frac{T_1}{T_2}, \quad (34б)$$

где P_1, V_1, T_1 — начальное состояние газа;

P_2, V_2, T_2 — конечное состояние его.

Пример 1. Подсчитать давление 1 моля сернистого газа SO_2 при 100°C , заключенного в сосуд емкостью 10 л.

Подсчитаем давление SO_2 в баллоне, пользуясь уравнением (24) для идеальных газов

$$P = \frac{nRT}{V}.$$

Подставляя сюда $n = 1$, $R = 0,0821$ л-ат/моль · град, $T = 273 + 100 = 373^\circ \text{K}$ и $V = 10$ л, получим:

$$P = \frac{0,0821 \cdot 373}{10} = 3,062 \text{ атм.}$$

Подсчитаем давление SO_2 по уравнению (34) для реальных газов:

$$P = \left(\frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2} \right).$$

Заменяя в этом уравнении буквенные выражения цифровыми значениями, получим *:

$$P = \frac{0,0821 \cdot 373}{10 - 0,0568} - \frac{6,69}{10^2} = 3,012 \text{ атм,}$$

что отличается от вычисленного по закону идеального состояния на величину $3,065 - 3,013 = 0,052$ ат, или 1,4%.

Пример 2. В сосуде емкостью 5 л находится 208,2 г ацетилена при температуре 27°C . Подсчитать давление ацетилена в сосуде.

* Значения a и b см. табл. 5.

Подсчет ведем по уравнению (34а) состояния реальных газов:

$$P = n \left(\frac{RT}{V - nb} - \frac{na}{V^2} \right).$$

Из заданных условий следует:

$$\begin{aligned} V &= 5 \text{ л} & n &= \frac{208,2}{26,0} = 8,0 \text{ моль} \\ T &= 273 + 27 = 300^\circ\text{К} & a &= 4,37 \text{ л} \cdot \text{атм} / \text{моль} \cdot \text{град.} \\ R &= 0,0821 \text{ л} \cdot \text{атм} / \text{моль} \cdot \text{град} & b &= 0,0512 \text{ л} / \text{моль} \cdot \text{град.} \end{aligned}$$

Подставляя эти величины в уравнение (34а), получим:

$$P = 8,0 \left(\frac{0,0821 \cdot 300}{5 - 8,0 \cdot 0,0512} - \frac{8,0 \cdot 4,37}{5^2} \right) = 31,7 \text{ атм.}$$

Вычисляя значение P по уравнению для идеальных газов, получим:

$$P = \frac{8,0 \cdot 0,0821 \cdot 300}{5} = 39,4 \text{ атм,}$$

что дает расхождение с вычисленным выше значением P на

$$\frac{100(39,4 - 31,7)}{39,4} = 19,6\%.$$

Пример 3. 22,1 л NH_3 , находящихся при 18°С под давлением 836 мм рт. ст., требуется сжать до объема 2,2 л. Подсчитать конечное давление NH_3 , если температура его после сжатия повысится до 32°С .

Решение. Подсчет производим по уравнению (34 б):

Начальное состояние газа Конечное состояние газа

$$P_1 = \frac{836}{760} = 1,1 \text{ атм} \qquad P_2 = ?$$

$$V_1 = 22,1 \text{ л} \qquad V_2 = 2,2 \text{ л}$$

$$T_1 = 273 + 18 = 291^\circ\text{К} \qquad T_2 = 273 + 32 = 305^\circ\text{К}$$

Количество моль NH_3 , соответствующих объему в 22,1 л, без особо большой ошибки можно вычислить по уравнению Менделеева — Клапейрона (24 а):

$$n = \frac{PV}{RT}, \text{ или } n = \frac{1,1 \cdot 22,1}{0,0821 \cdot 291} = 1,018 \text{ моль.}$$

Для 1 моля NH_3 : $a = 4,17 \text{ л} \cdot \text{атм}$, $b = 0,0373 \text{ л}$. Подставляя эти данные в уравнение (34), получим:

$$\frac{2,2^2 (1,1 \cdot 22,1^2 + 4,17 \cdot 1,018^2) (22,1 - 1,018 \cdot 0,0373)}{22,1^2 (P_2 \cdot 2,2^2 + 4,17 \cdot 1,018^2) (2,2 - 1,018 \cdot 0,0373)} = \frac{291}{305},$$

откуда

$$P_2 = 11,1 \text{ ата.}$$

Производя тот же подсчет по уравнению (24а) состояния идеальных газов, получим:

$$P_2 = \frac{1,1 \cdot 22,1 \cdot 305}{2,2 \cdot 291} = 11,6 \text{ ата.}$$

Уравнение Ван-дер-Ваальса дает достаточно точные результаты для всех газов даже в области их критических температур и давлений. Однако при высоких давлениях, когда плотность газа велика или когда газ находится вблизи точки сжижения, это уравнение дает значительные отклонения от действительного поведения газа (ср. приведенные выше примеры 2 и 3). Отклонения объясняются тем, что при большой плотности газа на его давление оказывают влияние не только силы взаимного притяжения, но также и силы взаимного отталкивания частиц, обусловленные внешними электронными оболочками этих частиц. Кроме того, здесь на реальное поведение газа в значительной мере также оказывают влияние неупругие столкновения его частиц и другие факторы. В связи с этим, кроме уравнения Ван-дер-Ваальса, был предложен ряд других, более сложных уравнений для реального состояния газов, на которых мы здесь останавливаться не будем, так как они для практики технологических расчетов интереса не представляют. Уравнением Ван-дер-Ваальса в производственных расчетах также пользуются довольно редко; наиболее удобными и более точными для этого являются энтропийные диаграммы (глава IV, стр. 103).

ПРИМЕРЫ РАСЧЕТОВ

Пример 1. Газгольдер емкостью 2000 м³ наполнен азотом; давление в газгольдере равно 940 мм рт. ст., температура 22° С. Привести объем азота к нормальным условиям и вычислить вес азота.

Решение. Так как запорной жидкостью в газгольдере служит вода, то азот здесь насыщен водяными парами. Поэтому подсчет значения V_0 производим по уравнению (22а). Давление водяных паров при 22° С равно 19,8 мм рт. ст. (см. табл. 4).

Таким образом,

$$V_0 = \frac{273 \cdot 2000 (940 - 19,8)}{295 \cdot 760} = 2245 \text{ м}^3.$$

Подсчитаем весовое количество азота в газгольдере.

Первый метод. Так как плотность азота равна 1,252 г/л (или, что то же, 1,252 кг/м³, см. табл. 5), то вес азота в газгольдере равен

$$2245 \cdot 1,252 = 2806 \text{ кг.}$$

Второй метод. Молекулярный объем азота 22,4 (см. табл. 5). Следовательно, 2245 м³ его составят:

$$n = \frac{2245}{22,4} = 100,2 \text{ кг-моль}$$

или

$$G = 100,2 \cdot 28 = 2806 \text{ кг.}$$

Третий метод — по уравнению Менделеева — Клапейрона. Выражая в уравнении (25а) давление в мм рт. ст. и вводя в него поправку на давление паров воды получим:

$$G = \frac{28 \cdot (940 - 19,8) \cdot 2000}{760 \cdot 0,082 \cdot 295} = 2806 \text{ кг N}_2.$$

Пример 2. В баллоне находится 12 кг кислорода под давлением 120 ата. Когда часть газа была взята для работы, давление в баллоне понизилось до 30 ата. Какое количество кислорода осталось в баллоне, если температура во время отбора не изменилась?

Решение. Объем V кислорода до и после отбора остался один и тот же. Согласно уравнению (25а), имеем:

$$G_1 = \frac{MP_1V}{RT} \text{ и } G_2 = \frac{MP_2V}{RT}$$

откуда

$$V = \frac{G_1RT}{MP_1} = \frac{G_2RT}{MP_2}, \text{ или } \frac{G_1}{P_1} = \frac{G_2}{P_2}.$$

Подставляя в это выражение заданные величины, получим:

$$G_2 = \frac{G_1 P_2}{P_1} = \frac{12 \cdot 30}{120} = 3 \text{ кг.}$$

Следовательно, в баллоне осталось 3 кг кислорода.

Пример 3. В газгольдере имеется 2500 м³ водорода под давлением 798 мм рт. ст. и при температуре 27° С. Сколько баллонов емкостью в 25 л можно наполнить этим водородом, если баллоны наполняют под давлением 140 ата и при температуре 27° С?

Решение. Пользуясь уравнением Менделеева — Клапейрона, находим, что в газгольдере при 798 мм рт. ст. и 27° С ($T =$

= 300° К) содержится:

$$n_1 = \frac{798}{760} \cdot \frac{2500}{0,0821 \cdot 300} \text{ кг-моль } \text{H}_2,$$

а каждый баллон при 27°С и давлении 140 *ата* вмещает:

$$n_2 = \frac{140 \cdot 0,025}{0,0821 \cdot 300} \text{ кг-моль } \text{H}_2.$$

Если обозначить количество баллонов через x , то, согласно условиям задачи, должно быть соблюдено следующее равенство:

$$n_1 = x n_2.$$

Отсюда

$$x = \frac{n_1}{n_2} \text{ или } x = \frac{798 \cdot 2500}{760 \cdot 0,025 \cdot 140} = 750 \text{ баллонов*}.$$

Пример 4. Кислород, находящийся в баллоне емкостью 20 л под давлением 120 *ата*, расходуется для сжигания в калориметрических бомбах. На сколько сжиганий хватит этого кислорода, если объем бомбы 350 мл, а давление, необходимое при сжигании, 25 *ата*?

Решение. Если x — количество заполняемых бомб, т. е. число сжиганий, V_1 — объем калориметрической бомбы, то количество кислорода, необходимое на все сжигания, определится:

$$x n_1 = x \frac{P_1 V_1}{RT_1} = x \frac{25 \cdot 0,35}{RT_1} \text{ г-моль } \text{O}_2.$$

По окончании последнего сжигания в баллоне останется 20 л кислорода под давлением 25 *ата*, что составит:

$$n_2 = \frac{P_1 V_2}{RT_1} = \frac{25 \cdot 20}{RT_1} \text{ г-моль } \text{O}_2.$$

Количество же кислорода в баллоне до сжигания было

$$n_3 = \frac{P_2 V_2}{RT_1} = \frac{120 \cdot 20}{RT_1} \text{ г-моль } \text{O}_2.$$

По условиям задачи имеем:

$$x n_1 + n_2 = n_3 \text{ или } \frac{x P_1 V_1}{RT_1} + \frac{P_1 V_2}{RT_1} = \frac{P_2 V_2}{RT_1}.$$

Отсюда получим:

$$x P_1 V_1 + P_1 V_2 = P_2 V_2$$

* Не следует забывать, что законы состояния идеального газа, к которым относится и уравнение Менделеева — Клапейрона, при высоких давлениях могут расходиться с истинным поведением газа. Но в приведенных здесь примерах, где особой точности не требуется, применение этих законов вполне допустимо.

или

$$x = \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{P_1 V_1} = \frac{120 \cdot 20 - 25 \cdot 20}{25 \cdot 0,35} = 217.$$

Следовательно, кислорода хватит на 217 сожжений.

Пример 5. Определить плотность водяного газа, находящегося под давлением 2,5 *ата* при температуре 427° С, если состав его: 50% Н₂, 38% СО, 6% N₂, 0,2% О₂, 5% СО₂ и 0,8% СН₄.

Решение. По уравнению (30) находим приведенный молекулярный вес *M* водяного газа (мол. вес Н₂ равен 2,0; СО — 28,0; N₂ — 28,0; СО₂ — 44,0; О₂ — 32,0, СН₄ — 16,0):

$$M = 2,0 \cdot 0,5 + 28,0 \cdot 0,38 + 28,0 \cdot 0,06 + 32,0 \cdot 0,002 + \\ + 44,0 \cdot 0,05 + 16,0 \cdot 0,008 = 15,71.$$

Плотность газа указанного состава по уравнению (26) составит:

$$\rho = \frac{12,2MP}{273 + t} = \frac{12,2 \cdot 15,71 \cdot 2,5}{700} = 0,684 \text{ г/л.}$$

Пример 6. Сколько потребуется сухого воздуха для испарения 900 г воды при 5° С, если давление насыщенного водяного пара при этой температуре равно 6,51 *мм рт. ст.*?

Решение. Для решения воспользуемся уравнением (25)

$$V = \frac{GRT}{MP},$$

где *G* — вес водяных паров в насыщенном при 5° С воздухе, равный 900 г;

P — давление водяных паров при этой температуре (*T* = 298° К), равное $\frac{6,51}{760}$ *ата*;

M — молекулярный вес водных паров, равный 18,0;

R — газовая постоянная, равная 0,0821 *л-ат/моль · град*.

Подставляя эти данные, получим:

$$V = \frac{900 \cdot 0,0821 \cdot 278 \cdot 760}{18,0 \cdot 6,51} = 133200 \text{ л (133,2 м}^3\text{)}.$$

Пример 7. Через бромбензол при 30° С (*T* = 303° К) барботируют 20 л сухого воздуха. По окончании барботажа вес бромбензола уменьшился на 0,950 г. Подсчитать давление паров бромбензола в воздухе при 30° С, если степень его насыщения равна 0,85*.

Решение. Количество паров бромбензола в воздухе после пропускания его через бромбензол составляет 0,950 г. Согласно

* Степень насыщения барботирующего газа зависит от глубины барботирования, диаметра пузырьков барботируемого газа и других факторов.

уравнению (25), давление p паров бромбензола при степени насыщения 0,85 равно

$$p = \frac{0,85 \cdot GRT}{MV},$$

где V — объем, занимаемый парами бромбензола и воздухом при 30° С, равный 20 л;

M — молекулярный вес бромбензола, равный 157,0;

G — вес бромбензола, равный 0,950 г;

R — газовая постоянная, равная 0,0821 л-ат/моль · град.

Подставляя эти данные в уравнение для p , получим:

$$p = \frac{0,85 \cdot 760 \cdot 0,950 \cdot 0,0821 \cdot 303}{157 \cdot 20} = 4,87 \text{ мм рт. ст.}$$

Пример 8. В сосуд емкостью 6,0 л под вакуумом было введено по 1 г воды и гексана, которые после испарения были нагреты до 250° С ($T = 523^\circ \text{ К}$). Подсчитать, какое при этом давление окажется в сосуде*.

Решение. Общее давление P в сосуде составит из парциальных давлений воды $p_{\text{H}_2\text{O}}$ и гексана $p_{\text{C}_6\text{H}_{14}}$:

$$P = p_{\text{H}_2\text{O}} + p_{\text{C}_6\text{H}_{14}}.$$

Парциальные давления паров воды (мол. вес 18,0) и гексана (мол. вес 76,0) соответственно определяются по уравнению (24а):

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = n_{\text{H}_2\text{O}} \frac{RT}{V}, \quad p_{\text{C}_6\text{H}_{14}} = n_{\text{C}_6\text{H}_{14}} \frac{RT}{V}.$$

Отсюда

$$P = n_{\text{H}_2\text{O}} \frac{RT}{V} + n_{\text{C}_6\text{H}_{14}} \frac{RT}{V} = \left(\frac{G_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} + \frac{G_{\text{C}_6\text{H}_{14}}}{M_{\text{C}_6\text{H}_{14}}} \right) \frac{RT}{V}.$$

Подставляя в это уравнение имеющиеся данные, получим:

$$P = \left(\frac{1,0}{18} + \frac{1,0}{76} \right) \frac{0,0821 \cdot 523}{6,0} \cdot 760 = 374 \text{ мм рт. ст.}$$

Пример 9. В сосуде емкостью 2,0 л находится 5,23 г азота и 7,10 г водорода. Определить, какое давление будет в сосуде при 25° С.

Решение. В сосуде находится

$$\frac{5,23}{28,0} = 0,187 \text{ молей } \text{N}_2 \text{ и } \frac{7,10}{2,0} = 3,550 \text{ молей } \text{H}_2,$$

* При расчете следует пренебречь давлением, которое было в сосуде до введения в него воды и гексана.

а всего

$$n = 0,187 + 3,550 = 3,737 \text{ молей газа}$$

которые занимают объем, равный 2,0 л.

Отсюда давление смеси водорода и азота, при 25° С ($T = 298^\circ \text{ К}$) определится [по уравнению (24 а)]:

$$P = \frac{3,737 \cdot 0,0821 \cdot 298}{2,0} = 46,5 \text{ атм.}$$

Пример 10. При температуре 27° С относительная влажность воздуха составляет 51,5%. Парциальное давление водяных паров при этой температуре равно 26,5 мм рт. ст. Определить вес водяных паров, содержащихся в 1 м³ воздуха при этой температуре.

Решение. Парциальное давление водяных паров в воздухе при относительной их влажности 51,5% составит:

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = 0,515 \cdot 26,5 = 13,65 \text{ мм рт. ст.}$$

Следовательно, вес их в 1 м³ (1000 л) воздуха, вычисленный по уравнению (25а), равен:

$$G_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{MPV}{RT} = \frac{18 \cdot 1000}{0,0821 \cdot 300} \cdot \frac{13,64}{1760} = 13,15 \text{ г.}$$

ЗАДАЧИ

1. Производительность компрессора 1000 м³/час воздуха (при нормальных условиях). Подсчитать объем этого количества воздуха на выходе из компрессора, если давление воздуха равно 50 атм и температура его 97° С.

Ответ. 27,1 м³.

2. Наивысшая температура в газгольдере в летний период +42° С, а наименьшая зимой — 38° С. Подсчитать, на сколько больше (по весу) может вместиться водорода в газгольдере емкостью 2000 м³ зимой по сравнению с летними условиями, если давление в нем 780 мм рт. ст.

Ответ. На 54,1 кг.

3. В скруббер, орошаемый водой, входит 300 м³ в 1 час газа (приведенного к нормальным условиям), состав которого: 50% Н₂, 25% СО, 13% СО₂, 8% N₂ и 4% других газов. Манометрическое (избыточное) давление газа на выходе из скруббера 156 мм вод. ст., давление барометрическое 758 мм рт. ст., температура газа 12° С. По выходе из скруббера газ имеет следующий состав: 56,2% Н₂, 27,8% СО, 1,9% СО₂, 9,6% N₂ и 4,5% других газов. Определить: а) количество газа на выходе из скруббера; б) скорость его, если диаметр трубопровода 110 мм; в) концентрацию СО₂ в водном растворе, выходящем из скруббера, если в последний подается 8 м³/мин воды.

Ответ. а) 273 м³/час (при данных в примере условия); б) 8,1 м/сек; в) 0,1392 г/л, или 0,00316 г-моль/л, или 0,00051% (моль).

4. Газ состава: 52% Н₂, 30% СО₂, 15% N₂ и 3% СО находится под давлением 1,2 атм и при температуре 450° С. Определить состав его: а) в весовых процентах и б) в г-моль, а также в) плотность при данных и нормальных условиях.

Ответ. а) 5,4% H_2 , 4,4% CO , 21,8% N_2 и 68,4% CO_2 ; б) 0,01051 г-моль/л H_2 , 0,00606 г-моль/л CO_2 , 0,00303 г-моль/л N_2 , 0,000606 г-моль/л CO ; в) $\rho = 0,3914$ г/л, $\varepsilon_{\text{H}_2} = 0,8607$ г/л.

5. В баллоне находится 0,64 г кислорода при температуре 14,5°С. Определить концентрацию кислорода в г-моль/л, если давление его равно 0,85 атм.

Ответ 0,0231 г-моль/л.

6. Азото-водородная смесь, идущая для синтеза аммиака, имеет состав (по объему): 75% H_2 и 25% N_2 . Пересчитать состав ее в г-моль/л при 27°С и 240 атм.

Ответ. 7,31 г-моль/л H_2 и 2,44 г-моль/л N_2 .

7. Сколько граммов воды содержится в 10 л воздуха при относительной его влажности 73,5%, если температура воздуха 27°С и парциальное давление насыщенных водяных паров в воздухе при этой температуре равно 26,8 мм рт. ст.

Ответ. 0,189 г.

8. Подсчитать плотность и приведенный молекулярный вес азото-кислородной смеси, если состав ее по объему следующий: а) 50% N_2 и 50% O_2 ; б) 20% N_2 и 80% O_2 ; в) 55% N_2 и 45% O_2 ; определить также: г) плотность и молекулярный вес смеси газов, если состав ее по весу 90% O_2 и 10% N_2 ; д) 10% O_2 и 90% N_2 .

Ответ. а) $\rho = 1,342$, $M = 30,1$; б) $\rho = 1,394$, $M = 31,3$; в) $\rho = 1,334$, $M = 29,7$; г) $\rho = 1,409$, $M = 29,7$; д) $\rho = 1,409$, $M = 31,6$; е) $\rho = 1,272$, $M = 28,4$.

9. Компрессор подает в минуту 150 кг воздуха. Манометр на всасывающей трубе при этом разрежении показывает 125 мм вод. ст.; барометрическое давление 720 мм рт. ст. Определить объем всасываемого воздуха, если температура его 12°С и плотность $\rho = 1,293$ кг/м³.

Ответ. 129,5 м³/мин.

10. По трубопроводу с внутренним диаметром 75 мм поступает воздух при температуре 17°С. Трубка Пито, поставленная на трубопроводе, показывает давление (динамическое) 20 мм керосинового столба, а манометр (статическое давление) 750 мм рт. ст. Определить количество воздуха, протекающего по трубопроводу в 1 час, если плотность его при нормальных условиях равна 1,293 кг/м³; принять $\omega = 0,8 \omega_{\text{макс}}$.

Ответ. 246,5 кг/час.

11. Воздух с температурой 20°С сжимается компрессором до манометрического давления 7 кг/см² (атм). При этом вакуумметрическое давление (разрежение) на всасывающей трубе компрессора 0,1 ат. Определить степень сжатия воздуха, если барометрическое давление его 720 мм рт. ст.

Ответ. 9,1.

12. Барометрическое давление воздуха 740 мм рт. ст. и температура 30°С. Парциальное давление водяных паров в нем при этой температуре равно 22 мм рт. ст. После охлаждения воздуха до 15°С часть водяных паров сконденсировалась и парциальное давление их понизилось до 12,5 мм рт. ст. Подсчитать: а) объем воздуха после охлаждения; б) вес сконденсированной воды, если первоначальный объем влажного воздуха (до охлаждения) равен 1000 м³.

Ответ. а) 987 м³; б) 9,2 кг.

13. Продукты сгорания имеют в начале дымохода температуру 1200°С, а в конце его 250°С. Определить, во сколько раз объем их в конце дымохода меньше, чем в начале, если давление остается одним и тем же.

Ответ. В 2,81 раза.

14. Воздух нагревается в закрытом резервуаре до манометрического давления в 2 кг/см². Начальное давление его $P = 1$ атм, а температура $t = 15$ °С. Определить конечную температуру воздуха.

Ответ. 584°С.

15. Из газогенератора поступает 700 м³/час водорода при температуре 47°С и давлении 840 мм рт. ст. Определить, сколько из этого количества водорода теоретически можно получить аммиака.

Отв. 334 кг.

16. В автоклав, наполненный водородом, при 25°С и 740 мм рт. ст. помещено 20 мл этилового спирта; после нагревания автоклава до 352°С спирт испарился полностью. Определить давление в автоклаве, если емкость его 2 л, а удельный вес спирта 0,8.

Отв. 11,1 атм.

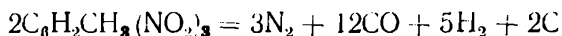
17. Компрессор подает 250 м³/час воздуха при манометрическом давлении 5 атм и температуре 27°С. Подсчитать, сколько получается из этого количества жидкого воздуха*.

Отв. 2050 л.

18. Подсчитать, какой объем газов получится из 1 кг пироксилина (задача 21, стр. 42) при температуре 2760°С и нормальном давлении.

Отв. 9,7 м³.

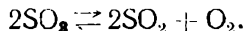
19. Сосуд емкостью 0,5 л выдерживает максимальное давление 500 атм. Какое наименьшее количество тротила может разорвать сосуд, если разложение тротила при взрыве протекает по реакции



и температура взрыва 2000°С?

Отв. 32,1 г тротила.

20. В баллон помещено некоторое количество серного ангидрида SO₃. Затем баллон нагрели настолько, что SO₃ перешел в газообразное состояние, причем 48% его диссоциировало по уравнению



Давление, под которым находится смесь газов после нагревания сосуда, равно 2,90 атм. Определить парциальное давление каждого из газов.

Отв. $p_{SO_3} = 1,20$ атм; $p_{O_2} = 0,38$ атм; $p_{SO_2} = 1,32$ атм.

21. В сосуде емкостью 11,45 л находится 17,2 г N₂O₄. Подсчитать: а) степень диссоциации N₂O₄ ($N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$); б) состав газа в сосуде, если давление в нем равно 720 мм рт. ст., а температура 100°С.

Отв. а) 0,9%; б) 5,35% N₂O₄ и 94,65% NO₂ (по объему).

2. В сосуде при 35°С и давлении 1 атм находятся 85,0 г N₂O₄. Вычислить объем газа, если 27% N₂O₄ при этом диссоциировано.

Отв. 29,7 л.

23. Пользуясь уравнением состояния реальных газов, подсчитать давление: а) 0,5 г-моль/л CO₂ при 20°С; б) 1 г-моль/л SO₂ при 0°С; в) 1 г NH₃ в объеме 290 мл при 0°С.

Отв. а) 11,4 атм; б) 17,1 атм; в) 4,4 атм.

24. При производстве соляной кислоты газ состава: 25,0% HCl, 15,75% O₂ и 59,25% N₂ проходит поглотительную систему, в которой поглощается 98% HCl; хлористый водород поглощается водой. Газ входит в систему при температуре 49°С и давлении 743 мм рт. ст., а выходит из нее с температурой 27°С и давлением 738 мм рт. ст. Подсчитать: а) насколько уменьшится объем газа при прохождении его через систему; б) состав выходящего из системы газа; в) сколько HCl поглощается в системе на 100 м³ входящего газа; г) сколько из этого количества HCl получится соляной кислоты уд. веса 1,127 (см. табл. 29).

Отв. а) на 29,2% (при данных в задаче условиях); б) 0,66% HCl, 20,86% O₂ и 78,48% N₂; в) 33,3 кг HCl; г) 132,0 кг.

* Удельный вес жидких газов см. табл. 5; при подсчете принять, что воздух состоит из 21% O₂, 78% N₂ и 1% Ar.

25. Сухие топочные газы при температуре 200°C и давлении 743 мм рт. ст. поступают в водяной испаритель, из которого выходят с температурой 85°C . На выходе испарителя содержание H_2O в газе равно 39% ; давление его 740 мм рт. ст. Исходя из этого, подсчитать для 100 м^3 топочного газа; а) объем его на выходе из испарителя; б) количество воды, испаряющейся в испарителе.

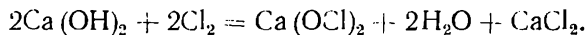
Отв. а) $123,8 \text{ м}^3$; б) $29,3 \text{ кг}$.

26. Газ, содержащий $4,9\% \text{ NH}_3$ (по объему), со скоростью 300 л/мин поступает в абсорбционную башню, в которой NH_3 поглощается водой. Содержание NH_3 в отходящем из башни газе равно $0,13\%$, температура газа при входе в башню равна 40°C ; на выходе 20°C ; вакууметрическое давление на газопроводе: при входе газа $20,3 \text{ мм вод. ст.}$, на выходе 20 мм рт. ст. Подсчитать: а) линейную скорость газа при выходе из абсорбционной башни, если внутренний диаметр газопровода равен $150,1 \text{ мм}$; б) количество аммиака, абсорбируемого в башне.

Примечание. При подсчетах растворимость других газов пренебречь; влажность газа до и после башни принять одинаковой.

Отв. а) $2,32 \text{ м/сек}$; б) $5,062 \text{ кг NH}_3$ в 1 час.

27. Гипохлорит кальция получают при взаимодействии хлора с известковым молоком:



Газ, поступающий для этого процесса при давлении 740 мм рт. ст. содержит $7,97\% \text{ Cl}_2^*$ (по объему) и имеет температуру 24°C . Пройдя сосуд с известковым молоком, газ имеет температуру 27°C и давление 743 мм рт. ст. Парциальное давление хлора в отходящем газе равно 27 мм вод. ст. Подсчитать: а) насколько уменьшится объем газа после процесса хлорирования; б) сколько получится чистого гипохлорита кальция на 100 м^3 поступающего газа при условии, что весь абсорбируемый хлор вступает в реакцию с $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Отв. а) на $7,0\%$ (при данных в задаче условиях); б) $44,0 \text{ кг Ca}(\text{OCl})_2$.

* Предполагается, что $92,03\%$ составляют газы, которые не вступают в химическое взаимодействие с известковым молоком.

ТЕПЛОВЫЕ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНЫ

ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

Первый закон термодинамики, который называется также законом эквивалентности теплоты и работы, является одним из частых случаев закона сохранения энергии и служит основой всех тепловых и энергетических расчетов. Этот закон формулируют следующим образом: тепловая энергия не может ни исчезнуть бесследно, ни возникнуть вновь из ничего; она может только перейти в строго эквивалентное количество энергии другого рода. При этом установлено, что если система поглощает извне или отдает в окружающее пространство тепло, то последнее расходуется только на изменение внутренней энергии данной системы и на совершение ею внешней работы (если таковая имеет место в данном процессе). Таким образом, если внутренняя энергия какой-либо системы (например, газа в сосуде и т. п.) после сообщения этой системе некоторого количества тепла (ΔQ) изменилась на ΔU , то, согласно первому закону термодинамики, имеем:

$$\Delta Q = \Delta U + A \quad (35)$$

или, при бесконечно малом изменении процесса

$$dQ = dU + A, \quad (35a)$$

где A -- внешняя работа, совершенная системой (например, работа расширения газа, работа, связанная с могущими возникнуть в системе химическими изменениями и т. д.) *.

Изменение внутренней энергии системы представляет собой изменение: а) кинетической энергии поступательного и вращательного движения молекул, б) сил притяжения и отталкивания между молекулами, в) внутримолекулярной вибрации и вращения отдельных атомов и электронов в молекуле и т. п. В случае идеальных газовых систем, при чисто физических процессах, изменение внутренней энергии состоит лишь в изменении кинетической энергии молекулярного движения, т. е. в изменении температуры газа.

Математическое выражение первого закона термодинамики показывает, что закон этот дает только количественную характеристику одного из свойств тепловой и внутренней энергии системы: эквивалентность перехода их в работу и, наоборот, работы в тепловую и внутреннюю энергию. Однако этот закон не выявляет направленности процесса, т. е. не дает качественной характеристики проявления тепловой энергии. Эту вторую сторону важнейшего свойства тепловой энергии -- направленность при переходе ее в работу или в другой вид энергии -- устанавливает второй закон термодинамики, на котором мы остановимся ниже (стр. 158). При расчете технологических процессов исключительно большое значение имеют процессы, связанные с расширением или сжатием газа. Если в подобного рода процессах под влиянием внешнего давления P происходит изменение объема данной системы от V_1 до V_2 , то работа, совершаемая ею, равна:

$$A = \int_{V_1}^{V_2} P dV. \quad (36)$$

Подставляя уравнение (36) в уравнение (35), получаем следующее выражение первого закона термодинамики:

$$\Delta Q = \Delta U + \int_{V_1}^{V_2} P dV, \quad (36a)$$

откуда

$$Q = U_2 - U_1 + P(V_2 - V_1) \quad (36б)$$

или для бесконечно малого изменения процесса:

$$dQ = dU + P dV, \quad (36в)$$

* Если работа затрачивается на систему, то в выражении (35) A будет отрицательной величиной, т. е. $\Delta Q = \Delta U - A$, хотя следует отметить, что, некоторыми авторами принято и обратное обозначение.

где Q — количество тепла, сообщенное системе,
 U_1 и V_1 — внутренняя энергия (U_1) и объем (V_1) системы
до сообщения ей тепла,
 U_2 и V_2 — тоже, после сообщения ей Q ккал тепла.

Работа изотермического процесса

Изотермическим процессом называется процесс, идущий при постоянной температуре $T = \text{const}$. Таким образом, если газу сообщается Q калорий тепла, причем температура, а следовательно, и внутренняя энергия его при этом остается постоянной ($dU = 0$), то все тепло, которое получает газ, идет только на совершение внешней работы (A):

$$dQ = PdV \quad (37)$$

или

$$Q = A = \int_{V_1}^{V_2} PdV \quad (37a)$$

Подставляя сюда из уравнения Менделеева — Клапейрона значение $P = \frac{nRT}{V}$, или, что то же, $V = \frac{nRT}{P}$, и интегрируя полученное при этом выражение для Q , получим:

$$Q = A = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{P_1}{P_2} \quad (37б)$$

или, выражая n (число g -моль вещества) через вес его (G) и молекулярный вес (M), получим:

$$Q = A = \frac{G}{M} RT \lg \frac{V_2}{V_1} = \frac{G}{M} RT \ln \frac{P_1}{P_2} \quad (37в)$$

В приведенных уравнениях:

P_1 и V_1 — давление и объем газа до расширения (или сжатия);

P_2 и V_2 — то же после расширения (или сжатия);

T — абсолютная температура газа во время его расширения или сжатия (при изотермическом процессе $T = \text{const}$);

R — газовая постоянная **;

* Во всех руководствах по физической химии подсчет работы ведут в эргах, или джоулях, или в л-ат. В технических же расчетах работу почти всегда выражают в кгм или кат-час; поэтому в формулах для подсчета работы мы всегда будем выражать A в кгм.

** Необходимо иметь в виду, что если работу A подсчитывают в кгм, то значение R также необходимо брать в кгм·моль·град при этом для 1 моля газа $R=0,848$ кгм/моль·град. Если же работу выражать в л-ат, то $R=0,0821$ л. ат/моль·град.

n — число *г-моль* газа;
 G — количество газа в данной системе, выраженное в *г*;
 M — молекулярный вес газа.

Заменяя в указанных уравнениях натуральные логарифмы десятичными и подставляя в них значение R , получим:

$$A = 1,95 nT \lg \frac{V_2}{V_1} = 1,95 nT \lg \frac{P_1}{P_2} \text{ кГм} \quad (38)$$

или

$$A = 0,189 nT \lg \frac{V_2}{V_1} = 0,189 nT \lg \frac{P_1}{P_2} \text{ л-атм.} \quad (38a)$$

Количество же тепла определится из уравнения

$$Q = 4,5655 nT \lg \frac{V_2}{V_1} = 4,5655 nT \lg \frac{P_1}{P_2} \text{ кал.} \quad (38б)$$

В практике технических расчетов уравнения работы изотермического сжатия или расширения (38) и (38а) занимают очень незначительное место, так как все процессы сжатия фактически протекают настолько быстро, что температура газа при этом не остается постоянной, а сильно изменяется. В практике расчетов уравнение изотермы широко применяют только в форме уравнения Бойля, на котором мы подробно останавливались выше (стр. 45).

Пример 1. Требуется повысить давление 2 л кислорода с 340 мм рт. ст. ($P = 0,447$ ата) до 1 ата при постоянной температуре 100°С. Подсчитать работу сжатия и количество выделившегося при этом тепла.

Решение. По уравнению Менделеева — Клапейрона подсчитаем количество *г-моль* кислорода в 2 л его:

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{0,447 \cdot 2}{0,0821 \cdot 373} = 0,0292 \text{ г-моль.}$$

Отсюда по уравнению (38) работа сжатия 2 л кислорода равна:

$$A = 1,95 nT \lg \frac{P_1}{P_2} = 1,95 \cdot 0,0292 \cdot 373 \lg \frac{0,447}{1} = -7,43 \text{ кГм*}.$$

Количество выделившегося при этом тепла составит (по уравнению 38б):

$$Q = 4,5655 \cdot 0,0292 \cdot 373 \lg 0,447 = -17,4 \text{ кал,}$$

или, пользуясь механическим эквивалентом тепла (1 кал = = 0,427 кГм) для перевода величины A в калории, получим то

* Знак минус показывает, что работа *затрачивается* на систему, а тепло *выделяется* системой.

же значение Q :

$$Q = - \frac{7,43}{0,427} = -17,4 \text{ кал.}$$

Пример 2. Изотермически сжимают 1000 м^3 азота от 1 до 5 *атм*; температура азота 127°С . Подсчитать: а) объем азота после сжатия; б) работу, затраченную на сжатие; в) количество тепла, выделенное при сжатии.

Решение. Количество азота равно:

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{1 \cdot 1000}{0,0821 \cdot 400} = 30,45 \text{ кг-моль};$$

Отсюда:

а) объем азота после сжатия:

$$V_2 = \frac{P_1 V_1}{P_2} = \frac{1 \cdot 1000}{5} = 200 \text{ м}^3;$$

б) работа сжатия:

$$A = 1,95 \cdot 30400 \cdot 400 \cdot \lg \frac{1}{5} = -16320000 \text{ кГм}$$

(работа затрачивается на систему);

в) количество тепла, выделенное системой

$$Q = \frac{-16320000}{427} = -35800 \text{ ккал.}$$

Работа адиабатического и политропического процессов

Адиабатическим процессом называется такой процесс, при котором между системой и окружающей средой не происходит теплообмена. Из этого следует, что для адиабатического процесса $dQ=0$, а работа затраченная на систему или совершенная системой, идет исключительно на изменение внутренней энергии ее:

$$A = -\Delta U.$$

Подобные процессы являются идеальными, так как в действительности абсолютно изолировать систему от окружающей среды, а следовательно, и предотвратить теплообмен между ними практически невозможно.

Однако при работе компрессоров, где сжатие газов идет настолько быстро, что выделившееся при этом тепло не успевает передаваться окружающей среде, в технике холодильного дела, где аппаратура, в которой совершается процесс, изолирована от

окружающей среды и т. п. — все расчеты без особо большой ошибки можно вести, пользуясь приведенными ниже уравнениями адиабатического процесса*.

Уравнения адиабатического процесса следующие:

$$PV^{\kappa} = \text{const}, \quad (39)$$

$$TV^{\kappa-1} = \text{const}, \quad (39a)$$

$$TP^{\frac{1-\kappa}{\kappa}} = \text{const}, \quad (39b)$$

где κ — постоянная (показатель адиабаты), равная $\frac{C_p}{C_v}$, т. е. отношению молекулярной теплоемкости при постоянном давлении C_p к теплоемкости при постоянном объеме C_v .

Отсюда получаем следующие уравнения состояния системы при адиабатическом процессе:

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\kappa-1} = \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} \quad (40)$$

где P_1, V_1, T_1 — начальное состояние газа;

P_2, V_2, T_2 — конечное состояние его.

Решая уравнение (37a) по отношению к адиабатическому процессу, получим следующие выражения для работы A этого процесса:

$$A = \frac{P_1 V_1}{\kappa - 1} \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\kappa-1} \right] = \frac{nRT_1}{\kappa - 1} \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\kappa-1} \right]; \quad (41)$$

или

$$A = \frac{P_1 V_1}{\kappa - 1} \left[1 - \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} \right] = \frac{nRT_1}{\kappa - 1} \left[1 - \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} \right]; \quad (41a)$$

или

$$A = \frac{P_1 V_1}{\kappa - 1} \left(1 - \frac{T_2}{T_1} \right) = \frac{nRT_1}{\kappa - 1} \left(\frac{T_1 - T_2}{T_1} \right) = \frac{nR}{\kappa - 1} (T_1 - T_2); \quad (41b)$$

$$A = \frac{P_1 V_1 - P_2 V_2}{\kappa - 1}. \quad (41b)$$

Уравнение (41) дает выражение работы так называемого абсолютного адиабатического процесса, т. е. такого процесса, при котором рабочее тело (газ) при своем адиабатическом расширении или сжатии не совершает замкнутого

* Более точно подобные расчеты производятся по уравнениям политропического процесса (стр. 73).

(кругового) цикла. Однако сжатие и расширение газа или пара в двигателях (паровых машинах, компрессорах и т. п.) протекает таким образом, что рабочее тело (газ, пар), совершая в цилиндре двигателя работу, периодически возвращается в начальное состояние. Работа такого периодического (замкнутого или кругового) процесса при сжатии и расширении газа или пара в двигателях в κ раз больше работы абсолютного адиабатического процесса *. Следовательно, в случае подсчета работы компрессоров и двигателей, уравнение (41) примет следующий вид:

$$\begin{aligned} A &= \frac{\kappa}{\kappa - 1} P_1 V_1 \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\kappa - 1} \right] = \\ &= \frac{\kappa}{\kappa - 1} n R T_1 \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\kappa - 1} \right] \end{aligned} \quad (42)$$

или

$$\begin{aligned} A &= \frac{\kappa}{\kappa - 1} P_1 V_1 \left[1 - \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\kappa - 1}{\kappa}} \right] = \\ &= \frac{\kappa}{\kappa - 1} n R T_1 \left(1 - \frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\kappa - 1}{\kappa}}; \end{aligned} \quad (42a)$$

или

$$A = \frac{\kappa}{\kappa - 1} P_1 V_1 \left(1 - \frac{T_2}{T_1} \right) = \frac{\kappa}{\kappa - 1} n R (T_1 - T_2); \quad (42b)$$

$$A = \frac{\kappa (P_1 V_1 - P_2 V_2)}{\kappa - 1}. \quad (42в)$$

Как уже отмечалось выше, в действительности сжатие и расширение газов протекает не адиабатически и не изотермически, а в каждом отдельном случае, в зависимости от конкретных условий (скорости процесса, степени сжатия и изолированности системы и т. д.), лишь приближается к одному из этих процессов. Такие реальные процессы, при которых имеет место отвод тепла наружу или поступление его в систему из окружающей среды, называются политропическими процессами. Подсчет физических параметров системы (P , V и T), а также ее работы при подобного рода процессах производится по уравне-

* В случае изотермического процесса значения работы как при замкнутом цикле, так и абсолютное, равны друг другу и подсчитываются по уравнениям (38) и (38 а). Более подробно понятия абсолютного и кругового адиабатического цикла, а также вывод уравнений работы для них подробно изложены в учебниках по технической термодинамике. Из определения абсолютного и кругового цикла следует, что практически все расчеты адиабатических процессов производят по уравнениям кругового цикла.

ниям политропы, аналогичным уравнениям адиабаты (39), в которые вместо показателя адиабаты κ входит показатель политропы m . Таким образом, политропические процессы определяются следующими уравнениями:

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{m-1} = \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{m-1}{m}} \quad (43)$$

$$\begin{aligned} A &= \frac{m}{m-1} P_1 V_1 \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{m-1} \right] = \\ &= \frac{m}{m-1} n R T_1 \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{m-1} \right]; \end{aligned} \quad (43a)$$

или

$$\begin{aligned} A &= \frac{m}{m-1} P_1 V_1 \left[1 - \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{m-1}{m}} \right] = \\ &= \frac{m}{m-1} n R T_1 \left[1 - \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{m-1}{m}} \right]. \end{aligned} \quad (43б)$$

Примечание. Уравнения (43а) и (43б) одинаково применимы как к адиабатическим, так и к политропическим процессам.

Если расширение газа протекает по законам адиабаты или политропы, то необходимо иметь в виду, что здесь могут иметь место два случая: 1) когда расширение идет с совершением внешней работы, т. е. когда сжатый газ действует на поршень в цилиндре расширительной машины, приводя его в движение; 2) когда расширение протекает без совершения внешней работы, т. е. когда газу при его расширении не противостоит никакое препятствие (подобно поршню). Второй случай имеет место, например, при переходе газа через вентиль (или дроссельный клапан) из сосуда высокого давления в сосуд низкого давления. Отсюда ясно, что так как во втором случае газ никакой внешней работы не совершает, то для него неприменимы уравнения (39) — (42в). Неприменимость указанных уравнений следует также из того, что вывод этих уравнений состояния основан на принципе сжатия газа за счет внешних усилий, т. е. такого сжатия, когда на этот процесс затрачивается определенная механическая работа.

Таким образом, если адиабатическое сжатие или расширение газа идет с затратой или, соответственно, с получением определенной механической работы, то подсчет любого параметра его состояния (P , V , T , A) производят по уравнениям адиабатического процесса (39) — (42б). Если же расширение газа протекает без совершения внешней работы (в «пустоту»), то здесь

указанные выше уравнения неприемлемы; в этом случае подсчет производится по эмпирическим формулам или по тепловым диаграммам (см. ниже).

В то время как при адиабатическом расширении любого газа, происходящем с совершением внешней работы, его температура сильно меняется, температура идеального газа при расширении без совершения внешней работы остается постоянной в течение всего процесса. Однако опыт показывает, что при адиабатическом расширении без совершения внешней работы температура реальных газов хотя и незначительна, но снижается; снижение его происходит за счет работы внутримолекулярных, так называемых ван-дер-ваальсовых, сил. Это явление носит название **холодильного эффекта**, для подсчета которого существует ряд эмпирических формул:

$$\Delta T = \alpha \left(\frac{273}{T_1} \right)^2 \Delta P; \quad (44)$$

$$\Delta T = (a + b \Delta P) \left(\frac{273}{T_1} \right)^2 \Delta P; \quad (44a)$$

$$\Delta P = 5,75 \left[\Delta T - 2043,55 \lg \left(1 - \frac{\Delta T}{888,5 - T_2} \right) \right] \text{ и др. } (44б)*$$

В уравнениях (44)—(44б):

$\Delta T = T_1 - T_2$ — перепад температуры;

$\Delta P = P_1 - P_2$ — перепад давления при адиабатическом расширении газа;

T_1 и P_1 — температура и давление газа до расширения, а T_2 и P_2 — после расширения;

α, a, b — коэффициенты, найденные опытом и зависящие от рода газа**.

Однако уравнения (44)—(44б) дают точные результаты только для сравнительно высоких температур и низких давлений, так как эмпирические коэффициенты, входящие в эти уравнения, в свою очередь также зависят от температуры и от давления. Поэтому подсчет конечных температур при адиабатических процессах без отдачи внешней работы в расчетной практике обычно производят при помощи тепловых T — S или I — T диаграмм (стр. 106).

Пример 1. Имеется 150 м³ водорода, который подвергают адиабатическому сжатию от 1 до 5 атa; температура газа до

* Уравнение (44 б) выведено теоретически на основании уравнений состояния реальных газов.

** Например, для углекислого газа и кислорода: $\alpha = 0,35$, $a = 0,313$, $b = 0,00085$; для воздуха $\alpha = 0,287$, $a = 0,268$, $b = 0,00086$; для азота $\alpha = 0,32$; для водорода $\alpha = 0,031$ и т. д.

сжатия 17°C . Температура и объем водорода после его сжатия определяются по уравнению (40):

$$T_2 = T_1 \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\kappa - 1}{\kappa}}; \quad V_2 = V_1^{\kappa - 1} \frac{T_1}{T_2}.$$

Подставляя в эти уравнения

$T_1 = 273 + 17^\circ$, $P_1 = 1 \text{ ата}$, $P_2 = 5 \text{ ата}$, $V_1 = 150 \text{ м}^3$ и $\kappa = 1,41$, получим:

$$T_2 = 290 \cdot 5^{0,29} = 463^\circ \text{K} (190^\circ \text{C}).$$

$$V_2^{0,41} = 150^{0,41} \cdot \frac{290}{463},$$

откуда

$$V_2 = 48,4 \text{ м}^3.$$

В приложении приведены номограммы 2 и 3, дающие возможность быстро подсчитывать отдельные параметры уравнения адиабаты и политропы.

Применим номограмму 2 для вычисления величины V_2 в примере 1. Соединяем прямой линией точки $P_1 = 1$ и $P_2 = 5$. Затем через точку пересечения ее со шкалой A (точка a) проводим прямые от точек $t = 17^\circ \text{C}$ и $V_1 = 15,0$ (или $V_1 = 150$) * до пересечения их со шкалами t_2 и V_2 . При этом на первой шкале отложится деление 189, а на второй 4,84. Следовательно, температура газа равна 189°C , а объем его после адиабатического сжатия составляет $48,4 \text{ м}^3$.

Пример 2. Компрессор засасывает 100 м^3 водорода в 1 мин. и сжимает его с 1 до 8 ата. Определить потребляемую мощность мотора для компрессора, если сжатие водорода идет адиабатически; κ для водорода 1,41 и коэффициент полезного действия (к. п. д.) передачи от мотора к компрессору 0,8.

Решение. По уравнению (42а) подсчитываем работу компрессора:

$$A = \frac{\kappa P_1 V_1}{\kappa - 1} \left[1 - \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\kappa - 1}{\kappa}} \right].$$

* Так как значение V_1 по шкале мы берем не 150, а 15,0, т. е. в 10 раз меньше, то и результат на шкале V_2 нужно увеличить в 10 раз, т. е. вместо 4,84 надо взять 48,4. По номограмме 2 такой способ подсчета можно применять только для одноименных шкал, т. е. нельзя, например, за счет увеличения или уменьшения t и P уменьшать или увеличивать V .

Подставляя сюда значения κ , P_1 , V_1 , P_2 , получим:

$$A = \frac{1,41 \cdot 10333 \cdot 100}{1,41 - 1} \left[1 - \left(\frac{8}{1} \right)^{0,29} \right] = \\ = \frac{1457000}{0,41} (1 - 1,83) = -2947000 \text{ кГм}^*.$$

Отсюда мощность компрессора:

$$W = \frac{2947000}{60 \cdot 102} = 481,5 \text{ квт},$$

или потребная (минимальная, без учета запаса) мощность мотора для компрессора равна:

$$\frac{481,5}{0,8} = 602 \text{ квт}.$$

Пример 3. Требуется посредством адиабатического расширения (с использованием работы сжатия) охладить воздух от $+25^\circ$ до -55° С. Какова при этом должна быть затрачена работа на 1 кг воздуха?

Решение. Примем состав воздуха 21% O_2 и 79% N_2 **. Отсюда приведенный молекулярный вес его: $32,0 \cdot 0,21 + 28,0 \cdot 0,79 = 28,84$. Следовательно, в 1 кг воздуха содержится азота и кислорода

$$\frac{1 \cdot 1000}{28,84} = 34,7 \text{ г-моль}.$$

По уравнению (41б) определяем работу при охлаждении 1 кг воздуха от $+25^\circ$ С ($T_1 = 298^\circ$ К) до -55° С ($T_2 = 218^\circ$ К):

$$A = \frac{nR}{\kappa - 1} (T_1 - T_2) = \frac{0,848 \cdot 34,7}{0,41} (298 - 218) = 5740 \text{ кГм}.$$

Пример 4. Воздух, имеющий давление 0,9 ата и температуру 27° С, сжимают адиабатически так, что объем его после сжатия уменьшается в 12 раз. Определить: а) давление P_2 и температуру T_2 воздуха в конце сжатия; б) давление P_3 после того, как сжатый воздух примет снова температуру 27° С.

Решение. По условию задачи отношение объемов до и после адиабатического сжатия равно 12, т. е.

$$\frac{V_1}{V_2} = 12.$$

* Не следует забывать, что отрицательный знак величины A указывает, что работа затрачивается на систему.

** Фактически воздух содержит 1% Аг; однако в технических расчетах, как правило, принимают состав воздуха 21% O_2 и 79% N_2 .

По уравнению адиабаты определяем конечное давление воздуха P_2 и температуру T_2 ; при этом начальное давление $P_1 = 0,9 \text{ ата}$ и температура $T_1 = 273 + 27 = 300^\circ \text{K}$, а для воздуха $\gamma = 1,40$, $\frac{\gamma-1}{\gamma} = 0,286$:

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{0,40} = \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{0,286}$$

Отсюда находим T_2 и P_2 :

$$T_2 = 300 \cdot 12^{0,40} = 811^\circ \text{K}, \text{ или } 538^\circ \text{C},$$

$$P_2 = 0,9 \cdot 12^{1,40} = 29,2 \text{ ата}.$$

Таким образом, после сжатия температура воздуха $t_2 = 538^\circ \text{C}$ и давление $P_2 = 29,2 \text{ ата}$. После охлаждения давление воздуха P_3 определим по уравнению Гей-Люссака:

$$P_3 = P_2 \frac{T_1}{T_2} = \frac{29,2 \cdot 300}{811} = 10,8 \text{ ата}.$$

Пример 5. Атмосферный воздух ($P = 1 \text{ ата}$) компримируют до $5,0 \text{ ата}$. Подсчитать работу сжатия 1 кг воздуха, если этот процесс протекает по закону политропы с показателем $m = 1,3$; начальная температура воздуха 27°C .

Решение. $m = 1,3$, $R = 0,848 \text{ кГМ/моль} \cdot \text{град}$,

$$T_1 = 300^\circ \text{K}, P_1 = 1 \text{ ата}, P_2 = 5,0 \text{ ата}, n = \frac{1000}{28,96} = 34,6 \text{ г-моль}^*.$$

По уравнению (436) получим:

$$A = \frac{1,3}{1,3-1} 34,6 \cdot 300 \left[1 - \left(\frac{5,0}{1} \right)^{\frac{0,3}{1,3}} \right] = 17100 \text{ кГМ на } 1 \text{ кг воздуха}.$$

Сделаем тот же подсчет, пользуясь номограммой 3. Для этого от точки 5,0 шкалы $\frac{P_2}{P_1}$ опустим перпендикуляр на линию m (1, 3). Полученную при этом точку пересечения a соединим с точкой 27 шкалы t ($T = 300^\circ \text{K}$). Эта новая линия пересечет шкалу A в точке 494. Отсюда работа сжатия 1 кг ($34,6 \text{ г-моль}$) воздуха равна:

$$A = 494 \cdot 34,6 = 17100 \text{ кГМ}^{**}$$

* Приведенный молекулярный вес воздуха равен 28,96 (см. выше закон Дальтона, пример 2, стр. 52).

** Следует обратить внимание, что на шкале A номограммы II нанесены абсолютные значения работы A . В данном случае работа затрачивается на систему. Следовательно, согласно принятому нами обозначению, работа здесь должна иметь отрицательное значение (-17100 кГМ).

Пример 6. В баллоне находится углекислый газ под манометрическим давлением 45 кг/см^2 ; температура его 27°C . Кран баллона быстро открывают и углекислый газ выпускают в окружающую среду, т. е. производят адиабатическое расширение. Определить температуру газа в момент его выпуска.

Решение. Так как по условию задачи адиабатическое расширение CO_2 протекает без совершения внешней работы, то здесь по одному из уравнений (44) — (44б) следует подсчитать холодильный эффект.

Произведем этот же подсчет по уравнениям (44) и (44а), подставляя в них: $T_1 = 300^\circ \text{K}$, $\Delta P = 46 - 1 = 45 \text{ атм}$, $\alpha = 0,35$, $a = 0,313$, $b = 0,00085$.

По уравнению (44)

$$\Delta T = 0,35 \left(\frac{273}{300} \right)^2 \cdot 45 = 13^\circ.$$

Следовательно, температура (t_2) углекислого газа в момент его выпуска из баллона равна $27 - 13 = 14^\circ \text{C}$.

По уравнению (44а):

$$\Delta T = (0,313 + 0,00085 \cdot 45) \left(\frac{273}{300} \right)^2 \cdot 45 = 13^\circ.$$

Отсюда $t_2 = (27 - 13) = 14^\circ \text{C}$.

Примечание. Как уже указывалось, подсчет холодильного эффекта по уравнениям (44) — (44б) дает неточные результаты. Поэтому в практике расчетов дроссель-эффектов всегда пользуются тепловыми ($I - T$) и энтропийными ($S - T$) диаграммами (см. примеры 5 стр. 77).

Работа изобарического процесса

Изобарический процесс это процесс, идущий при постоянном давлении ($P = \text{const}$). Такие процессы практически имеют место в работе всякого рода холодильников, теплообменников и т. п. Подставляя в уравнение (36а) $P = \text{const}$ и интегрируя полученное выражение, находим работу изобарического процесса (на n г-моль газа):

$$A = nP(V_2 - V_1), \quad (45)$$

$$A = nR(T_2 - T_1), \quad (45а)$$

где n — число г-моль газа, участвующего в процессе;
 T_1 и T_2 — начальная и конечная температура газа;
 V_1 и V_2 — начальный и конечный объем газа;
 P — давление газа во время процесса.

Количество тепла, полученное или отданное газом при этом процессе равно:

$$Q = n\bar{C}_p(T_2 - T_1), \quad (46)$$

$$Q = \frac{n\bar{C}_p T}{V_1} (V_2 - V_1), \quad (46a)$$

где $\bar{C}_p$ — средняя молекулярная теплоемкость газа в пределах температур T_1 и T_2 при постоянном давлении.

Выражение работы [уравнения (45) и (45a)] изобарического процесса в практике расчетов технологических процессов почти не применяется. Уравнения же (46) и (46a) широко используются при расчетах теплообменников, холодильников и аналогичных аппаратов, т. е. в тех случаях, когда процесс протекает с изменением температуры и объема при постоянном давлении.

Как следует из первого закона термодинамики, все тепло, сообщенное газу при изобарическом процессе, идет на изменение его внутренней энергии или, что то же, на повышение его температуры (для идеальных газов) и на производство работы расширения газа. При этом более детальное исследование уравнения (35) показывает, что на повышение температуры газа при изобарическом процессе расходуется $\frac{1}{\kappa} Q$, а на работу расширения его $\left(1 - \frac{1}{\kappa}\right) Q$ единиц тепла (κ — отношение теплоемкости газа при постоянном объеме).

Пример 1. Подсчитать работу, которую производят 3 кг-моль газа при расширении его объема 35 м³ до объема 75 м³ при постоянном давлении в 2 ата.

Решение. Подставляя данные величины в уравнение (45), получим:

$$A = 3 \cdot 2(75 - 35) = 240 \text{ кГм.}$$

Пример 2. Определить количество тепла, которое следует сообщить 6 кг-моль (6000 г-моль) газа, чтобы повысить температуру его от 17 до 67° С, если давление газа во время процесса остается постоянным (1,2 ата); средняя теплоемкость газа в пределах этих температур равна 8,2 кал/г-моль. Подсчитать также: а) какая часть тепла при этом расходуется на повышение температуры газа и какая часть — на совершение работы его расширения; б) на сколько увеличился объем газа; в) теплоемкость газа при постоянном объеме.

Решение. Из уравнения (46) находим:

$$Q_1 = 6 \cdot 8,2(340 - 290) = 2460 \text{ ккал.}$$

Работа расширения газа определяется из уравнения (45а)

$$A = 6000 \cdot 0,848 (340 - 290) = 254400 \text{ кГм}^*,$$

на что расходуется тепло:

$$Q_2 = \frac{254400}{427} = 595,8 \text{ ккал},$$

что составляет

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{595,8}{2460} = 0,242,$$

или 24,2% общего количества тепла, сообщенного газу.

Объем газа при этом увеличится на

$$\Delta V = \frac{A}{p} = \frac{254400}{6 \cdot 1,2} = 35300 \text{ л (35,3 м}^3\text{)}.$$

Теплоемкость газа при постоянном объеме определяется из следующих соотношений:

$$\text{а) } \frac{C_p}{C_v} = x; \quad \text{б) } \left(1 - \frac{1}{x}\right) Q_1 = Q_2,$$

откуда

$$\frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{C_v}{C_p}.$$

Подставляя сюда значения $\frac{Q_2}{Q_1} = 0,242$ и $C_p = 8,2$, получим:

$$C_v = 8,2 - 8,2 \cdot 0,242 = 6,22 \text{ кал/моль}.$$

Изохорический процесс

Изохорическим процессом называется процесс, протекающий при постоянном объеме ($V = \text{const}$). Все тепло, сообщаемое газу при этом процессе, идет исключительно на увеличение его внутренней энергии; вследствие постоянства объема газа работа здесь равна нулю ($A = 0$). Этот процесс выражается следующими уравнениями:

$$Q = n\bar{C}_v(T_2 - T_1) \quad (47)$$

или

$$Q = \frac{n\bar{C}_v T_1}{P_1} (P_2 - P_1), \quad (47a)$$

где

n — число молей газа;
 P_1 и T_1 — начальное состояние газа;
 P_2 и T_2 — конечное состояние газа;

* Значение R , равное 0,848, выражено для 1 г-моль газа (стр. 50).

$\bar{C}_v$ — средняя молекулярная теплоемкость газа при постоянном объеме в пределах температур T_1 и T_2 .

Изохорические процессы в промышленной практике занимают незначительное место, так как большинство производственных процессов протекает при постоянном давлении*.

Пример 1. В автоклаве находится 20 л водорода под давлением 1,2 ата и 17° С ($T_1 = 290^\circ \text{К}$). При нагревании автоклава давление в нем поднялось до 6 ата. Подсчитать: а) сколько тепла сообщено водороду в автоклаве, если молекулярная теплоемкость его при постоянном объеме $C_v = 5 \text{ кал/г-моль}$; б) до какой температуры нагреется при этом водород.

Решение. Нагревание водорода протекает при постоянном объеме, т. е. здесь имеет место изохорический процесс. Количество тепла, сообщенное водороду, определяем по уравнению (47а), где

$$n = \frac{P_1 V_1}{RT_1} = \frac{1,2 \cdot 20}{0,0821 \cdot 290} = 1,008 \text{ г-моль.}$$

Подставляя имеющиеся данные в уравнение (47а), получим:

$$Q = \frac{1,008 \cdot 5}{1,2} 290 (6 - 1,2) = 5846 \text{ кал.}$$

По уравнению (47) определяем температуру водорода T_2 после его нагревания:

$$5846 = 1,008 \cdot 5 (T_2 - 290),$$

откуда

$$T_2 = 1450^\circ \text{К} (1177^\circ \text{С}).$$

Можно определить T_2 и непосредственно по закону Гей-Люссака. Так как объем водорода в этом процессе не изменился ($V_1 = V_2$), то

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2},$$

откуда

$$T_2 = \frac{6 \cdot 290}{1,2} = 1450^\circ \text{К.}$$

УРАВНЕНИЕ ТЕПЛОВОГО БАЛАНСА

Как уже было указано выше, в основе уравнения теплового баланса любого процесса или аппарата лежит закон сохранения энергии, согласно которому количество теплоты ($\Sigma Q'$), поступающей в данный процесс, если в последнем нет превращения

* За исключением работы автоклавов.

ее в другой вид энергии, равно количеству теплоты, выделяющейся при процессе $\Sigma Q''$)*,

$$\Sigma Q' = \Sigma Q'' \quad (48)$$

или

$$\Sigma Q' - \Sigma Q'' = 0. \quad (48a)$$

При составлении теплового баланса должна быть учтена вся теплота как приходящая, как и расходуемая в данном процессе: 1) теплота, которую несут с собой входящие и выходящие продукты; 2) теплота, образующаяся за счет физических и химических превращений, если таковые имеют место в данном процессе (теплота химической реакции, теплота растворения, теплота плавления, возгонки, парообразования и пр.); 2) теплота, теряемая аппаратом в окружающую среду, и т. д. При этом необходимо отметить, что в уравнение теплового баланса входят, главным образом, следующие величины:

в приход: а) теплота (Q_1), входящая в аппарат продуктов; б) теплота (Q_2) физических и химических превращений, протекающих в данном аппарате**; в) теплота (Q_3), вносимая за счет посторонних продуктов, не принимающих непосредственного участия в процессе (например, подогрев извне);

в расход: г) теплота (Q_4) выходящих из аппарата продуктов; д) потери тепла (Q_5) в окружающую среду. Как уже было указано, в расходе может быть также и величина Q_2 , если она является отрицательной.

Таким образом, уравнение теплового баланса (48) принимает следующий вид:

$$Q_1 + Q_2 + Q_3 = Q_4 + Q_5. \quad (48б)$$

Подсчет каждой из указанных величин является одной из главных задач при расчете технологического процесса и для проектирования химической аппаратуры. Остановимся кратко на каждой из них.

а) Q_1 — теплота входящих в аппарат продуктов — подсчитывается по уравнению

$$Q_1 = M_s i \quad (49)$$

* Если все тепло или часть его в данном процессе превращается в другой вид энергии, например, в механическую работу или работу электрического тока и т. п., то эта работа должна входить в одно из значений $\Sigma Q''$ уравнения (48) или (48а). При этом другой вид энергии необходимо обязательно выражать в эквивалентном количестве тепловой энергии.

** Величина Q_2 может быть отнесена и в правую часть уравнения (48), т. е. в расход, если данное химическое или физическое превращение идет с поглощением тепла.

или же

$$Q = M_s \bar{C} t, \quad (49a)$$

где M_s — количество продуктов, входящих в процесс (в кг, м³ или молях)*; эту величину берут из данных материального баланса, который обычно подсчитывают раньше теплового баланса;

i — теплосодержание продуктов при данной температуре;

$\bar{C}$ — средняя теплоемкость продуктов при температуре t поступления их в процесс;

t — температура продуктов при поступлении в процесс.

Величина $\bar{C}$ должна быть взята или подсчитана в соответствии с величиной M_s : если M_s взято в килограммах, то $\bar{C}$ следует взять в больших калориях; если M_s взято в кубических метрах, то $\bar{C}$ — в калориях на кубический метр и т. д. Значение теплоемкости для очень многих продуктов (главным образом, для газов) очень сильно зависит от их температуры и давления. Кроме того, для газов оно также зависит и от того, протекает ли данный процесс при постоянном объеме или при постоянном давлении, т. е. протекает ли процесс изохорически или изобарически.

Так как теплоемкость играет одну из самых существенных ролей в тепловых подсчетах, мы на ней более подробно остановимся ниже.

В большинстве случаев при техно-химических расчетах приходится иметь дело не с чистыми веществами, а со смесями их. Теплоемкость же и теплосодержание последних почти всегда неизвестны, так как таблицы и формулы теплоемкости и теплосодержания имеются только для чистых веществ. Поэтому в случае подсчета величины Q_1 для продуктов, состоящих из нескольких компонентов (например, смесь водяного пара, водорода, окиси углерода и т. п.), формулы (49) и (49a) примут следующий вид:

$$Q_1 = \Sigma M_s \bar{C} t = t (M_1 \bar{C}_1 + M_2 \bar{C}_2 + M_3 \bar{C}_3 + \dots) \quad (49б)$$

или

$$Q_1 = M_s t (m_1 \bar{C}_1 + m_2 \bar{C}_2 + m_3 \bar{C}_3) \quad (49в)$$

или

$$Q_1 = M_s i_1 + M_s i_2 + M_s i_3 + \dots \quad (49г)$$

или же

$$Q_1 = M_s (m_1 i_1 + m_2 i_2 + m_3 i_3 + \dots), \quad (49д)$$

* Если значение M_s для газов берется в объемных единицах, то объем газа нужно обязательно привести к нормальным условиям, т. е. 0° С и 760 мм рт. ст.

где $M_{s_1}, M_{s_2}, M_{s_3}, \dots$ — количество каждого компонента в отдельности;

M_s — общее их количество, которое равно

$$M_s = M_{s_1} + M_{s_2} + M_{s_3} \dots$$

$m_1, m_2, m_3 \dots$ — доля каждого компонента в единице объема (или веса) всей смеси их;

$\bar{C}_1, \bar{C}_2, \bar{C}_3 \dots$ — соответствующие средние теплоемкости;

$i_1, i_2, i_3 \dots$ — соответствующие теплосодержания.

Таким образом, при подсчете величины Q_1 вопрос сводится к нахождению значений $\bar{C}$ и t или же i , так как величины $M_{s_1}, M_{s_2}, M_{s_3}$ обычно известны из материального баланса или из задания.

Определим, например, количество тепла Q_1 , которое несут с собой 200 м³ газа (приведенных к нормальным условиям), состоящего из 25% N_2 и 75% H_2 при температуре 400°С, если средние удельные теплоемкости H_2 и N_2 при этой температуре $C_{H_2} = \frac{6,98}{22,4} = 0,312$ ккал/м³, а $C_{N_2} = \frac{7,08}{22,4} = 0,316$ ккал/м³ (см. табл. 10).

Пользуясь приведенными выше уравнениями, получим [по уравнению (49в)]:

$$\begin{aligned} Q_1 &= Gt_1(m_1\bar{C}_{N_2} + m_2\bar{C}_{H_2}) = \\ &= 200 \cdot 400(0,25 \cdot 0,316 + 0,75 \cdot 0,312) = 25\,040 \text{ ккал.} \end{aligned}$$

или, принимая во внимание, что в 200 м³ содержится:

$$G_1 = \frac{200 \cdot 25}{100} = 50 \text{ м}^3 N_2 \text{ и } G_2 = \frac{200 \cdot 75}{100} = 150 \text{ м}^3 H_2,$$

получим по уравнению (49б):

$$Q_1 = 400(50 \cdot 0,316 + 150 \cdot 0,312) = 25\,040 \text{ ккал.}$$

Подсчитаем количество тепла по уравнению (49г). Теплосодержание 1 кг-моль (22,4 м³) N_2 при 400°С равно 2831 ккал, а теплосодержание 1 кг-моль H_2 при той же температуре равно 2791 ккал (см. табл. 16). Отсюда, теплосодержание 1 м³ N_2 будет:

$$i_{N_2} = \frac{2831}{22,4} = 126,4 \text{ ккал,}$$

а теплосодержание 1 м³ H₂

$$i_{H_2} = \frac{2791}{22,4} = 124,6 \text{ ккал.}$$

Величина Q₁, определенная по уравнению (49г), равна:

$$Q_1 = 126,4 \cdot 50 + 124,6 \cdot 150 = 25010 \text{ ккал}^*.$$

Следовательно, для подсчета величины Q₁ (а также Q₃ и Q₄, см. ниже) необходимо знать или уметь вычислять значение средних теплоемкостей $\bar{C}$ или же теплосодержаний i данных веществ. С этим мы более подробно познакомимся ниже.

б) Q₂ — теплота химических и физических превращений, протекающих в данном процессе. Как было указано выше, эта величина включает или теплоту протекающих химических реакций, или теплоту превращения продукта из одного агрегатного состояния в другое (например, из жидкости в пар или твердое тело), или теплоту растворения и т. д., или же, наконец, и то и другое одновременно. Таким образом, в значение Q₂ могут входить несколько величин в зависимости от того, какие химические и физические превращения имеют место в данном процессе. Поэтому при подсчете величины Q₂ необходимо предварительно знать и ясно представлять себе эти превращения. Значения тепловых величин (тепловой эффект реакции, теплоты парообразования и т. д.), всегда берут из таблиц и диаграмм, где они даются в калориях для определенных условий и отнесены к определенному количеству вещества. Эти табличные данные нередко приходится пересчитывать для тех условий работы (давления и температуры), при которых должен работать рассчитываемый аппарат **. Величины, входящие в значение Q₂, могут быть положительными и отрицательными; это обстоятельство всегда необходимо иметь в виду при подстановке этих величин в уравнение теплового баланса. Положительные значения этих величин следует относить к приходу тепла, отрицательные — к расходу.

в) Q₃ — теплота, подающаяся к аппарату извне через его стенки продуктами, не принимающими непосредственного участия в процессе (например, подогрев аппарата горячими газами, сжигание под ним топлива и т. п.). Эта величина подсчитывается в зависимости от конкретных условий, т. е. от того, какой продукт и в каком виде является здесь носителем тепловой энергии

* Расхождение, полученное за счет округления цифр при подсчетах составляет 25040—25010 = 30 ккал, или $\frac{30 \cdot 100}{25040} = 0,12\%$.

** Подсчет и нахождение по таблицам и диаграммам теплосодержаний, теплот растворения, парообразования и т. п., а также законы, которым подчиняются эти величины, будут рассмотрены ниже.

г) Q_4 — теплота уходящих из аппарата продуктов — подсчитывается точно так же, как и количество теплоты Q_1 .

д) Q_5 — тепловые потери в окружающую среду, которые вызываются теплопроводностью стенок аппарата, переходом тепловой энергии в лучистую и конвекцией. В основе подсчетов величины Q_5 лежат законы теплопередачи. Учение о теплопередаче составляет обширную область знания, которая при современном ее состоянии дает достаточно точные методы вычисления теплотерь. В большинстве случаев основные теплотери в производственных процессах происходят за счет теплопроводности стенок аппарата. Эти потери тепла подсчитываются по уравнениям:

в случае плоских стенок:

$$Q'_{cm} = \frac{\lambda}{\delta} \Delta t F \tau, \quad (50)$$

в случае цилиндрических стенок:

$$Q'_{cm} = \frac{2,74 \lambda L \Delta t \tau}{\lg \frac{r_a}{r_i}}. \quad (50a)$$

В уравнениях (50) — (50a):

Δt — разность температур между внутренней (t_1) и внешней (t_2) стенками аппарата ($\Delta t = t_1 - t_2$);

F — поверхность стенки в m^2 ;

δ — толщина стенки в m ;

L — длина стенки цилиндра в m ;

r_i — внутренний радиус стенки цилиндра в m ;

r_a — внешний радиус стенки цилиндра в m ;

τ — время в часах;

λ — коэффициент теплопроводности материала стенки в $ккал/м \cdot час \cdot град$.

Для твердых тел значение λ обычно берут из таблиц; для жидкостей и газов коэффициент теплопроводности чаще всего определяют по формулам:

Для жидкостей:

$$\lambda = \frac{0,239 \cdot \gamma^{2,15} \bar{c}^{1,55} M^{0,192}}{\eta^{0,12}} \text{ ккал/м} \cdot \text{час} \cdot \text{град}, \quad (51)$$

для газов

$$\lambda = 1,25 \eta (1,8 \bar{c}_p - \bar{c}_v), \quad (51a)$$

где γ — удельный вес жидкости;

$\bar{c}$ — средняя удельная теплоемкость жидкости;

$\bar{c}_p$ и $\bar{c}_v$ — средняя удельная теплоемкость газов при постоянном давлении и постоянном объеме;

M — молекулярный вес жидкости;

η — вязкость жидкости или газа в сантипуазах.

Следует, однако, отметить, что при составлении теплового баланса процессов иногда величиной Q_5 задаются на основе практических данных или же выводят ее как разность между $(Q_1 + Q_2 + Q_3)$ и Q_4 .

ТЕПЛОЕМКОСТЬ

При тепловых расчетах следует различать теплоемкость вещества при данной температуре, которая называется истинной его теплоемкостью (C_s), и теплоемкость в пределах заданных температур $t_1 - t_2$, которая носит название средней теплоемкости ($\bar{C}_s$). Исчисляется теплоемкость, как правило в калориях на 1 градус*.

Истинная теплоемкость представляет собой отношение бесконечно малого количества тепла (dQ), затраченного на нагревание единицы массы вещества к бесконечно малому повышению его температуры (dT).

$$C_s = \frac{dQ}{dT}. \quad (52)$$

Средней теплоемкостью ($\bar{C}_s$) называется количество тепла, которое необходимо для повышения температуры единицы массы вещества на 1° в температурном интервале $t_1 - t_2$. Следовательно, средняя теплоемкость выражается частным от деления количества тепла (Q), затраченного на нагревание тела от T_1 до T_2 на разность этих температур:

$$\bar{C}_s = \frac{Q}{T_2 - T_1} = \frac{Q}{t_2 - t_1} \quad (53)$$

В таблицах значение $\bar{C}_s$ обычно дается с указанием этого интервала температур.

Теплоемкость веществ, отнесенная к весовым единицам измерения их массы, называется удельной теплоемкостью (c кал/г·град., c ккал/кг·град, c дж/кг·град), а к молярным единицам измерения — молярной теплоемкостью

* В некоторых таблицах теплоемкость дается в джоулях на градус (например, в справочниках Технической энциклопедии). Для перевода в большие калории необходимо значение теплоемкости в джоулях разделить на переводный коэффициент 4,182 (или умножить на 0,239), так как 1 джоуль равен 0,239 ккал.

(C кал/моль·град, C ккал/кг-моль-град). Иногда теплоемкости газов выражают в ккал на 1 м³ или в кал на 1 л объема газа (ккал/м³·град и т. д.). Это выражение называется объемной теплоемкостью ($C_{об}$). Для газов, кроме того, особенно важно различать теплоемкости при постоянном объеме (C_v , $\bar{C}_v$, и т. д.) и постоянном давлении (C_p , $\bar{C}_p$ и т. д.), так как значения их сильно отличаются друг от друга.

Таким образом, пользуясь таблицами теплоемкостей, необходимо всегда иметь в виду единицу измерения, для которой они рассчитаны.

При всех подсчетах теплового баланса, как правило, пользуются средней теплоемкостью ($\bar{c}$, $\bar{C}_p$ и т. д.) от 0° до $t^\circ\text{C}$. При этом получают изменение количества тепла при $t^\circ\text{C}$, по сравнению с количеством его при 0°С. Так, например, если требуется определить, сколько тепла отдадут 2 кг водяных паров при охлаждении их от 400 до 200°С, то надо взять среднюю теплоемкость пара между 400 и 200°С или же найти отдельно среднюю теплоемкость водяного пара от 0° до 200°С, подсчитать отдельно относительные количества тепла при $t_1 = 400^\circ\text{C}$ и при $t_2 = 200^\circ\text{C}$ и вычесть одно из другого. Полученное количество тепла q определит собой тепло, отданное водяным паром при его охлаждении, т. е.

$$q = 2 \cdot \bar{c} (400 - 200) \text{ ккал},$$

где $\bar{c}$ — средняя удельная теплоемкость водяного пара между 400 и 200°С,
или же

$$q = 2 (\bar{c}_{400} \cdot 400 - \bar{c}_{200} \cdot 200) \text{ ккал},$$

где $\bar{c}_{400}$ — средняя удельная теплоемкость водяного пара от 0° до 400°С и $\bar{c}_{200}$ — от 0° до 200°С.

Из этого примера видно, что величина q может быть подсчитана для любого интервала температур, лишь бы была известна средняя теплоемкость вещества для предельных температур этого интервала (от 0°С).

Пределов температур, в которых ведутся тепловые подсчеты, может быть бесчисленное множество. Так, например, если в таблице дается значение средней теплоемкости (c_s или $\bar{C}_s$) между 0° и 400°С, то это ее значение будет правильным только в интервале температур от 0° до 400°С.

Если же брать пределы температур 200—400°С, 300—400°С, 100—400°С, 0—100°С и т. д., то теплоемкость будет иметь уже другое значение.

Таких пределов в интервале $0-400^{\circ}\text{C}$ будет очень много, и указанное значение средней теплоемкости в каждом случае будет различно.

Таблица значений средней теплоемкости для любого интервала температур получилась бы очень громоздкой и неудобной для пользования. Поэтому средние теплоемкости $\bar{c}_v$, $\bar{c}_p$, $\bar{C}_p$ и т. д. обычно даются в пределах от 0°C до температуры, указанной в таблице.

Допустим, что найденное в таблице значение средней удельной теплоемкости для какого-либо вещества равно $0,455$ при 500°C^* . Это значит, что для нагревания одного кг данного вещества на 1° в пределах от 0° до 500°C необходимо в среднем затратить $0,455$ ккал тепла. При этом в расчетах значение $\bar{c}$, равное $0,455$ ккал, можно вполне точно брать только в пределах от 0° до 500°C . Если же это вещество нагревается от 400 до 500°C или охлаждается от 500 до 400°C , то указанная величина теплоемкости, равная $0,455$, будет уже не вполне точна. Точное значение средней теплоемкости можно вычислить для любых пределов температуры, если известна математическая зависимость истинной удельной теплоемкости от температуры. Это вычисление производится при помощи интегрирования уравнений истинных теплоемкостей, на чем мы коротко остановимся ниже. В практике же тепловых расчетов гораздо легче и быстрее приспосабливать такое вычисление непосредственно на основании средних теплоемкостей от 0° до $t^{\circ}\text{C}$, как это было показано выше на примере охлаждения водяного пара от 400 до 200°C^{**} .

Теплоемкость газов зависит от температуры и давления. Теплоемкость жидкостей и твердых тел с давлением не изменяется или изменяется так мало, что в практических расчетах этим вполне можно пренебречь. В зависимости от температуры теплоемкость их изменяется, но в значительно меньшей степени, чем теплоемкость газов; почти не изменяется теплоемкость твердых тел при высоких температурах.

Если изменение теплоемкости какое-либо вещество в зависимости от температуры выразить графически, то при переходе его через различные агрегатные состояния в большинстве случаев получатся кривые, подобные изображенным на рис. 7.

Из определения понятий удельная, молекулярная и объемная теплоемкости следует, что

$$C = Mc \quad \text{и} \quad \bar{C} = M\bar{c}; \quad (54)$$

* Вместо термина «средняя теплоемкость от 0° до $t^{\circ}\text{C}$ » в практике обычно применяется термин «средняя теплоемкость при $t^{\circ}\text{C}$ ».

** Еще лучше, удобнее и точнее вести тепловой подсчет, непосредственно пользуясь значениями теплосодержаний (стр. 98 пример 2).

Кроме того, для газов:

$$C = 22,4C_{об} \quad \text{и} \quad \bar{C} = 22,4\bar{C}_{об} \quad (54a)$$

и для жидкостей:

$$\rho c = C_{об}, \quad (54б)$$

где $C, \bar{C}, c, \bar{c}, C_{об}, \bar{C}_{об}$ — соответственно истинная молекулярная, средняя молекулярная, истинная удельная, средняя удельная, объемная и средняя объемная теплоемкость вещества;

M — молекулярный вес;

ρ — плотность жидкости.

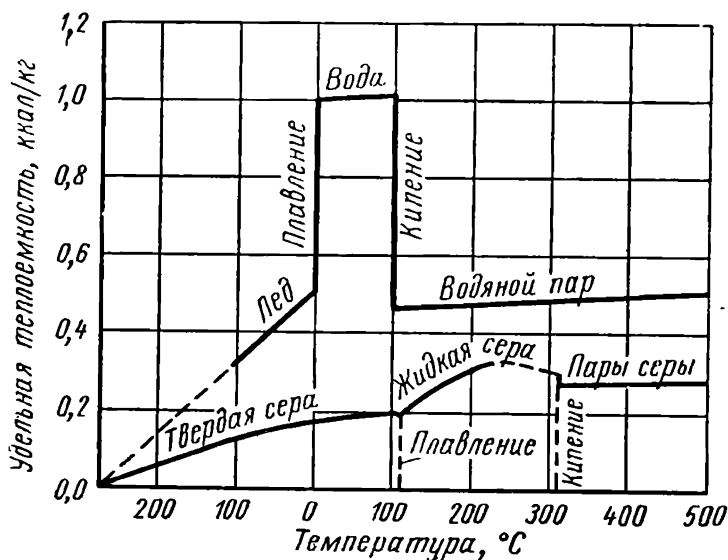


Рис. 7. Схема температурной зависимости удельной теплоемкости воды и серы в их различных агрегатных соединениях

Зависимость теплоемкости от температуры и давления. Как было указано выше, теплоемкость почти всех тел зависит от температуры. Эта зависимость на основании экспериментальных данных имеет следующий вид *:

$$C_s = a + bT + cT^2, \quad (55)$$

* Иногда (в очень редких случаях) температурная зависимость теплоемкости выражается четырехчленным уравнением:

$$c = a + bT + cT^2 + dT^3.$$

где a , b , c — эмпирические коэффициенты, найденные для каждого вещества из опыта;

T — температура, при которой определяют значение теплоемкости вещества.

Так, например, если истинная молекулярная теплоемкость азота выражается уравнением (см. табл. 6).

$$C = 6,30 + 0,001819T + 0,345 \cdot 10^{-6} T^2,$$

то при температуре 123°C ($T = 400^\circ \text{K}$) значение ее равно:

$$\begin{aligned} C_{123} &= 6,30 + 1,819 \cdot 10^{-3} \cdot 400 + 0,345 \cdot 10^{-6} \cdot 400^2 = \\ &= 7,082 \text{ кал} \cdot \text{моль}. \end{aligned}$$

Зная температурную зависимость истинной теплоемкости вещества, нетрудно определить эту зависимость и для средней теплоемкости его в любых интервалах температур T_1 — T_2 . Для этого из уравнения (52) путем его интегрирования определяют значение Q , а затем, подставив его в уравнение (53), получают выражение для средней удельной теплоемкости:

$$\bar{C}_s = \frac{1}{T_2 - T_1} \int_{T_1}^{T_2} (a + bT + cT^2) dT \quad (56)$$

или, после интегрирования:

$$\bar{C}_s = a + \frac{b}{2} \frac{(T_2^2 - T_1^2)}{(T_2 - T_1)} + \frac{c}{3} \frac{(T_2^3 - T_1^3)}{(T_2 - T_1)}, \quad (56a)$$

откуда

$$\bar{C} = a + \frac{b}{2} (T_2 + T_1) + \frac{c}{3} (T_2^2 + T_1 T_2 + T_1^2) \quad (56b)$$

Практически в таблицах справочников температурная зависимость средней теплоемкости приводится с указанием интервала температур T_1 — T_2 . В этом случае уравнение (56b) имеет следующий вид:

$$\bar{C}_s = a_1 + b_1 T + c_1 T^2, \quad (56b)$$

где a_1 , b_1 , c_1 — эмпирические коэффициенты;

T — температура, при которой подсчитывается значение $\bar{C}_s$ в интервале температур, указанных в таблице.

Указанная выше зависимость теплоемкостей газов, твердых тел и жидкостей от температуры дана в табл. 6—9, 12—14 и 15. Теплоемкость твердых и жидких тел практически не зависит от давления. Теплоемкость же газов в зависимости от давления

меняется значительно, что ясно видно из приведенных здесь диаграмм (рис. 8 и 9) для воздуха и водяных паров.

Пример 1. Определить значение средней молекулярной теплоемкости аммиака в интервале температур от 27 до 127°С ($T_1 = 300^\circ$, $T_2 = 400^\circ$), если зависимость истинной его теплоемкости от температуры передается уравнением

$$C_p = 5,92 + 0,8963 \cdot 10^{-2} T - 1,764 \cdot 10^{-6} T^2.$$

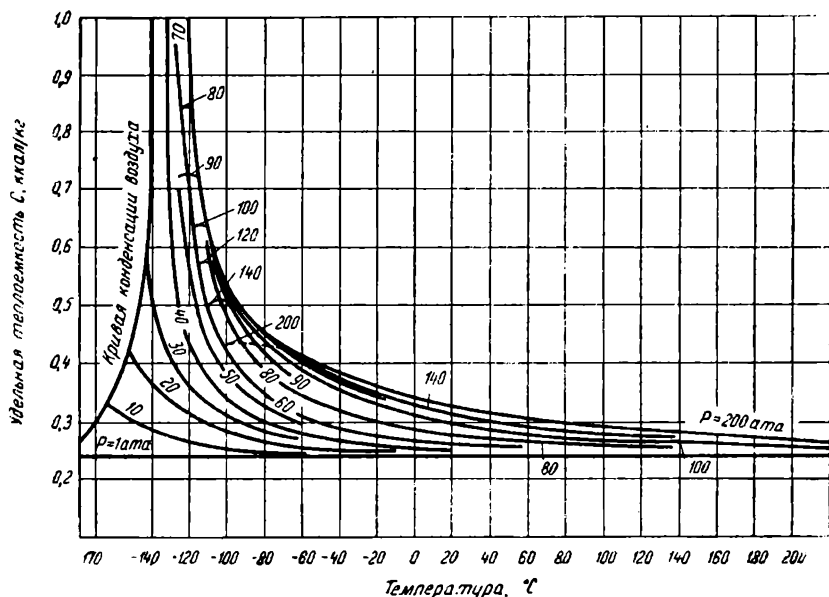


Рис. 8. Зависимость истинной удельной теплоемкости воздуха от температуры и давления

Решение. Пользуясь уравнением (566), находим:

$$\begin{aligned} \bar{C}_p &= 5,92 + \frac{0,8963 \cdot 10^{-2}}{2} \cdot (400 + 300) - \\ &- \frac{1,764 \cdot 10^{-6}}{3} (400^2 + 300 \cdot 400 + 300^2) = 8,84 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}. \end{aligned}$$

Пример 2. Пользуясь табличными данными, подсчитать:
а) истинную молекулярную и удельную теплоемкость воздуха при постоянном давлении и постоянном объеме при 400°С, если $\frac{C_p}{C_v} = \kappa$ для воздуха равно 1,4;

б) объемную теплоемкость и в) среднюю теплоемкость в температурных интервалах 200—500° С.

Решение. Температурная зависимость истинной молекулярной теплоемкости воздуха выражается следующим упрощенным уравнением (см. табл. 6):

$$C_p = 6,50 + 0,001 T.$$

Отсюда:

а) истинная молекулярная теплоемкость воздуха при постоянном давлении при 400° С ($T=673^\circ \text{K}$) равна:

$$C_{p, 400^\circ} = 6,50 + 0,001 \cdot 673 = 7,173 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}.$$

а при постоянном объеме:

$$C_{v, 400^\circ} = \frac{7,173}{1,4} = 5,12 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}.$$

Приведенный молекулярный вес воздуха (с учетом аргона) равен 28,96. Следовательно, истинная удельная теплоемкость его при 400° равна:

$$C_{p, 400^\circ} = \frac{7,173}{28,96} = 0,248 \text{ кал/г};$$

б) учитывая, что 1 моль любого газа занимает объем 22,4 л (0,0224 м³), находим, что истинная объемная теплоемкость воздуха при постоянном давлении составит:

$$C_{об, 400^\circ} = \frac{7,173}{22,4} = 0,320 \text{ ккал/м}^3;$$

в) средняя молекулярная теплоемкость воздуха при постоянном давлении в пределах 200—500° С ($T_1=473^\circ \text{K}$), $T_2=773^\circ \text{K}$) определится по уравнению (566)

$$\bar{C}_p = 6,5 + \frac{0,001}{2} (773 + 473) = 7,12 \text{ кал/моль}.$$

Зависимость C_p и C_v для газов. В соответствии с первым законом термодинамики

$$dQ = dU + A$$

теплоемкость может быть выражена следующим уравнением:

$$C_s = \frac{\partial Q}{\partial T} = \frac{\partial U}{\partial T} + \frac{dA}{dT}. \quad (57)$$

Если нагревание вещества происходит без изменения его объема ($V=\text{const}$), то, как известно из предыдущего, в этом процессе

$$dA = 0.$$

Отсюда теплоемкость тела при постоянном объеме (C_v) равна:

$$C_v = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \quad (58)$$

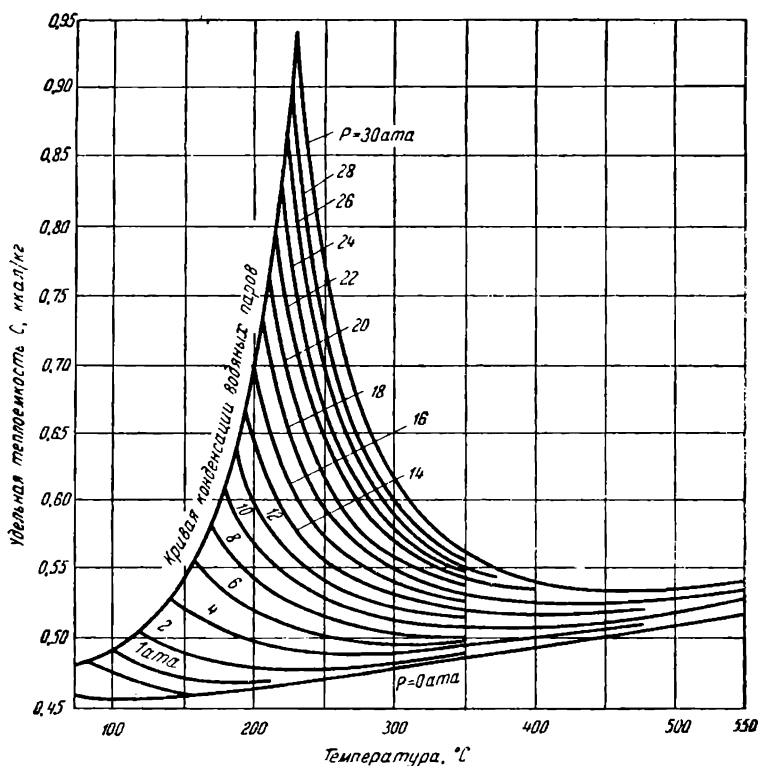


Рис. 9. Зависимость истинной удельной теплоемкости водяных паров от температуры и давления

Аналогично этому выражение теплоемкости тела при постоянном давлении ($P = \text{const}$, $dA = PdV$) примет следующий вид:

$$C_p = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (59)$$

Отсюда следует, что C_p всегда больше C_v , так как при нагревании тела при постоянном давлении тепло расходуется не только на изменение внутренней энергии тела, но и на работу

его расширения. Разность между C_p и C_v составляет:

$$C_p - C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v.$$

Для идеального состояния газа $\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v$, так как здесь силы взаимного притяжения молекул друг к другу ничтожно малы. Следовательно,

$$C_p - C_v = P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p.$$

Согласно уравнению Менделеева — Клапейрона (для 1 моля газа) $V = \frac{RT}{P}$; тогда:

$$C_p - C_v = P \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{RT}{P} \right). \quad (60)$$

Дифференцируя правую часть полученного уравнения при $P = \text{const}$, получим:

$$C_p - C_v = R = 1,985 \text{ ккал/кг-моль} \cdot \text{град}. \quad (60a)$$

Таким образом, разность между молекулярными теплоемкостями идеального газа при постоянном давлении и постоянном объеме численно равна газовой постоянной. Для реальных газов эта разность несколько больше, но при технических расчетах, в случае если не требуется большой точности, значение $C_p - C_v = 1,985$ вполне приемлемо. Из уравнений (54a) и (60a) разность между удельными теплоемкостями составляет:

$$c_p - c_v = \frac{1,985}{M}, \quad (60b)$$

где M — молекулярный вес газа.

Теплоемкость смесей. Теплоемкость смесей, если между их составными частями не происходит химического взаимодействия, подчиняется свойствам аддитивности, т. е. ее можно подсчитывать, пользуясь правилами смешения, на чем мы уже останавливались при рассмотрении закона Дальтона (стр. 52):

$$c = \frac{1}{100} (ac_1 + bc_2 + \dots) \quad (61)$$

или

$$C = \frac{1}{100} (a_0 C_1 + b_0 C_2 + \dots), \quad (61a)$$

где $a, b \dots$ — процентное содержание (по весу) отдельного компонента в смеси;

c_1, c_2 — соответствующие удельные теплоемкости;

a_0, b_0 — молярный (а для газов то же, что и объемный) процент отдельного компонента в смеси;

C_1, C_2 — соответствующие молярные теплоемкости.

Пользуясь этим правилом, подсчитывают величину всех видов теплоемкости газовых смесей, технических продуктов, суспензий, эмульсий и т. п. Так, например, теплоемкость железной руды, имеющей состав (по весу): 7,5% влаги, 84,1% Fe_2O_3 и 8,4% пустой породы (SiO_2 и проч.) определится:

$$c = 0,075 \cdot 1,0 + 0,841 \cdot 0,146 + 0,084 \cdot 0,278 = 0,221 \text{ ккал/кг},$$

где 1,0 — теплоемкость воды, 0,146 — теплоемкость Fe_2O_3 и 0,278 — пустой породы.

Теплоемкость жидкостей. Как уже указывалось выше, теплоемкость жидкостей и, в частности, жидких растворов практически не зависит от давления. Поэтому табличными данными теплоемкости жидких тел в справочниках можно пользоваться для любых давлений. В табл. 15 приведены теплоемкости некоторых жидкостей и сжиженных газов.

С повышением температуры теплоемкость жидкостей обычно незначительно возрастает.

Теплоемкость растворов, с повышением их концентрации, как правило, падает и не подчиняется строго свойствам аддитивности. Однако без особо грубой ошибки теплоемкость растворов в пределах концентраций до 40—50% можно определить по правилу смешения, как это имело место в случае газовых смесей. Так, например, если теплоемкость воды равна 1,0 ккал/кг, а теплоемкость углекислого натрия 0,279 ккал/кг, то теплоемкость 20-процентного раствора соды равна:

$$c = 0,8 \cdot 1,0 + 0,2 \cdot 0,279 = 0,858 \text{ ккал/кг}^*.$$

Для водных растворов кислот и щелочей подсчет теплоемкости по правилу смешения приемлем только при незначительных концентрациях, так как кислоты и щелочи при растворении их в воде претерпевают глубокие физико-химические изменения.

На рис. 10 приведена зависимость теплоемкости некоторых водных растворов и кислот, щелочей и солей от концентрации.

Теплоемкость твердых тел. Значение теплоемкости твердых тел обычно берется из таблиц, которые составлены на основании опытных данных (см. табл. 12—14).

Для приближенных и ориентировочных подсчетов можно пользоваться эмпирической формулой, которая дает очень про-

* Значение теплоемкости, 20%-процентного раствора соды, определенное опытом, равно 0,858 (рис. 10 или Справочник технической энциклопедии, т. VII, стр. 309).

стую зависимость молекулярной теплоемкости твердого тела (C) от числа атомов (n) в молекуле:

$$C = 6,4n \text{ кал/}^\circ\text{г-атом.} \quad (62)$$

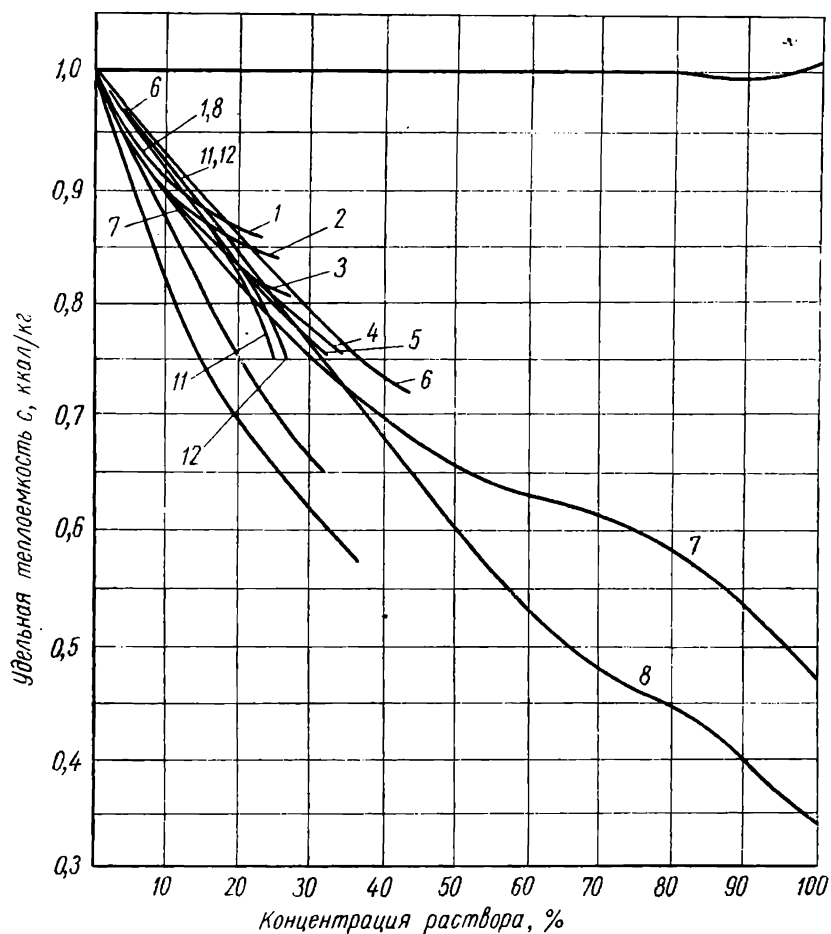


Рис. 10. Зависимость удельной теплоемкости растворов некоторых кислот, солей и щелочей от их концентрации при 20° С:

1— Na_2CO_3 ; 2— NaOH ; 3— NaCl ; 4— Na_2SO_4 ; 5— $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; 6— NH_4Cl ; 7— HNO_3 ; 8— H_2SO_3 ; 9— HCl ; 10— CaCl_2 ; 11— NH_4NO_3 ; 12— NaNO_3

Так, например, молекулярная теплоемкость сплава CuAl , состоящего из двух атомов ($n=2$), равна $C=6,4 \cdot 2=7$ С. Д. Бесков

$= 12,8 \text{ ккал/г-моль}$; теплоемкость хлорплатината калия, состоящего из 9 атомов ($n = 9$), равна $C = 6,4 \cdot 9 = 57,6 \text{ ккал/г-моль}^*$.

Для большинства соединений уравнение (62) дает очень большое расхождение с опытными значениями теплоемкости C . Поэтому в практической расчетной работе этим уравнением пользоваться не рекомендуется.

При вычислении теплоемкости твердых тел наиболее употребительной является эмпирическая формула, на основании которой теплоемкость твердых соединений подчиняется правилу аддитивности, т. е. равна алгебраической сумме теплоемкостей элементов, входящих в данное соединение:

$$C_s = \sum n C_s', \quad (63)$$

где n — доля элемента, входящего в данное соединение;

C_s' — соответствующая теплоемкость данного элемента.

Формула (63) особенно пригодна для подсчета теплоемкостей сплавов. Вследствие эмпиричности указанной формулы необходимо брать для суммирования следующие значения теплоемкости элементов:

Элемент	Н	О	Н	С	Р	В	Si	остальные элементы
Атомная теплоемкость, ккал/кг-моль.	2,4	4,0	5,0	1,8	5,4	3,8	См. табл. 15 и 16	

Пример 1. Подсчитать молекулярную теплоемкость медного колчедана (халькопирита).

Решение. Химическая формула халькопирита CuFeS_2 . Атомная теплоемкость меди $C_{\text{Cu}} = 0,094 \cdot 63,54 = 6,0 \text{ ккал/кг-атом}$; железа $C_{\text{Fe}} = 0,11 \cdot 55,9 = 6,1 \text{ ккал/кг-атом}$ (см. табл. 13) и серы $C_s = 5,4 \text{ ккал/кг-атом}$. Молекулярная теплоемкость медного колчедана по формуле (63) равна:

$$C_{\text{CuFeS}_2} = 1 \cdot 6,0 + 1 \cdot 6,1 + 2 \cdot 5,4 = 23,9 \text{ ккал/кг-моль}.$$

Пример 2. Подсчитать удельную теплоемкость нафталина C_{10}H_8 .

Решение. По формуле (63) имеем:

$$C_{\text{C}_{10}\text{H}_8} = 10 \cdot 1,8 + 8 \cdot 2,4 = 37,2 \text{ ккал/кг-моль}$$

или (молекулярный вес нафталина равен 128,0)

$$C_{\text{C}_{10}\text{H}_8} = \frac{37,2}{128,0} = 0,29 \text{ ккал/кг}^{**}.$$

* Значение теплоемкости, найденное экспериментально, составляет для CuAl 11,8 ккал/г-моль для $\text{K}_2\text{P}(\text{Cl})_6$ 54,9 ккал/г-моль.

** Найденное опытом значение $C_{\text{C}_{10}\text{H}_8} = 0,31 \text{ ккал/кг}$.

Пример 3. Подсчитать удельную теплоемкость сплава, состоящего из 50,7% Bi, 25,0% Pb, 10,1% Cd и 14,2% Sn.

Решение. Пользуясь приведенными в справочниках данными теплоемкости отдельных компонентов, входящих в состав сплава (см. табл. 14), находим:

$$c = 0,507 \cdot 0,0303 + 0,25 \cdot 0,0297 + 0,101 \cdot 0,0555 + \\ + 0,142 \cdot 0,0496 = 0,0354 \text{ ккал/кг}^*.$$

Для выражения зависимости теплоемкости любого твердого тела от температуры в широких пределах ее не имеется простого математического соотношения. Наиболее точные выражения для этого существуют в виде формул или функций Дебая (закон Т-кубов), Эйнштейна и Нернста — Линдемана, которые выведены на основе квантово-механических представлений о строении материи. Однако, ввиду сложности этих формул, ими в практике технологических расчетов почти не пользуются. При расчетах технологических процессов значение теплоемкости твердых тел обычно берут из справочников (см. табл. 13 и 14) или же подсчитывают по формуле (63).

Заключение. В заключение обобщим все сказанное выше о теплоемкости.

1. Значения теплоемкостей, которые приводятся в таблицах, необходимо брать в больших калориях на 1 кг вещества или в малых калориях на 1 г (ккал/кг, ккал/кг-моль, ккал/м³ или кал/г, кал/г-моль, кал/л).

2. Для всех веществ необходимо различать истинную и среднюю теплоемкости, зависимость между которыми дается в виде уравнения (56).

3. Значения средних теплоемкостей, приведенные в таблицах, действительны только для того интервала температур, который указан в таблице. Обычно эти таблицы составлены для интервала от 0° до $t^{\circ}\text{C}$, т. е. до температуры, указанной в таблице.

4. Теплоемкость твердых тел и жидкостей от давления практически не зависит. Поэтому для них при практических расчетах нет понятия теплоемкостей при постоянном давлении и постоянном объеме и табличными значениями теплоемкостей в этом случае можно пользоваться для любых давлений.

5. Теплоемкость твердых тел при низких температурах меняется очень сильно, приближаясь при 0° К к нулю. Эта зависимость дается в справочных таблицах и графиках (например, табл. 12—14, а также рис. 11 и 12). Если теплоемкость твердого тела неизвестна, то для ее подсчета следует пользоваться эмпирической формулой (63).

* Значение теплоемкости сплава указанного состава равно 0,0352 ккал/кг

6. Теплоемкость газов сильно меняется в зависимости от температуры и давления. Эта зависимость приводится в таблицах и в тепловых диаграммах (см. табл. 6—11).

7. В случае газов необходимо различать теплоемкость при постоянном давлении (c_p и C_p) и теплоемкость при постоянном объеме (c_v и C_v). Поэтому при тепловых подсчетах для газов необходимо точно знать условия, при которых протекает процесс, который необходимо рассчитать. В технологической практике большинство процессов протекает при постоянном давлении. Поэтому и в практике расчетов газовых систем чаще всего пользуются значениями C_p (молярной) и c_v (удельной).

8. В тепловых расчетах наиболее употребительной является средняя теплоемкость, которой и следует пользоваться при подсчетах любой тепловой величины. Однако при подсчетах тепловых эффектов реакции, констант равновесия и свободной энергии всегда необходимо пользоваться истинной теплоемкостью (см. ниже).

9. Если при тех или иных расчетах имеются в наличии таблицы теплосодержания $I(i)$ или энтропийные ($T-S$), или тепловые ($I-T$) диаграммы, то удобнее, проще и быстрее пользоваться ими, не прибегая к теплоемкостям (см. ниже).

ТЕПЛОСОДЕРЖАНИЕ*

В практике тепловых расчетов технологических процессов довольно широкое распространение получил метод расчета при помощи определения теплосодержания данного вещества.

Если нагреть единицу массы (например, 1 кг-моль) какого-нибудь вещества от температуры T_1 до температуры T_2 при постоянном давлении ($P=\text{const}$), то, как следует из уравнения (53), необходимое для этого количество тепла определяется следующим образом:

$$Q = \bar{C}_p(T_2 - T_1) = \bar{C}_p T_2 - \bar{C}_p T_1, \quad (64)$$

* В современной науке теплосодержание называется более точным термином энтальпия или тепловая функция и обозначается обычно буквой H . Однако в связи с тем, что в практике технологических расчетов и тепловых диаграммах до сих пор наиболее широким употреблением пользуется термин «теплосодержание», а не «энтальпия», мы его сохраняем и в настоящем учебном пособии.

Следует, кроме того, отметить, что в литературе по расчетам тепловых процессов нередко теплосодержание заменяется термином «физическое тепло» того или иного продукта (кокса, смолы, газов и т. д.) в отличие от «химического тепла» этого продукта, т. е. теплоты его сгорания.

или, согласно первому закону термодинамики [по уравнению (35)],

$$Q = (U_2 - U_1) - P(V_2 - V_1) = (U_2 - PV_2) - (U_1 - PV_1). \quad (64a)$$

Отсюда

$$\bar{C}_p T_2 = U_2 - PV_2 \quad \text{и} \quad \bar{C}_p T_1 = U_1 - PV_1,$$

или в общем случае:

$$C_{op} T = U - PV \quad (65)$$

где $\bar{C}_p$ — средняя теплоемкость вещества при постоянном давлении в температурном интервале $T_1 - T_2$;

$\bar{C}_{op}$ — то же в пределах температуры $0^\circ - T^\circ \text{K}$.

Величина I (i), представляющая собой тепловую функцию единицы массы вещества при постоянном давлении и температуре T , носит название энтальпии, или теплосодержания. Вводя в уравнение (64) величину теплосодержания, получим:

$$Q = I_2 - I_1 = \Delta I. \quad (66)$$

Таким образом, если системе сообщается тепло при постоянном давлении, то количество его Q численно равно увеличению теплосодержания (энтальпии) системы.

При расчете полного количества тепла, необходимого для нагревания 1 моля (или соответственно 1 кг) твердого вещества до перехода его в газообразное состояние при температуре T , теплосодержание I его определяют, исходя из следующего.

1. Количество тепла на нагревание вещества от какой-то температуры T_0 до температуры его плавления $T_{пл}$ составляет [по уравнению (53)]:

$$q_1 = \bar{C}_{s1} (T_{пл} - T_0),$$

или, заменяя среднюю теплоемкость $\bar{C}_{s1}$ выражением истинной теплоемкости C_{s1} , получим:

$$q_1 = \int_{T_0}^{T_{пл}} C_{s1} dT.$$

2. Количество тепла для перевода вещества из твердого в жидкое состояние численно равно теплоте плавления $r_{пл}$:

$$q_2 = r_{пл}.$$

3. Количество тепла для нагревания вещества, находящегося в жидком состоянии, от температуры плавления $T_{пл}$ до температуры кипения $T_{кип}$ равно:

$$q_3 = \bar{C}_{жидк} (T_{кип} - T_{пл}) = \int_{T_{пл}}^{T_{кип}} C_{жидк} dT.$$

4. Количество тепла для перевода вещества из жидкого в газообразное состояние численно равно теплоте испарения $r_{исп}$:

$$q_4 = r_{исп}.$$

5. Количество тепла для нагревания вещества в газообразном состоянии от температуры кипения до температуры T составляет:

$$q_5 = \bar{C}_{g_1}(T - T_{кип}) = \int_{T_{кип}}^T C_{g_1} dT.$$

Отсюда общее количество тепла, затраченное на нагревание вещества от 0° до температуры T , или, что то же, теплосодержание вещества при температуре T относительно теплосодержания его при 0° определяется по уравнению

$$Q = q_1 + q_2 + q_3 + q_4 + q_5,$$

или

$$Q = I \int_0^{T_{пл}} C_{s_1} dT + r_{пл} + \int_{T_{пл}}^{T_{кип}} C_{s_{жидк}} dT + r_{исп} + \int_{T_{кип}}^T C_{g_1} dT. \quad (67)$$

Из уравнения (65) следует, что абсолютная величина теплосодержания является функцией абсолютного значения внутренней энергии тела. Однако в практике расчетов принято оперировать не с абсолютными величинами теплосодержания, а с относительными. Для этого условно выбирают определенное, так называемое «нулевое», состояние системы, от которого и исчисляют ее теплосодержание. При этом теплосодержание в принятом «нулевом» состоянии условно считается равным нулю, и все остальные величины его, исчисленные от этого состояния, согласно уравнениям (64) и (66), определяется выражением

$$I_T = Q = \bar{C}_p (T_1 - T_0), \quad (68)$$

где I_T — теплосодержание системы при температуре T_1 , относительно состояния ее при температуре T_0 , принятой за «нулевое»;

$\bar{C}_p$ — средняя молекулярная теплоемкость системы при постоянном давлении и температурном интервале $T_1 - T_0$.

В приведенном выше расчете теплосодержания твердого тела от 0° до T° К нами принято «нулевое» состояние 1 моля его при 0° К. Довольно часто за «нулевое» состояние принимается также 0° С.

Если при подсчетах общего количества тепла за единицу массы вещества принят 1 кг-моль, то теплосодержание выразит-

ся в ккал/кг-моль (кал/моль); если же за единицу массы принят 1 кг, то единицей измерения теплосодержания является ккал/кг (кал/г).

Тепловой расчет при помощи теплосодержаний значительно упрощает всю вычислительную работу. Так, например, если известно, что теплосодержание воздуха при 57°C и давлении 10 ата равно 129 ккал/кг , а при температуре 3°C и том же давлении 116 ккал/кг , то это означает, что для нагревания 1 кг воздуха от 3 до 57°C при давлении 10 ата потребуются 13 ккал тепла ($Q=129-116$). Если произвести тот же расчет при помощи теплоемкостей, то он примет следующий вид (для 1 кг воздуха):

$$q = \bar{c}_p' t_1 - \bar{c}_p'' t_2 = 57 \bar{c}_p' - 3 \bar{c}_p'',$$

где $\bar{c}_p'$ — средняя удельная теплоемкость воздуха при температуре 57°C и давлении 10 ата ;

$\bar{c}_p''$ — то же для температуры 3°C и давлении 10 ата .

Из изложенного выше ясно, что если известно теплосодержание вещества при данных условиях, то совершенно отпадает необходимость вычислять теплоемкость его для тех же условий.

Значения теплосодержаний берут или из таблиц, или же, чаще всего, из диаграмм, которые строятся на основании опытных данных или подсчетов и носят название энтропийных ($T-S$) или тепловых ($I-t$) диаграмм. Такие диаграммы имеются для всех наиболее часто встречающихся газов (H_2 , N_2 , O_2 , воздуха, CH_4 , CO_2 , C_2H_2 , NH_3 , SO_2 и др.). Энтропийные ($T-S$) диаграммы построены таким образом, что на одной их оси (обычно ординат) отложены значения температуры газа, а на другой оси (обычно абсцисс) — значения его энтропии S . На самой же диаграмме нанесены линии давлений P и их пересекают линии теплосодержаний I . На многих диаграммах, кроме того, нанесены также линии удельного объема, удельного веса и др. Для нахождения значений I (или i) по шкалы S (т. е. вертикальных линий), ни линий удельного объема и т. д. не требуется. Здесь следует искать только две линии: линию температуры и линию давления. Затем, найдя для заданных условий (P и t) точку их пересечения, смотрят, какую величину имеет теплосодержание I (или i), определяемое по линии, проходящей через эту точку пересечения линий P и t . Эта величина I будет означать теплосодержание газа при данных условиях (P и t). Кроме $T-S$ диаграмм, существуют $I-T$, а также $I-P$ -диаграммы, где на одной оси отложены теплосодержания (I), на другой — температуры (T) или давления (P); есть диаграммы, построенные специально только для высоких или только для низких температур. Но при нахождении значений I (или i) всеми диаграм-

мами пользуются так же, как $T-S$ -диаграммой: прежде всего необходимо находить линии заданных условий состояния газа (P и t), а затем уже найти, какая линия I (или i) проходит через их точку пересечения.

Следует отметить, что почти все таблицы теплосодержаний построены таким образом, что в них «нулевым» состоянием является 0°C и $P = 1 \text{ ата}$, при которых величина I (или i) принимается равной нулю, а все остальные значения I при температуре T (или t), в соответствии с тепловыми закономерностями данного тела даются по отношению к этому «нулевому» состоянию его.

В большинстве случаев температурная зависимость теплоемкости веществ приводится в таблицах только для $P = 1 \text{ ата}$, в то время как довольно часто расчет приходится вести для состояния газа при более высоких давлениях. В этом случае использование табличных данных (при $P = 1 \text{ ата}$) теплоемкости и теплосодержания газов дает значительную ошибку в расчетах, и эта ошибка тем больше, чем выше давление газа. Эта ошибка исключается, если применять при расчетах тепловые диаграммы, так как значения температурной зависимости тепловых величин в них даются почти для любых давлений, имеющих место в конкретных процессах производства. Поэтому, а также из-за простоты применения $I-T$ и $T-S$ -диаграмм, они получили очень широкое распространение в практике технологических расчетов.

В таблице теплосодержаний газов при $P = 1 \text{ ата}$ (табл. 16), а в приложении — энтропийные и тепловые (4, 5 и 14) диаграммы, с которыми чаще всего приходится сталкиваться при расчетах. Для определения теплосодержания I газовых смесей необходимо пользоваться правилом смешения, которое применяется для подсчета парциальных давлений, теплоемкостей смесей и т. п.:

$$I_c = \frac{1}{100}(a_0 i_1 + b_0 i_2 + c_0 i_3 + \dots), \quad (69)$$

где a_0 , b_0 , c_0 — содержание (по объему) отдельного газа в смеси в %;

i_1 , i_2 , i_3 — соответствующие теплосодержания газов, найденные по энтропийной диаграмме этого газа (на 1 кг-моль) *.

В процессе одного и того же теплового расчета для одного и того же вещества одновременно пользоваться и теплоемкостями и теплосодержаниями не следует, так как это будет вызывать большую ошибку в расчете ввиду неполного соответствия тепло-

* Если энтропийные диаграммы построены для 1 кг вещества, то содержание каждого компонента в смеси следует брать в весовых процентах.

вых данных. Так, например, если в каком-либо расчете теплоты для кислорода и азота вычисляют по $T-S$ диаграмме, а теплоты для других газов — по теплоемкостям, то необходимо этим путем проводить расчет до конца.

Кроме изобарического процесса ($P = \text{const}$), энтропийными диаграммами очень часто пользуются также при расчетах и адиабатического процесса. При этом необходимо всегда иметь в виду следующее:

1) при адиабатическом процессе без отдачи внешней работы теплосодержание системы до и после процесса остается неизменным; здесь все изменение внутренней энергии системы идет исключительно на изменение температуры газа;

2) при адиабатическом процессе с отдачей внешней работы теплосодержание системы изменяется; здесь все изменение внутренней энергии системы идет на работу расширения или сжатия газа.

Таким образом, если для первого случая известно начальное состояние системы и один из параметров (P или T) конечного состояния ее, то в $I-T$ -диаграмме, следуя от точки начального состояния по линии $I = \text{const}$ до пересечения ее с линией известного параметра (P или T) конечного состояния, в точке пересечения определится значение другого параметра (T или соответственно P). Разность же теплосодержаний начального и конечного состояний системы, найденных по $I-T$ -диаграмме для второго случая ($I_n - I_k$), непосредственно дает количество тепла, затраченное системой на совершение внешней работы.

Пример 1. Подсчитать теплосодержание 1 кг жидкого алюминия при температуре 800°C , если (см. табл. 12): а) скрытая теплота плавления алюминия $r_{п.л} = 86,6 \text{ ккал/кг}$; б) удельная теплоемкость жидкого алюминия $c_{ж.ал} = 0,259 \text{ ккал/кг}$; в) температура плавления алюминия 658°C ; г) истинная удельная теплоемкость твердого алюминия $c_{т.ал} = 0,218 + 0,48 \cdot 10^{-4} t$.

Решение. Пользуясь уравнением (67), находим:

$$Q = \int_0^{658} (0,218 + 0,48 \cdot 10^{-4} t) dt + 86,6 + 0,259(800 - 658) \\ = 287,6 \text{ ккал/кг.}$$

Пример 2. 20 кг углекислого газа находятся под давлением 50 атa и температуре 27°C . Сколько потребуется тепла для того, чтобы нагреть его до 100°C при том же давлении?

Решение. По энтропийной диаграмме CO_2 находим, что теплосодержание 1 кг CO_2 при $P = 50 \text{ атa}$ и $t = 27^\circ\text{C}$ равно 59,5 ккал (см. диаграмма 7, точка а); теплосодержание 1 кг CO_2 при том же давлении и 100°C равно 80,8 ккал. Следовательно,

для нагревания 20 кг CO_2 от 27 до 100°C при $P = 50 \text{ атa}$ требуется тепла:

$$Q = 20 (i_{100} - i_{27}) = 20 (80,8 - 59,5) = 426 \text{ ккал.}$$

Пример 3. Углекислый газ, находящийся под давлением 80 атa и имеющий температуру 60°C , требуется охладить до -30°C при помощи дросселирования, т. е. адиабатического снижения давления газа без совершения внешней работы. До какой величины должно быть снижено давление углекислого газа, для того чтобы он принял температуру -30°C .

Решение. По $T-S$ -диаграмме (диаграмма 7) находим теплосодержание CO_2 : при 80 атa и 60°C $i = 60,8 \text{ ккал/кг}$ (точка б). Линия того же теплосодержания (60,8 ккал) пересекает линию температур -30°C в точке с, соответствующей давлению 10 атa. Таким образом, если CO_2 будет расширяться адиабатически без отдачи внешней работы (например, выпуск из баллона) и давление будет изменяться от 80 атa ($t = 60^\circ\text{C}$) до 10 атa, то CO_2 примет температуру почти -30°C (точнее -29°C).

Пример 4. 100 кг воздуха под давлением 80 атa проходят аммиачный холодильник и здесь охлаждаются с температуры $+27^\circ\text{C}$ до -20°C ($T_1 = 300^\circ\text{K}$, $T_2 = 253^\circ\text{K}$). Давление воздуха при этом остается постоянным. Определить количество тепла, выделяемое воздухом при его прохождении через холодильник.

Решение. а) Подсчет методом теплоемкостей. По уравнению (68) 100 кг воздуха, охлаждаясь при постоянном давлении с $+27^\circ$ до -20°C , выделяют тепла:

$$Q = 100 c_p [27 - (-20)] = 4700 \bar{c}_p,$$

где $\bar{c}_p$ — средняя удельная теплоемкость воздуха при давлении 50 атa в интервале температур $+27^\circ\text{C}$ и -20°C .

Однако, как уже отмечалось выше, математически выраженной зависимости теплоемкости газов от температуры и давления не имеется. Поэтому для определения величины $\bar{c}_p$ воспользуемся диаграммой (рис. 8), из которой видно, что при $t = 27^\circ\text{C}$ и $P = 80 \text{ атa}$ истинная удельная теплоемкость воздуха равна 0,275 ккал/кг, а при 20°C и том же давлении она равна 0,300 ккал/кг. Без особо грубой ошибки мы можем принять среднюю удельную теплоемкость воздуха между $+27^\circ\text{C}$ и -20°C равной $\frac{0,275 + 0,300}{2} = 0,2875 \text{ ккал/кг}$. Отсюда величина Q бу-

дет равна:

$$Q = 4700 \cdot 0,2875 = 1337 \text{ ккал.}$$

б) Подсчет методом теплосодержаний (более точный). По $T-S$ -диаграмме для воздуха (см. диаграмму 8)

находим, что теплосодержание 1 кг воздуха при 27°C ($T_1 = 300^{\circ}\text{K}$) и $P = 80 \text{ атa}$ равно 118,2 ккал (точка *a*), а при -20°C ($T_2 = 253^{\circ}\text{K}$) и том же давлении теплосодержание равно 104,7 ккал (точка *b*). Отсюда Q будет равно:

$$Q = 100 (i_{300} - i_{253}) = 100 (118,2 - 104,7) = 1350 \text{ ккал.}$$

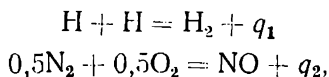
ТЕПЛОТЫ ХИМИЧЕСКИХ И ФИЗИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ

Всякий химический процесс, а также физическое превращение вещества (например, испарение жидкости, конденсация пара и т. п.) обязательно происходит или с выделением, или с поглощением тепла *.

Поэтому при техно-химических расчетах необходимо знать тепловые эффекты данного химического или физического превращения. Эти данные обычно находят в справочниках. В расчетной практике чаще всего приходится иметь дело со следующими видами теплот химических и физических процессов: а) теплотой реакции, б) теплотой испарения (парообразования), в) теплотой плавления, г) теплотой растворения.

Теплота реакции и закон Г. И. Гесса. Теплота реакции (q) показывает, сколько при данной температуре выделяется или поглощается тепла в результате того или иного химического взаимодействия веществ. Поэтому при расчетах всегда необходимо знать термохимическое уравнение данной реакции, т. е. химическое уравнение, включающее также и тепловой эффект реакции.

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

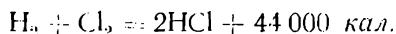


где q_1 и q_2 — соответственно, теплоты образования водорода и окиси азота.

В расчетной практике условились теплотой образования именовать тепловой эффект реакции образования 1 моля сложного вещества из простых ве-

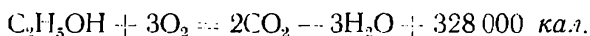
* Существуют химические процессы и физические превращения, при которых тепловой эффект очень незначителен. Это, например, имеет место при растворении некоторых газов и твердых тел, при смешении не реагирующих между собой растворов, при сорбции некоторых газов, при разбавлении многих растворов и т. п. Величина теплового эффекта в подобного рода процессах обычно не выходит за пределы точности вычислений при составлении тепловых балансов, вследствие чего теплоту этих процессов практически не учитывают.

ше с т в и все таблицы теплообразования составлены, исходя из этой обусловленности. При этом теплоты образования простых веществ принимаются за нуль:



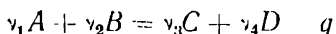
Теплота образования HCl равна $22\,000 \text{ кал/г-моль}$.

Теплота, выделяющаяся при полном сгорании 1 моля органического вещества в токе кислорода, называется **теплотой сгорания** этого вещества:



Теплота сгорания этилового спирта равна 328 ккал/г-моль .

Согласно закону Гесса теплота реакции q любого химического процесса зависит только от начального и конечного состояния системы, а не от промежуточных стадий, т. е. не зависит от пути, по которому идет этот процесс. Отсюда следует, что тепловой эффект всякой химической реакции равен сумме теплот образования конечных продуктов минус суммы теплот образования исходных веществ этой реакции. Например, для реакции



тепловой эффект q определится*:

$$q = (\nu_3 q_C + \nu_4 q_D) - (\nu_1 q_A + \nu_2 q_B),$$

где q_A, q_B, q_C и q_D — соответственно теплоты образования веществ A, B, C и D .

Для подсчетов теплового эффекта реакции значения теплот образования и сгорания всегда берут из таблиц, которые составлены для состояния системы при 20°C и 1 атa . Эти теплоты образования называются стандартными**.

Пример 1. Подсчитать количество тепла, образующегося при полном сгорании 1 м^3 метана, приведенного к нормальным условиям. Уравнение сгорания метана

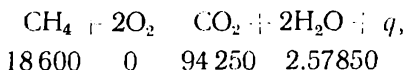


* Ввиду того, что подавляющее большинство химических реакций, осуществляемых в промышленности, проходит при постоянном давлении, а не при постоянном объеме, мы здесь не будем рассматривать вопроса, касающегося различия и перевода друг в друга тепловых эффектов при $P = \text{const}$ и $V = \text{const}$. Все значения q в дальнейшем берутся при $P = \text{const}$.

При расчетах следует всегда иметь в виду, что тепловые эффекты реакций относятся к определенной температуре, т. е. что продукты реакции должны иметь ту же температуру, что и исходные вещества.

** В учебной литературе иногда стандартной теплотой образования и сгорания называется теплота реакции при 18°C и $P = 1 \text{ атa}$. Следует отметить, что стандартными условиями при вычислении термодинамических функций (см. ниже) называется состояние системы при 25°C и $P = 1 \text{ атa}$.

Решение. Стандартная теплота образования метана по табличным данным 18 600 ккал/кг-моль, углекислого газа 94 250 ккал/кг-моль* и воды 57 850 ккал/кг-моль (см. табл. 17). Таким образом,



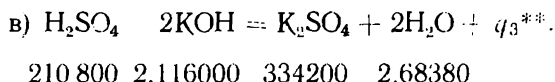
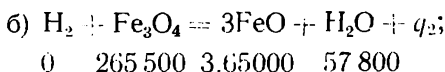
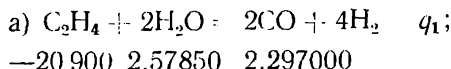
откуда

$$q = 2 \cdot 57\,850 + 94\,250 - 18\,600 = 191\,350 \text{ ккал/кг-моль}$$

или

$$\frac{191\,350}{22,4} = 8542 \text{ ккал/м}^3.$$

Пример 2. Подсчитать тепловой эффект при стандартных условиях для следующих реакций:



Решение.

$$\begin{aligned} \text{а) } q_1 &= 59\,400 - 115\,700 + 20\,900 = \\ &= -35\,400 \text{ ккал на 1 г-моль } \text{C}_2\text{H}_4 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{б) } q_2 &= 195\,000 + 57\,800 - 265\,500 = \\ &= -12\,700 \text{ ккал на 1 г-моль } \text{Fe}_3\text{O}_4 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{в) } q_3 &= 334\,200 - 136\,760 - 210\,800 = -12\,360 = \\ &= -28\,160 \text{ ккал на 1 г-моль } \text{H}_2\text{SO}_4 \end{aligned}$$

Пример 3. Подсчитать стандартную теплоту образования нафталина C_{10}H_8 из элементов, если при полном сгорании 1 кг его выделяется $157,65 \cdot 10^6$ ккал тепла.

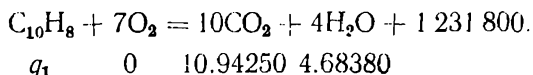
* При расчетах всегда следует учитывать агрегатное состояние вещества, так как теплоты образования газа, жидкости и твердого тела не одинаковы; при подсчетах теплоты образования из элементов углеродистых соединений углерод всегда берется в форме $\text{C}_{\text{граф}}$.

** Реакция протекает в растворе.

Решение. Молекулярный вес нафталина 128,0. Следовательно, молекулярная теплота сгорания его равна:

$$q = \frac{157,65 \cdot 10^6}{128,0} = 1\,231\,800 \text{ ккал/кг-моль.}$$

Находя по табл. 17 теплоты образования из элементов CO_2 и жидкой H_2O , получим:



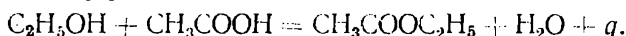
По закону Гесса имеем

$$1\,231\,800 = 10 \cdot 94\,250 + 4 \cdot 68\,380 - q_1.$$

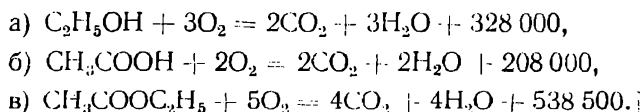
Отсюда теплота образования нафталина определится

$$q_1 = -15\,800 \text{ ккал/кг-моль.}$$

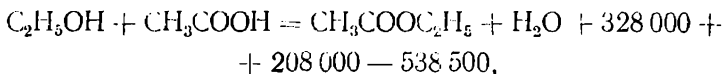
Пример 4. Пользуясь значениями стандартных теплот сгорания спирта, уксусной кислоты и уксусноэтилового эфира, подсчитать теплоту реакции



Решение. По табл. 18 находим теплоты сгорания всех соединений, участвующих в данной реакции:



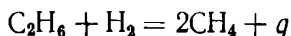
Складывая почленно левые и правые части равенств (а) и (б), затем вычитая из полученного результата равенство (в) и сокращая подобные члены, находим:



откуда

$$q = 328\,000 + 208\,000 - 538\,500 = -2\,500 \text{ ккал.}$$

Таким образом, если при подсчетах теплового эффекта реакции прямым способом пользоваться теплотами сгорания органических соединений, то следует принимать за нуль теплоту образования продуктов полного сгорания (H_2O , CO_2 и т. д.), а не простых веществ, участвующих в данной реакции. Так, например, если теплота сгорания метана равна +212 790, этана +372 810 и водорода +68 310 ккал/моль (см. табл. 18), то теплота реакции



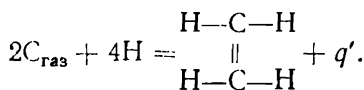
определится

$$q = 2 \cdot 212790 - (372\,810 + 68\,310) = -15\,860 \text{ кал/моль}$$

Приведенные примеры показывают, что теплоты образования или теплоты сгорания служат основой для подсчета теплоты любой химической реакции. Значения этих теплот берут из справочников. Однако таблицы не могут охватить собой всего многообразия химических соединений (особенно соединений углерода), с которыми приходится встречаться в практике. Поэтому для вычисления теплот образования, теплот сгорания и теплот химических реакций иногда прибегают к так называемым теплотам диссоциации (энергии связи) атомов, входящих в состав данного химического соединения.

Как показывает опыт, каждая определенная химическая связь между атомами имеет более или менее постоянную величину энергии вне зависимости от того, в какое химическое соединение эти атомы входят. Кроме того, атомные связи обладают приближенным свойством аддитивности, т. е. энергии образования молекулы из свободных атомов в газообразном состоянии приблизительно равна сумме энергии связи отдельных ее частиц.

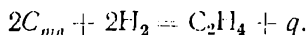
Пример 5. Определить теплоту образования этилена, пользуясь данными энергии связи отдельных его атомов (см. табл. 19)*:



Решение. Этилен имеет четыре связи C—H и одну связь C=C. Энергия каждой из этих связей соответственно равна 85600 и 101200 ккал. Отсюда теплота образования этилена из атомов углерода и водорода, находящихся в газообразном состоянии, равна:

$$q' = 4.85600 + 101\,200 = 443\,600 \text{ ккал/кг-моль}$$

На основании полученного значения q' подсчитаем теплоту образования этилена из простых веществ ($C_{\text{мб}}$ и H_2):



Термические данные реагирующих компонентов и продукта реакции этого равенства следующие (см. табл. 19);

$$a) \quad 2C_{\text{газ}} = 2C_{\text{алмаз}} + 2 \cdot 125\,000,$$

* Следует иметь в виду, что теплоты образования, вычисленные на основании величины энергии связи атомов в молекуле, во многих случаях не совпадают с действительными данными, так как не всегда соблюдается аддитивность свойств энергии связи (см. примеры 5 и 6)

$$б) 2(H + H) = 2H_2 \text{ [или } 2(H - H)] + 2 \cdot 102600,$$

$$в) 2C_{газ} + 4H = C_2H_4 + 443\,600.$$

Складывая почленно правую часть равенства (в) с левой частью равенств (а) и (б), а левую часть его с правой частью равенств (а) и (б) и сокращая подобные члены, получим:

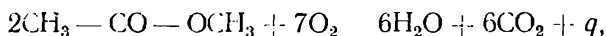
$$2C_{алмаз} + 2H_2 = C_2H_4 - 11\,600 \text{ кал}^*$$

Пример 6. Подсчитать теплоту сгорания метилацетата

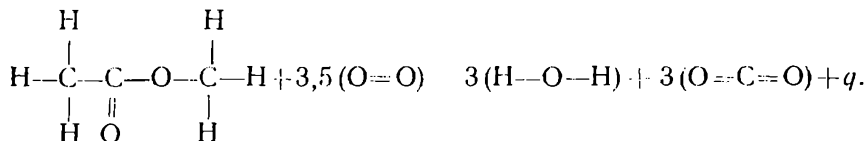


пользуясь значениями энергии связи.

Решение. Сгорание метилацетата протекает по уравнению



или, изображая компоненты этой реакции в структурной форме,



Пользуясь данными табл. 19, подсчитаем энергию связи 1 моля каждого компонента, участвующего в данной реакции. Энергия связей $CH_3 - CO - OCH_3$ составляет:

$$e_{\text{C-H}} = 6 \cdot 85\,600 = 513\,600 \text{ кал}$$

$$e_{\text{C-O}} = 2 \cdot 75\,000 = 150\,000 \text{ кал}$$

$$e_{\text{C-C}} = 1 \cdot 62\,800 = 62\,800 \text{ кал}$$

$$e_{\text{C=O}} = 1 \cdot 156\,000 = 156\,000 \text{ кал}$$

$$\text{Итого} \qquad \qquad \qquad , 882\,400 \text{ кал}$$

Энергия связи O_2 :

$$e_{\text{O=O}} = 1 \cdot 117\,000 = 117\,000 \text{ кал},$$

Энергия связи H_2O :

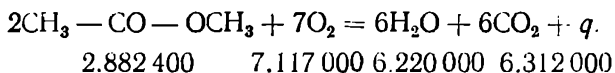
$$e_{\text{O-H}} = 2 \cdot 110\,000 = 220\,000 \text{ кал}$$

Энергия связи CO_2 :

$$e_{\text{C=O}} = 2 \cdot 156\,000 = 312\,000 \text{ кал}$$

* Значение q , найденное экспериментально, для этилена равно — 20900 кал (табл. 17).

Таким образом:



Следовательно, теплота сгорания метилацетата составляет:

$$q = (6 \cdot 6.312\,000 + 6 \cdot 6.220\,000) - (2 \cdot 2.882\,400 + 7 \cdot 7.117\,000) =$$

$$= 608\,200 \text{ кал},$$

или

$$\frac{608\,200}{2} = 304\,100 \text{ кал на 1 г-моль метилацетата*}.$$

Зависимость теплоты реакции от температуры. Стандартная теплота реакции, которую мы рассматривали выше, представляет собой теплоту, выделяемую или поглощенную системой в результате данного химического взаимодействия при условии, если начальные и конечные продукты реакции приведены к одной и той же температуре (20°C). Однако в производственной практике реакции, в зависимости от их типа, протекают при разных температурных условиях, а не только при 20°C . Поэтому в практике технологических расчетов величины тепловых эффектов реакций обычно подсчитывают при температурах промышленного осуществления этих реакций. Следует при этом отметить, что тепловой эффект почти любой реакции в той или иной мере зависит от температуры, а многие реакции обладают довольно высоким температурным коэффициентом.

Температурная зависимость теплового эффекта реакции выражается уравнением, согласно которому температурный коэффициент теплового эффекта равен разности теплоемкостей начальных и конечных продуктов реакции:

$$\frac{dq}{dT} = \sum \nu C'_p - \sum \nu C''_p \quad (70)$$

или, что то же,

$$q_{T_2} = q_{T_1} + \int_{T_2}^{T_1} (\sum \nu C'_p - \sum \nu C''_p) dT^{**}, \quad (70a)$$

где q_{T_2} — тепловой эффект реакции при заданной температуре T_2 ;

q_{T_1} — то же при температуре T_1 ; значение q_{T_1} обычно

* Значение теплоты сгорания метилацетата, найденное экспериментально, равно 397700 кал/моль (см. табл. 18).

** Для практического пользования это уравнение ниже приводится без интеграла [см. уравнение (70 г) и (70 д)].

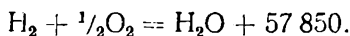
берется при стандартных условиях (20° С) и соответственно этому подставляется значение T_1 , равное 293° К;

$\sum \nu C_p'$ — сумма истинных молекулярных теплоемкостей веществ, вступающих в реакцию;

$\sum \nu C_p''$ — сумма истинных молекулярных теплоемкостей продуктов реакции;

ν — число молей каждого компонента, участвующего в реакции.

Пользуясь уравнением (70а), определим тепловой эффект реакции образования воды при 500° С. Стандартная (при 20° С и 1 атм) теплота образования воды равна 57850 кал/моль (см. табл. 17):



Температурная зависимость истинной молекулярной теплоемкости веществ, участвующих в данной реакции, следующая (см. табл. 6):

$$C_p^{\text{H}_2} = 6,88 + 0,66 \cdot 10^{-4} T + 0,279 \cdot 10^{-6} T^2,$$

$$C_p^{\text{O}_2} = 6,26 + 0,2746 \cdot 10^{-2} T - 0,77 \cdot 10^{-6} T^2,$$

$$C_p^{\text{H}_2\text{O}} = 6,89 + 0,3283 \cdot 10^{-2} T - 0,343 \cdot 10^{-6} T^2.$$

Подсчитаем подинтегральное выражение $(\sum \nu C_p' - \sum \nu C_p'')$ в уравнении (70а):

$$\sum \nu C_p' = C_p^{\text{H}_2} + \frac{1}{2} C_p^{\text{O}_2} = (6,88 + 0,66 \cdot 10^{-4} T + 0,279 \cdot 10^{-6} T^2) +$$

$$+ \frac{1}{2} (6,26 + 0,2746 \cdot 10^{-2} T - 0,77 \cdot 10^{-6} T^2) =$$

$$= 10,01 + 0,1439 \cdot 10^{-2} T - 0,105 \cdot 10^{-6} T^2,$$

$$\sum \nu C_p'' = C_p^{\text{H}_2\text{O}} = 6,89 + 0,3283 \cdot 10^{-2} T - 0,343 \cdot 10^{-6} T^2.$$

Отсюда

$$\sum \nu C_p' - \sum \nu C_p'' = 3,12 - 0,001844 T + 0,238 \cdot 10^{-6} T^2.$$

Подставляя это выражение (70а), получим:

$$q_{T_2} = q_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} (3,12 - 0,001844 T + 0,238 \cdot 10^{-6} T^2) dT. \quad (70б)$$

Интегрируя полученное уравнение в пределах температур 500° С ($T_2 = 773^\circ \text{К}$) и 20° С ($T_1 = 293^\circ \text{К}$) и подставляя сюда значение

q_T , равное 57850 ккал, получим:

$$q_{773} = 57850 + 3,12(773 - 293) - 0,000922(773^2 - 293^2) + \\ + 0,079 \cdot 10^{-6}(773^3 - 293^3) = 58780 \text{ ккал на } 1 \text{ кг-моль } \text{H}_2\text{O}.$$

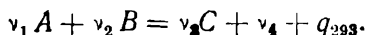
Таким образом, тепловой эффект рассматриваемой реакции при 500° С увеличился по сравнению со стандартными условиями на

$$\frac{(58780 - 57850) \cdot 100}{57850} = 1,6 \%,$$

или в среднем на 0,32% на каждые 100° увеличения температуры.

Из разобранных примера и из уравнения (70а) видно, что тепловой эффект при равном числе молей до и после реакции остается постоянным при любой температуре для реакций, где теплоемкости реагирующих веществ и продуктов реакции с температурой не изменяются или же изменяются в одинаковой степени. Следовательно, для реакций в жидкой и в большинстве случаев для реакций в твердой фазе*, где теплоемкость реагирующих компонентов и продуктов реакции с температурой практически не изменяется, температурные пересчеты тепловых эффектов отпадают.

Из уравнения (70б) видно, что подынтегральные температурные коэффициенты (3, 12, 0,001844 и $0,238 \cdot 10^{-6}$) представляют собой алгебраическую сумму коэффициентов уравнений теплоемкостей реагирующих веществ и продуктов реакции, умноженных соответственно на их число молей. Рассмотрим реакцию:



Истинные молекулярные теплоемкости веществ, участвующих в этой реакции, равны:

$$\begin{array}{llll} \text{Для вещества } A & . . . & C_p^A = a_1 + b_1 T + c_1 T^2 \\ \text{» } & \text{» } & B & . . . C_p^B = a_2 + b_2 T + c_2 T^2 \\ \text{» } & \text{» } & C & . . . C_p^C = a_3 + b_3 T + c_3 T^2 \\ \text{» } & \text{» } & D & . . . C_p^D = a_4 + b_4 T + c_4 T^2 \end{array}$$

q_{293} — стандартный тепловой эффект этой реакции ($T_1 = 293^\circ \text{K}$). В соответствии с уравнениями (70а) и (70б) тепловой эффект

* Реакции в твердой фазе протекают обычно при температурах выше 20° С. Теплоемкость же твердых тел (за исключением железа, углерода и некоторых других) выше 20° С меняется с температурой незначительно.

при заданной температуре T будет равен:

$$q_T = q_{293} + \int_{293}^T [(\nu_1 a_1 + \nu_2 a_2) - (\nu_3 a_3 + \nu_4 a_4)] dT + \\ + \int_{293}^T [(\nu_1 b_1 + \nu_2 b_2) - (\nu_3 b_3 + \nu_4 b_4)] + \\ + \int_{293}^T (\nu_1 c_2 + \nu_2 c_2) - (\nu_3 c_3 + \nu_4 c_4) T^2 dT.$$

или

$$q_T = q_{293} + \int_{293}^T \Sigma \nu a dT + \int_{293}^T \Sigma \nu b T dT + \int \Sigma \nu c T^2 dT.$$

Интегрируя эти уравнения и принимая

$$\frac{\Sigma \nu b}{2} = \beta \quad \text{и} \quad \frac{\Sigma \nu c}{3} = \gamma,$$

получим:

$$\Sigma \nu a = \alpha,$$

$$q_T = q_{293} + \alpha (T - 293) + \beta (T^2 - 293^2) + \gamma (T^3 - 293^3), \quad (70\text{в})$$

или

$$q_T = q_{293} - (293\alpha + 293^2\beta + 293^3\gamma) + \alpha T + \beta T^2 + \gamma T^3 \quad (70\text{г})$$

откуда

$$q_T = q_0 + \alpha T + \beta T^2 + \gamma T^3, \quad (70\text{д})$$

где α — алгебраическая сумма коэффициентов a из выражений истинных молекулярных теплоемкостей веществ, участвующих в данной реакции, т. е.

$$\alpha = (\nu_1 a_1 + \nu_2 a_2) - (\nu_3 a_3 + \nu_4 a_4); \quad (71)$$

β — та же сумма коэффициентов b , деленная пополам, т. е.

$$\beta = \frac{1}{2} [(\nu_1 b_1 + \nu_2 b_2) - (\nu_3 b_3 + \nu_4 b_4)]; \quad (71\text{а})$$

γ — та же сумма коэффициентов c , деленная на три, т. е.

$$\gamma = \frac{1}{3} (\nu_1 c_1 + \nu_2 c_2) - (\nu_3 c_3 + \nu_4 c_4); \quad (71\text{б})$$

q_0 — постоянная интегрирования или так называемый (условно) тепловой эффект при абсолютном нуле, который равен:

$$q_0 = q_{293} - (293\alpha + 293^2\beta + 293^3\gamma),$$

или

$$q_0 = q_{293} - (293\alpha + 85,85 \cdot 10^3\beta + 25,154 \cdot 10^6\gamma) \quad (71\text{в})$$

В общем случае получаем:

$$q_0 = q_{T_1} - (\alpha T_1 + \beta T^2 + \gamma T^3).$$

Не следует забывать, что все указанные вычисления справедливы только для тех температур, в пределах которых уравнения температурной зависимости теплоемкостей, участвующих в реакции веществ, дают правильные результаты. Вполне естественно, что если брать приближенные уравнения температурной зависимости теплоемкости ($C_p = a + bT$), то последний член уравнений (70в) и (70д) отпадает. В табл. 24 приведены уравнения температурной зависимости теплового эффекта некоторых промышленных реакций; пользование этими уравнениями показано в примере 5.

В практике расчетов производственных процессов широким распространением пользуется метод подсчета теплоты реакции при помощи теплосодержаний. Сущность этого метода заключается в следующем.

Переход системы из одного (начального) состояния в любое другое (конечное) состояние при постоянном давлении сопровождается изменением ее теплосодержания (I). Таким образом, если состояние системы при 20°C и $P=1 \text{ атм}$ принять за «нулевое», то разность теплосодержаний между конечными и начальными продуктами реакции при заданной температуре T численно будет равна разности теплот реакции при температуре 20°C и заданной температуре T , т. е.

$$\Delta I = \Delta q \quad (72)$$

или

$$q_{20} - q_T = \Sigma I_{\kappa} - \Sigma I_{\mu}, \quad (72a)$$

или

$$q_T = q_{20} - (\Sigma I_{\kappa} - \Sigma I_{\mu}), \quad (72б)$$

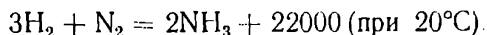
где q_{20} — стандартная теплота реакции;

q_T — теплота реакции при заданной температуре T ;

ΣI_{μ} — теплосодержание начальных (исходных) веществ при температуре T по отношению к стандартному их состоянию, принятому за нулевое;

ΣI_{κ} — теплосодержание конечных продуктов (продуктов реакции) при той же температуре T по отношению к стандартному их состоянию, принятому за нулевое.

Пример 1. Дана система $\text{H}_2 + \text{N}_2$ при 20°C . Подсчитать теплоту реакции соединения водорода с азотом при 540°C и давлении 1 атм:



Решение. Примем состояние этой системы при 20° С за нулевое. Тогда теплосодержание 1 кг-моль начальных (H_2 и N_2) и конечных продуктов (NH_3) реакции при температуре 540° С, согласно уравнению (68), будет равно:

$$I_{H_2} = \bar{C}_p^{H_2} (540 - 20) = 520 \bar{C}_p^{H_2}, \quad I_{N_2} = 520 \bar{C}_p^{N_2},$$

$$I_{NH_3} = 520 \bar{C}^{-NH_3},$$

где $\bar{C}_p$ — соответственно средняя молекулярная теплоемкость водорода, азота и аммиака, которая может быть вычислена интегрированием уравнения истинной их молекулярной теплоемкости в пределах температур 20—540° С (см. выше, стр. 117) или же подсчитана по соответствующему уравнению табл. 8.

Однако, чтобы избежать этой вычислительной работы, воспользуемся табл. 16. По этой таблице находим теплосодержание H_2 при 500° С, равное 3498 ккал, а при 600° С 4210 ккал. Следовательно, теплосодержание его при 540° С равно:

$$i = 3498 + \frac{(4210 - 3498) \cdot 40}{100} = 3783 \text{ ккал/кг-моль.}$$

эта величина теплосодержания H_2 , как видно из таблицы, отнесена к температуре 0° С, принятой за нулевое состояние. Однако при подсчетах теплоты реакции мы приняли за нулевое состояние температуру 20° С, при которой теплосодержание водорода, согласно той же табл. 8, равно:

$$i' = \frac{693 \cdot 20}{100} = 139 \text{ ккал/кг-моль.}$$

Следовательно, теплосодержание H_2 при 540° С по отношению к состоянию H_2 при температуре 20° С, принятой за нулевое, составляет:

$$I_{H_2} = 3783 - 139 = 3644 \text{ ккал/кг-моль.}$$

Таким же путем подсчитываем теплосодержание азота и аммиака:

$$I_{N_2} = 3575 - (4331 - 3575) \cdot 0,4 - 685 \cdot 0,2 = 3740 \text{ ккал/кг-моль,}$$

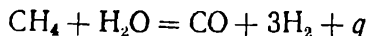
$$I_{NH_3} = 5045 + (6255 - 5046) \cdot 0,4 - 864 \cdot 0,2 = 5357 \text{ ккал/кг-моль.}$$

Подставляя полученные данные в уравнение (72б) с учетом числа молей, участвующих в реакции, получим:

$$q_{540} = 22000 - [2 \cdot 5357 - (3 \cdot 3644 + 3740)] =$$

$$= 25960 \text{ ккал на 2 кг-моль } NH_3.$$

Пример 2. Подсчитать тепловой эффект реакции



при 1000° С ($T=1273^\circ \text{K}$), пользуясь: а) точными уравнениями температурной зависимости теплоемкостей (см. табл. 6) и б) при помощи теплосодержаний.

Решение. Находим по табл. 17 значения теплообразования:



$$18600 \quad 57850 \quad 29700 \quad 0$$

Отсюда тепловой эффект данной реакции при стандартных условиях (20° С) равен:

$$q_{293} = 29700 - (18600 + 57850) = -46750 \text{ ккал на 1 кг-моль } \text{CH}_4$$

а) Подсчет значения q_{1273} при помощи теплоемкостей. Истинные молекулярные теплоемкости (см. табл. 6), выражены следующими уравнениями:

$$C_p^{\text{CH}_4} = 3,38 + 0,017905T - 4,188 \cdot 10^{-6}T^2,$$

$$C_p^{\text{H}_2\text{O}} = 6,89 + 0,003283T - 0,343 \cdot 10^{-6}T^2,$$

$$C_p^{\text{CO}} = 6,25 + 0,002091T - 0,459 \cdot 10^{-6}T^2,$$

$$C_p^{\text{H}_2} = 6,88 + 0,000066T + 0,279 \cdot 10^{-6}T^2.$$

Определяем температурные коэффициенты:

$$\alpha = \sum \nu a = (3,38 + 6,89) - (6,25 + 3 \cdot 6,88) = -16,62,$$

$$\beta = \sum \frac{\nu b}{2} = \frac{1}{2} (0,017905 + 0,003283) -$$

$$- (0,002091 + 3 \cdot 0,000066) = +0,00952,$$

$$\gamma = \sum \frac{\nu c}{3} = \frac{1}{3} [(-4,188 - 0,343) \cdot 10^{-6} -$$

$$- (0,459 + 3 \cdot 0,279) \cdot 10^{-6}] = -1,636 \cdot 10^{-6}.$$

Подставляем полученные значения в уравнение (70в):

$$q_T = -46750 - 16,62(T - 293) + 0,00952(T^2 - 293^2) -$$

$$- 1,636 \cdot 10^{-6}(T^3 - 293^3).$$

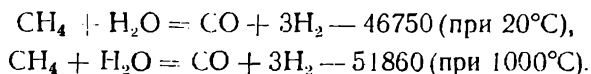
При $T = 1273^\circ \text{K}$

$$q_{1273} = -46750 - 16,62 \cdot 980 + 0,00952 \cdot 1530 \cdot 10^3 - 1,636 \cdot 2010,$$

или

$$q_{1273} = -51860 \text{ ккал.}$$

Таким образом, термохимическое уравнение исследуемой реакции имеет следующий вид:



Тепловой эффект понижается на 10,5%, или на каждые 100° повышения температуры тепловой эффект уменьшается на 1,05%.

б) Подсчет при помощи теплосодержаний. Теплосодержание веществ, участвующих в реакции, при 1000° С по отношению к стандартному состоянию их (20° С), принятому за нулевое, составляет (см. табл. 16):

$$\begin{aligned}I_{\text{CH}_4} &= 14370 - 873 \cdot 0,2 = 14195 \text{ ккал/кг-моль}, \\ I_{\text{H}_2\text{O}} &= 9194 - 791 \cdot 0,2 = 9036 \text{ ккал/кг-моль}, \\ I_{\text{CO}} &= 7554 - 688 \cdot 0,2 = 7416 \text{ ккал/кг-моль}, \\ I_{\text{H}_2} &= 7121 - 693 \cdot 0,2 = 6982 \text{ ккал/кг-моль}.\end{aligned}$$

Отсюда

$$\begin{aligned}\Sigma I_{\text{н}} &= 14195 + 9036 = 23231 \text{ ккал}, \\ \Sigma I_{\text{к}} &= 7416 + 3 \cdot 6982 = 28362 \text{ ккал}.\end{aligned}$$

Подставляя цифровые значения q_{293} , $\Sigma I_{\text{н}}$ и $\Sigma I_{\text{к}}$ в уравнение (72б), получим:

$$q_T = -46750 - (28362 - 23231) = -51881 \text{ ккал}.$$

Расхождение в значении (q_T), вычисленном методом теплосодержаний и методом теплосодержаний, составляет 0,04%, что в практических расчетах не имеет существенного значения.

Примечание. В практике технико-химических расчетов поправку на величину теплосодержаний при 20° С обычно не делают, принимая за «нулевое» состояние системы 0° С, а за «нулевое» состояние теплоты реакции 20° С. Такое допущение не даст в расчетах существенной ошибки. Так, например, исходя из теплосодержания CH_4 , H_2O , CO и H_2 при 1000° С, по отношению к 0°С, получим:

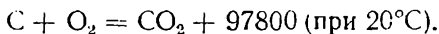
$$\begin{aligned}\Sigma I_{\text{н}} &= 14370 + 9194 = 23564 \text{ ккал}, \\ \Sigma I_{\text{к}} &= 7554 + 3 \cdot 7121 = 28917 \text{ ккал}, \\ \Sigma I_{\text{к}} - \Sigma I_{\text{н}} &= 5353 \text{ ккал},\end{aligned}$$

откуда

$$q_T = -46750 - 5353 = -52103 \text{ ккал},$$

что дает расхождение с вычисленным выше $\sim 0,4\%$.

Пример 3. Вывести уравнение теплового эффекта в зависимости от температуры для реакции горения угля (углерода):



Решение. Истинные молекулярные теплоемкости: углерода

$$C_p' = 0,971 + 0,004312T + 1,8 \times 10^{-6}T^2$$

(см. предыдущий пример),

кислорода

$$C_p'' = 6,26 + 0,002746T - 0,77 \cdot 10^{-6}T^2 \text{ (см. табл. 6),}$$

углекислого газа

$$C_p''' = 7,70 + 0,0053T - 0,83 \cdot 10^{-6}T^2 \text{ (см. табл. 6)}$$

Отсюда находим значение α , β и γ :

$$\alpha = \Sigma \nu a = (0,971 + 6,26) - 7,70 = -0,469,$$

$$\beta = \frac{1}{2} \Sigma \nu b = \frac{1}{2} [(0,004312 + 0,002746) - 0,00530] = 0,000876,$$

$$\gamma = \frac{1}{3} \Sigma \nu c = [\frac{1}{3} (1,8 - 0,77) + (-0,83) \cdot 10^{-6}] = 0,62 \cdot 10^{-6}.$$

Подставляем полученные значения в уравнение (70в):

$$q_T = 97800 - 0,469(T - 293) + 0,000876(T^2 - 293^2) + \\ + 0,62 \cdot 10^{-6} \cdot (T^3 - 293^3).$$

Решая это уравнение, получим окончательное выражение теплового эффекта данной реакции в зависимости от температуры:

$$q_T = 97852 - 0,469T + 0,000876T^2 + 0,67 \cdot 10^{-6}T^3.$$

Теплота испарения (парообразования). Теплота испарения ($r_{\text{исп.}}$) показывает, сколько необходимо тепла для того, чтобы превратить единицу массы жидкости при данной температуре в парообразное состояние.

В расчетной практике различают удельную (кал/г, ккал/кг, Дж/кг и т. д.) и молекулярную (кал/моль, ккал/кг-моль и т. д.) теплоту парообразования (испарения).

Для вычисления теплоты испарения веществ в зависимости от температуры их кипения имеется ряд эмпирических формул. Однако все эти формулы дают значительное расхождение с опытными данными и только для некоторых неполярных и неассоциированных жидкостей значения их более или менее совпадают.

Теплота испарения с увеличением давления, а следовательно, и температура кипения жидкости, уменьшается. Однако строгой и простой математической зависимости между этими величинами не имеется. Поэтому значения теплот испарения определяют обычно опытным путем и при тех или иных тепловых расчетах требуемые данные берут из справочных таблиц (см., например, табл. 5 и 15) и из тепловых диаграмм.

Если же для той или иной жидкости справочных данных теплоты испарения в зависимости от ее температуры, при которой происходит испарение, не имеется, то эту теплоту испарения можно вычислить без особо грубой ошибки при помощи следующей эмпирической формулы:

$$r'_{\text{исп.}} = k \cdot r''_{\text{исп.}} \cdot \frac{T_1}{T_2}, \quad (73)$$

где $r'_{\text{исп.}}$ — теплота испарения жидкости при температуре T_1 ;

$r''_{\text{исп.}}$ — теплота испарения ее при температуре T_2 ;

k — поправочный коэффициент, или так называемая температурная поправка для теплоты испарения.

Коэффициент k , входящий в формулу (73), в свою очередь зависит также от T_1 , T_2 и критической температуры жидкости $T_{\text{крит.}}$. Эта зависимость величины k приведена на рис. 11. Определение k по этому графику видно из следующего примера.

Теплота испарения этилового спирта $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ при его темп. кип. 78°C ($T_2 = 351^\circ \text{K}$) и нормальном давлении равна $216,4 \text{ ккал/кг}$ (см. табл. 15). Подсчитаем теплоту испарения его при 180°C ($T_1 = 453^\circ \text{K}$), если известно, что критическая температура $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ равна 243°C ($T_{\text{крит.}} = 516^\circ \text{K}$).

Определяем величину k для спирта:

$$\frac{T_1}{T_{\text{крит.}}} = \frac{453}{516} = 0,88, \quad \frac{T_2}{T_{\text{крит.}}} = \frac{351}{516} = 0,68.$$

По этим данным, пользуясь рис. 11, находим значение k для спирта, равное 0,52 (точка a). Подставляя в уравнение (73), имеющиеся значения T_1 , T_2 , $r''_{\text{исп.}}$ и k , находим теплоту испарения $r'_{\text{исп.}}$ этилового спирта при 180°C :

$$r'_{\text{исп.}} = 0,52 \cdot 216,4 \cdot \frac{453}{351} = 145,2 \text{ ккал/кг.}$$

Теплоту испарения по тепловым (энтропийным) диаграммам определяют следующим образом. На диаграмме по заданному давлению, а следовательно, и температуре кипения, находят прежде всего значения теплосодержания вещества на пограничной кривой жидкости и пара и отсюда определяют разность в

значениях теплосодержания пара и жидкости при температуре кипения. Эта разность и дает величину теплоты испарения данного вещества.

Найдем, например, теплоту испарения жидкого воздуха при $P=1 \text{ ата}$. По тепловой диаграмме (см. диаграмму 8) находим, что при $P=1 \text{ ата}$ теплосодержание жидкого воздуха ($i_{\text{жидк.}}$), нагретого до температуры кипения, равно $22,0 \text{ ккал/кг}$ (точка l), а теплосодержание газообразного воздуха ($i_{\text{газ.}}$) при тех же условиях равно $68,5 \text{ ккал/кг}$ (точка k). Следовательно, теплота испарения $r_{\text{исп.}}$ воздуха при 1 ата равна:

$$r'_{\text{исп.}} = i_{\text{жидк.}} - i_{\text{газ.}} = 68,5 - 22,0 = 46,5 \text{ ккал/кг.}$$

При 10 ата теплота испарения воздуха составит (точки f и h):

$$r''_{\text{исп.}} = 72 - 35,2 = 36,8 \text{ ккал/кг.}$$

Из этой же диаграммы видно, что при давлении 1 ата температура кипения воздуха равна -194°С (точка l), при давлении 10 ата — -165°С (точка h), а при давлении 5 ата — -175°С (точка i) и т. д.

В промышленной практике большинство процессов парообразования протекает при температурах кипения под нормальным или близком к нему давлении (1 ата). Исключение из этого составляют процессы испарения воды и сжиженных газов, значениями теплоты испарения которых в практике расчетов довольно часто приходится пользоваться при различных их состояниях (P и T). На рис. 12 приведена зависимость теплоты испарения воды от температуры. Для сжиженных газов теплоту испарения при любом давлении, а следовательно, и при любой температуре кипения, можно находить по тепловым или энтропийным диаграммам, как это было указано выше; для давления, равного 1 ата , она дана в табл. 5.

Теплота плавления. Теплотой плавления ($r_{\text{пл.}}$) называют количество тепла, необходимое для превращения единицы массы (кг , г , моль и т. д.) твердого тела в жидкое состояние. Величины теплот плавления определяют экспериментально; для производственных рас-

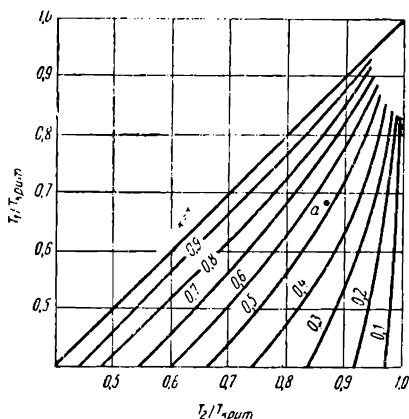


Рис. 11. Температура поправки K для теплоты испарения жидкостей

четов значения этих величин берут, как правило, из справочников (см. табл. 5 и 12). Однако для приближенных подсчетов теплоты плавления $r_{пл.}$ металлов можно пользоваться следующей эмпирической формулой:

$$r_{пл.} = k \cdot T_{пл.}, \quad (74)$$

где $T_{пл.}$ — температура плавления твердого тела;
 k — коэффициент пропорциональности.

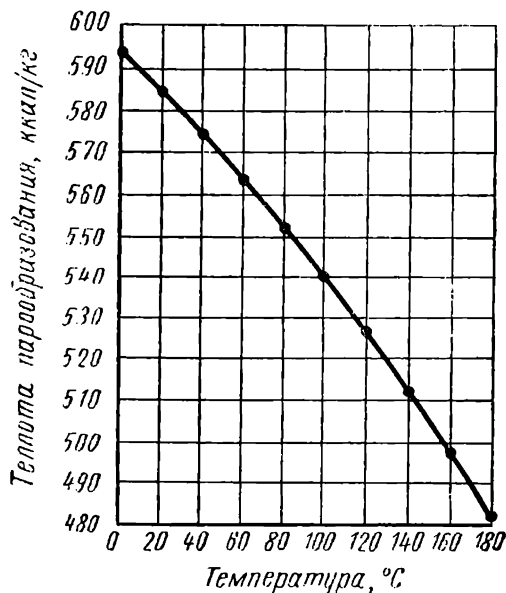


Рис. 12. Зависимость удельной теплоты парообразования воды от температуры

Коэффициент k для серебра равен 2,3, для алюминия и никеля — 2,5, для меди — 2,0, для цинка — 2,4 и т. д. Теплота плавления тела с изменением давления, а следовательно, и температуры плавления, практически не изменяется.

Теплота растворения. Теплота растворения ($q_{раств.}$) представляет собой тот тепловой эффект (в ккал или кал), который получается в результате растворения единицы массы (1 кг-моль, 1 г, 1 кг, 1 моля и т. д.) данного вещества в таком количестве растворителя, что дальнейшее прибавление последнего практически уже не дает добавочного теплового эффекта.

Значение теплот растворения определяют экспериментально и для расчета производственных процессов всегда берут из справочников (см. табл. 20). При этом следует иметь в виду, что ес-

ли растворитель и растворенное вещество при растворении вступают между собой в химическое взаимодействие, то справочные данные теплоты растворения обычно включают в себя также и теплоту сольватации или гидратации. Если растворенное вещество при растворении подвергается ионизации, то теплота растворения, указанная в справочниках, обычно включает в себя и теплоту ионизации.

Следует также помнить и то, что в научно-технической литературе, включая и справочную, различают три вида теплоты растворения:

1) интегральную, когда 1 *моль* вещества растворяется в бесконечно большом количестве молей ($n \rightarrow \infty$) растворителя;

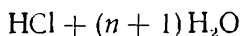
2) дифференциальную, когда 1 *моль* вещества растворяется в бесконечно большом количестве уже готового раствора концентрации, равной 1 : n ;

3) полную теплоту растворения, когда 1 *моль* вещества растворяется в n молях растворителя, причем величина n отвечает насыщенному раствору.

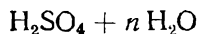
В практике технологических расчетов наиболее употребительной является интегральная теплота растворения. Если в таблицах справочников нет специального указания на тот или иной вид теплоты растворения, то табличное значение последней всегда следует относить к интегральному ее значению.

На рис. 13 и 14 приведены значения теплоты растворения некоторых кислот и щелочей в зависимости от числа молей (n) воды на 1 *г-моль* растворенного вещества.

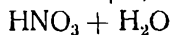
Для вычисления теплоты растворения 1 *г-моль* минеральной кислоты в n молях воды пользуются эмпирическими формулами:



$$q_{\text{раств.}} = \frac{11980 \cdot n}{n + 1} + 5375; \quad (75)$$



$$q_{\text{раств.}} = \frac{17860 \cdot n}{n + 1,7983}; \quad (75a)$$



$$q_{\text{раств.}} = \frac{8974 \cdot n}{n + 1,737}. \quad (756)$$

Пример. Сколько выделяется тепла при растворении 100 г моногидрата H_2SO_4 в 200 мл воды?

Решение. 100 г H_2SO_4 составляют $\frac{100}{98} = 1,02$ моля H_2SO_4 .

В 200 мл воды содержится $\frac{200}{18} = 11,11$ моля H_2O . Таким обра-

зом, на 1 г-моль H_2SO_4 приходится $\frac{11,11}{1,02} = 19,89$ моля H_2O . Подставляя эти данные в формулу (75а), получим

$$q_{\text{раств.}} = \frac{17860 \cdot 1089}{10,89 + 1,79 \cdot 3} = 15330 \text{ кал на 1 моль } \text{H}_2\text{SO}_4.$$

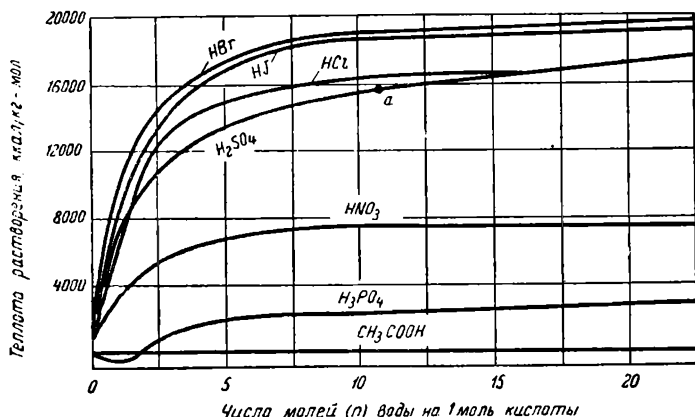


Рис. 13. Интегральная теплота растворения ($q_{\text{раств.}}$) некоторых кислот в воде при 18°C .

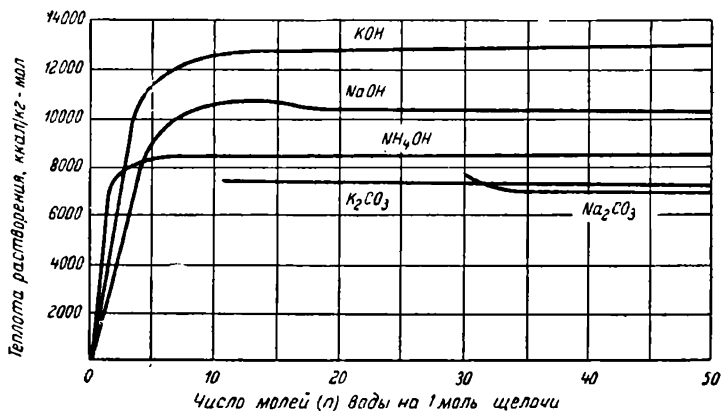


Рис. 14. Интегральная теплота растворения ($q_{\text{раств.}}$) некоторых щелочей в воде при 18°C .

То же значение $q_{\text{раств}}$ серной кислоты находим, пользуясь рис. 14 (точка а). Следовательно, подсчет показывает, что при растворении 100 г (1,02 г-моль) H_2SO_4 в 200 мл воды выделится $15330 \cdot 1,02 = 15640$ кал тепла.

ТЕПЛОТА СГОРАНИЯ ТОПЛИВА И ЕГО ТЕМПЕРАТУРА ГОРЕНИЯ*

Теплотой сгорания топлива Q называется количество тепла (в больших калориях), выделяемое при полном сгорании 1 кг топлива. При сгорании газообразного топлива это количество относится к 1 м³ его. Таким образом, теплота сгорания топлива представляет собой тот суммарный тепловой эффект, который дают при сжигании горючие составные части топлива. Следовательно, теплота сгорания топлива будет зависеть от его состава.

Следует, однако, отметить, что эта зависимость между количеством теплоты и его составом сложна и не одинакова для различных видов топлива. Поэтому при тепловых расчетах рекомендуется пользоваться табличными значениями теплоты сгорания топлива, которые, как правило, составлены на основании практических данных калориметрического определения величины Q . Для подсчета теплоты сгорания топлива по его аналитическому (элементарному) составу наиболее употребительной в технических расчетах является формула Менделеева

$$Q_H^* = 81C + 300H - 26(O - S) - 6(9H + W), \quad (76)$$

где Q_H^* — низшая (рабочая или полезная) теплота сгорания топлива, т. е. теплота сгорания топлива, вычисленная при условии, что после его сгорания вода находится в виде пара;

C — процентное содержание углерода, H — водорода, O — кислорода, S — серы и W — влаги в рабочем топливе (с учетом содержания в нем $A\%$ золы и $N\%$ азота).

При этом сумма составных частей топлива должна составлять 100%, т. е.

$$C + H + O + S + N + A + W = 100.$$

При характеристике топлива различают также его высшую теплоту сгорания Q_H^* , которую вычисляют при условии, что вся образовавшаяся при сгорании вода и первоначально содержащаяся влага в топливе конденсируется из отходящих газов в жидкость и охлаждается до первоначальной температуры, т. е. до температуры, с которой поступает топливо в топку:

$$Q_H^* = 81C + 300H - 26(O - S) = Q_H^* + 6(9H + W). \quad (76a)$$

Для характеристики топлива, кроме теплоты сгорания, служит еще жаропроизводительная способность его,

* Теплота сгорания топлива часто именуется также его теплотворной способностью.

т. е. та наивысшая, или предельная, температура, которая теоретически может быть достигнута в результате сжигания данного горючего. Эта температура называется теоретической, или максимальной, температурой горения ($t_{\text{макс}}$) и подсчитывается по следующему уравнению:

$$t_{\text{макс.}} = \frac{Q_H^p + \bar{c} t_m + \alpha G (0,24 + 0,46x) t_a}{G_1 \bar{c}_1 + G_2 \bar{c}_2 + G_3 \bar{c}_3 + \dots}, \quad (77)$$

где Q_H^p — низшая теплотворная способность (теплота сгорания) топлива;
 $\bar{c}$ — средняя удельная теплоемкость топлива;
 t_m — температура поступающего в топку горючего (топлива);
 G — теоретический расход воздуха (в кг), идущего на сжигание 1 кг рабочего топлива;
 α — коэффициент избытка воздуха;
 x — влагосодержание воздуха (в кг) на 1 кг сухого воздуха;
 t_a — температура воздуха, поступающего на сгорание;
 G_1, G_2 — весовое количество составных частей продуктов сгорания (в кг) на 1 кг сгораемого топлива;
 $\bar{c}_1, \bar{c}_2$ — соответствующие средние удельные теплоемкости составных частей продуктов сгорания топлива.

Коэффициент α практически принимается: для твердого топлива от 1,3 до 1,7, для жидкого — от 1,1 до 1,2 и для газообразного — от 1,0 до 1,2.

Теоретический расход воздуха G может быть определен, исходя из элементарного состава топлива, по формуле

$$G = \frac{1}{23} \left[\frac{32}{12} C + \frac{16}{2} H + \frac{32}{32} (S - O) \right].$$

или

$$G = 0,116C + 0,348H + 0,0435(S - O). \quad (78)$$

Примечание. Если топливо и воздух поступают в топку без подогрева, то вторым ($\bar{c} \cdot t_m$) и третьим [$\alpha G (0,24 + 0,46x) t_a$] членами уравнения (77) в технических расчетах пренебрегают, так как они ничтожно малы по сравнению с величиной Q_H^p (см. пример 11).

Пример. Низшая и высшая теплотворная способность угольного штыба состава: 68,2% C, 1,4% H₂, 1,5% O₂, 1,2% S, 6,0% влаги и 21,7% золы по уравнению (76) и (76 а) опреде-

лится:

$$Q_H^p = 81 \cdot 68,2 + 300 \cdot 1,4 - 26(1,5 - 1,2) - \\ - 6(9 \cdot 1,4 + 21,7) = 5824 \text{ ккал/кг.}$$

$$Q_B^p = 5824 + 6(9 \cdot 1,4 + 21,7) = 5936 \text{ ккал/кг.}$$

Теоретический расход воздуха $G_{\text{теорет.}}$ для сгорания 1 кг топлива указанного состава определится по уравнению (78)

$$G_{\text{теор.}} = 0,116 \cdot 68,2 + 0,348 \cdot 1,4 + 0,0435(1,2 - 1,5) = 8,386 \text{ кг,}$$

или при коэффициенте избытка воздуха $\alpha = 1,4$ фактический расход его составит:

$$G_{\text{факт}} = 8,386 \cdot 1,4 = 11,740 \text{ кг.}$$

ПРИМЕРЫ РАСЧЕТОВ

Пример 1. Азото-водородная смесь должна быть сжата с 1,1 до 400 *ата*. Подсчитать: а) сколько должно быть ступеней у компрессора, если после сжатия температура в каждой ступени не должна быть выше 147°С; б) как при этом распределится давление по ступеням? Температура входящего в каждую ступень газа не выше 27°С ($T = 300^\circ\text{К}$); x — для азото-водородной смеси = 1,41;

$$x - 1 = 0,41; \quad \frac{x-1}{x} = 0,29.$$

Решение. Обозначим через $P_1, P_2, P_3, \dots, P_n$ — давление газа после сжатия в первой (P_1), второй (P_2), третьей (P_3)... и n -й (P_n) ступени компрессора. Температура газа после каждого сжатия, по условиям задачи, равна 147°С ($T_2 = 420^\circ\text{К}$).

Перед поступлением во вторую и последующие ступени газ подвергается охлаждению до 27°С ($T_1 = 300^\circ\text{К}$ — см. условие задачи). Следовательно, если давление газа, поступающего на первое сжатие, равно 1,1 *ата* (P_0), то давление его перед поступлением на второе сжатие (после первого охлаждения) составит (по закону Гей-Люссака):

$$P'_1 = \frac{T_1}{T_2} P_1 \text{ ата,}$$

на третье сжатие (после второго охлаждения):

$$P'_2 = \frac{T_1}{T_2} P_2 \text{ ата и т. д.}$$

В последнюю (n -ю) ступень газ поступает с давлением

$$P'_{n-1} = \frac{T_1}{T_2} P_{n-1} \text{ атм.}$$

Так как температура газа на входе в каждую ступень одна и та же (не выше 27°C), точно так же, как и температура его на выходе из каждой ступени (не выше 147°C), то отношение температур, а следовательно, отношение и давлений до и после сжатия газа в каждой ступени также постоянно.

Принимая сжатие газа в каждой ступени адиабатическим, по уравнению (40) получим:

$$\begin{aligned} \frac{T_2}{T_1} &= \left(\frac{P_1}{P_0} \right)^{0,29} = \left(\frac{P_2}{P'_1} \right)^{0,29} \quad \left(\frac{P_3}{P_2} \right)^{0,29} = \dots = \\ &\left(\frac{P_n}{P'_{n-1}} \right)^{0,29} = \text{const.} \end{aligned}$$

Подставляя вместо T_2 и T_1 их значения, определяем x , т. е. отношение давлений в каждой ступени:

$$x^{0,29} = \frac{420}{300} = 1,40,$$

откуда

$$x = 3,2.$$

Определим число ступеней компрессора.

Отношение давлений газа до и после выхода из каждой ступени равно x (3,2); следовательно,

$$\frac{P_1}{P_0} = x = 3,2, \text{ откуда } P_1 = xP_0;$$

$$P'_1 = P_1 \frac{T_1}{T_2} \quad \text{или} \quad P_1 = xP_0 \frac{T_1}{T_2};$$

$$\frac{P_2}{P_1} = x = 3,2 \quad \text{или} \quad \frac{P_2 T_2}{x P_0 T_1} = x, \text{ откуда}$$

$$P_2 = x^2 P_0 \frac{T_1}{T_2};$$

$$P'_2 = P_2 \frac{T_1}{T_2} \quad \text{или} \quad P'_2 = x^2 P_0 \left(\frac{T_1}{T_2} \right)^2;$$

и т. д.

Аналогично этому давление в последней, т. е. n -й ступени, равно:

$$P_n = x^n P_0 \left(\frac{T_1}{T_2} \right)^{n-1},$$

где n — число ступеней компрессора;

P_n — давление в последней ступени, равное 300 ата.

Подставляя $P_n = 400$, $x = 3,2$, $P_0 = 1,1$, $T_1 = 300^\circ \text{ К}$ и $T_2 = 420^\circ \text{ К}$, получим

$$400 = 3,2^n \cdot 1,1 \cdot \left(\frac{300}{420} \right)^{n-1}$$

Отсюда

$$\lg 400 = n \lg 3,2 + \lg 1,1 + (n-1) \lg \frac{300}{420}$$

или

$$n = \frac{\lg 400 - \lg 1,1 + \lg \frac{300}{420}}{\lg 3,2 + \lg \frac{300}{420}} = 6,8 (\sim 7).$$

Следовательно, компрессор должен иметь 7 ступеней.

Теперь, исходя из 7 ступеней, определяем снова x , т. е. отношение давлений в каждой из них:

$$x^7 = \frac{400}{1,1} \left(\frac{420}{300} \right)^6$$

Находим по предыдущему x :

$$\lg x = \frac{2,6021 - 0,0414 + 6 \cdot 0,1461}{7} = 0,49096; \quad x = 3,10.$$

Давление по ступеням компрессора распределяется следующим образом:

Ступень	Давление на входе, <i>ата</i>	Давление на выходе, <i>ата</i>
1	1,1	$1,1 \cdot 3,10 = 3,40$
2	$3,4 \cdot \frac{300}{420} = 2,43$	$2,43 \cdot 3,10 = 7,53$
3	$7,53 \cdot \frac{300}{420} = 5,38$	$5,38 \cdot 3,10 = 16,7$
4	$16,7 \cdot \frac{300}{420} = 11,9$	$11,9 \cdot 3,10 = 36,9$
5	$36,9 \cdot \frac{300}{420} = 26,4$	$26,4 \cdot 3,10 = 81,8$
6	$81,8 \cdot \frac{300}{420} = 58,4$	$58,4 \cdot 3,10 = 181$
7	$181 \cdot \frac{300}{420} = 129$	$129 \cdot 3,10 = 400$

Пример 2. Атмосферный воздух сжимают до 1,2 *ата*. Подсчитать: а) температуру воздуха после сжатия; б) количество тепла, которое выделяется в процессе сжатия*; в) какова затрата работы на сжатие воздуха. Давление атмосферного воздуха $P_1 = 1 \text{ ата}$.

Решение. Подсчет ведем на 1 кг воздуха. Принимаем температуру поступающего в компрессор атмосферного воздуха 20° С. Пользуясь номограммой 2, определяем температуру воздуха после сжатия. Для этого соединяем точки 1,0 шкалы P_1 и 1,2 шкалы P_2 прямой линией. Затем через точку пересечения этой прямой со шкалой A и точку 20 на шкале t_1 проводим прямую до пересечения ее со шкалой t_2 . При этом на последней отложилось значение $t_2 = 36$. Следовательно, температура воздуха после адиабатического его сжатия от 1 *ата* до 1,2 *ата* равна 36° С.

То же самое значение t_2 получим при подсчете по уравнению (40), подставляя в него $T_1 = 293^\circ \text{ К}$, $P_1 = 1,0 \text{ ата}$, $P_2 = 1,2 \text{ ата}$ и

* Следует всегда иметь в виду, что при адиабатическом сжатии (или расширении), где теплообмена системы с окружающей средой не происходит, все тепло, выделяющееся (или поглощенное) за счет работы сжатия (или расширения), идет исключительно на изменение внутренней энергии системы. В данном случае выделившееся при сжатии воздуха тепло им же поглощается и идет на повышение его температуры.

$x = 1,41$. Количество выделившегося тепла при компримировании воздуха определяем по энтропийной диаграмме 8. Теплосодержание воздуха до сжатия ($t_1 = 20^\circ \text{C}$, $P_1 = 1 \text{ ата}$) равно $i_1 = 120,8 \text{ ккал/кг}$, после сжатия ($t_2 = 36^\circ \text{C}$, $P_2 = 1,2 \text{ ата}$) $i_2 = 124,5 \text{ ккал/кг}$. Таким образом, в процессе адиабатического сжатия теплосодержание воздуха изменится на $124,5 - 120,8 = 3,7 \text{ ккал/кг}$. Следовательно,

$$Q \Delta i = 3,7 \text{ ккал/кг}.$$

Отсюда работа на сжатие 1 кг воздуха от 1,0 до 1,2 а составит:

$$A = 427 \cdot 3,7 = 1580 \text{ кГм/кг}.$$

То же значение A , а отсюда и Q ($A = 427 Q$), получим по уравнению (42а) и (42б), подставляя в них:

$$x = 1,41; \quad R = 1,985 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}; \quad n = \frac{1000}{28,96} = 34,53 \text{ г-моль}^*$$

$$T_1 = 293^\circ, \quad T_2 = 309^\circ \text{К}, \quad P_1 = 1,0 \text{ и } P_2 = 1,2 \text{ ата}.$$

Пример 3. Сколько потребуется тепла для нагревания 50 м^3 азота при постоянном давлении ($P = 1 \text{ ата}$) с 200°C до 400°C ?

Решение. По уравнению Менделеева — Клапейрона, подсчитаем количество азота в весовых и молярных единицах.

$$G = \frac{MPV_1}{RT_1} = \frac{28,0 \cdot 1 \cdot 50}{0,0821 \cdot 473}; \quad G = 36,05 \text{ кг N}$$

$$n = \frac{G}{M} = \frac{36,05}{28,0}; \quad n = 1,288 \text{ кг-моль N}_2.$$

Подсчитаем количество тепла Q , необходимое для нагревания азота от 200 до 400°C .

а) По средней теплоемкости: средняя молекулярная теплоемкость азота при постоянном давлении (см. табл. 10) равна: при 200°C — $6,93$ и при 400°C — $7,08 \text{ ккал/кг-моль} \cdot \text{град}$. Отсюда Q определится:

$$Q = 1,288 (7,08 \cdot 400 - 6,93 \cdot 200) = 1860 \text{ ккал}.$$

б) По теплосодержанию: теплосодержание азота при 200°C равно $1386 \text{ ккал/кг-моль}$, а при 400°C

* 28,96 — приведенный молекулярный вес воздуха, состав которого 21% O_2 , 78% N_2 и 1% Ar .

2831 ккал/кг-моль (см. табл. 16) *. Для нагревания 1,288 г-моль азота потребуется тепла:

$$Q = 1,288 (i_{400} - i_{200}) = 1,288 (2831 - 1386) = 1860 \text{ ккал.}$$

в) По средней теплоемкости, подсчитанной по формулам **: интегрируя уравнение истинной молекулярной теплоемкости в температурном интервале 200—400° С, получим (см. табл. 6):

$$C_p^{N_2} = \frac{1}{(673 - 473)} \int_{473}^{673} (6,30 + 0,0018197 T - 0,345 \cdot 10^{-6} T^2) dT$$

или

$$C_p^{N_2} = \frac{1}{200} [6,30 (673 - 473) + 0,00091 (673^2 - 473^2) - 0,115 \cdot 10^{-6} (673^3 - 473^3)] = 7,24 \text{ ккал/кг-моль.}$$

Таким образом, величина Q будет равна:

$$Q = 1,288 \cdot 7,24 (400 - 200) = 1860 \text{ ккал.}$$

Пример 4. Найти теплоемкость безводного сернокислого кальция CaSO_4 , если теплоемкость $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ равна 0,256 ккал/г.

Решение. Теплоемкость льда 0,505 кал/г (см. табл. 14). Молекулярный вес $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ равен 172,2; CaSO_4 — 136,1. $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ содержит $\frac{136,1 \cdot 100}{172,2} = 79,0\%$ CaSO_4 и 21 % H_2O .

Следовательно, если обозначим молекулярную теплоемкость $\text{CaSO}_4 = C_{\text{CaSO}_4}$, то согласно уравнению (61)

$$0,256 = 0,79 C_{\text{CaSO}_4} + 0,21 \cdot 0,505,$$

откуда

$$C_{\text{CaSO}_4} = 1,190 \text{ кал/г}^{***}.$$

Можно задачу решить и другим методом. Молекулярная теплоемкость льда равна

$$C' = 18,0 \cdot 0,505 = 9,09 \text{ кал/г-моль,}$$

молекулярная теплоемкость $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ равна:

$$C'' = 172,2 \cdot 0,256 = 44,08 \text{ кал/г-моль.}$$

* Для нахождения теплосодержаний газов можно также воспользоваться энтропийными диаграммами.

** Можно C_p при 200 и 400° подсчитать также по уравнениям табл. 8.

*** Расхождение с опытным значением теплоемкости CaSO_4 составляет $(1,190 - 0,1753) = 0,0147 \text{ кал/г}$ (см. табл. 15), или 7,9%.

Следовательно, по уравнению (61) получим:

$$C_{\text{CaSO}_4} + 2 \cdot 9,09 = 44,08 \text{ кал/}^\circ\text{моль.}$$

Отсюда молекулярная теплоемкость CaSO_4 :

$$C_{\text{CaSO}_4} = 44,08 - 18,18 = 25,90 \text{ кал/}^\circ\text{моль}$$

или удельная теплоемкость:

$$C_{\text{CaSO}_4} = \frac{25,90}{136,14} = 0,190 \text{ ккал/кг}$$

Пример 5. Сколько требуется отнять тепла от 1 кг воздуха, имеющего температуру 17°C при атмосферном давлении, для того чтобы охладить его до температуры конденсации. Подсчитать также количество холода *, которое нужно для сжижения 1 кг воздуха, имеющего исходные данные: $P = 1 \text{ ата}$ и $t = 17^\circ\text{C}$.

Решение. Теплосодержание 1 кг воздуха при 1 ата и 17°C равно 120,0 ккал (см. диаграмма 8, точка e); температура, а следовательно, и теплосодержание его при конденсации определяется точкой пересечения линии давления ($P = 1 \text{ ата}$) и линии конденсации паров (точка k). Эта точка показывает, что температура, при которой воздух начинает конденсироваться при 1 ата, равна 191°C ($T = 82^\circ\text{K}$); теплосодержание при этом $i_2 = 68,5 \text{ ккал/кг}$. Следовательно, для охлаждения 1 кг воздуха с 17°C до температуры конденсации (при $P = 1 \text{ ата}$) требуется отнять у него тепла:

$$q_1 = 120,0 - 68,5 = 51,5 \text{ ккал/кг.}$$

При решении второго вопроса, т. е. при определении потребного количества холода на 1 кг сжиженного воздуха (от $t = 17^\circ\text{C}$), нужно найти точку пересечения линии давления ($P = 1 \text{ ата}$) с линией жидкого воздуха (точка l). Найдя эту точку, мы видим, что через нее проходит линия теплосодержания, равная 22 ккал, т. е. теплосодержание 1 кг жидкого воздуха при $P = 1 \text{ ата}$ равно 22 ккал. Отсюда количество холода, потребное для сжижения 1 кг воздуха с температурой 17°C при $P = 1 \text{ ата}$, составит:

$$q_2 = 120,0 - 22 = 98,0 \text{ ккал/кг.}$$

Пример 6. Углекислый газ в количестве 10 кг проходит через холодильный аппарат под давлением 20 ата с начальной температурой 22°C ; в холодильнике у него отнимается 400 ккал тепла. Определить состояние CO_2 после холодильника.

В технике довольно часто отрицательные калории, т. е. калории холода, называются фригориями.

Решение. Теплосодержание CO_2 до холодильника $i_1 = 69,2 \text{ ккал/кг}$ (см. диаграмма 7, точка d). В холодильнике отнимается от каждого килограмма CO_2 тепло в количестве

$$\frac{400}{10} = 40 \text{ ккал.}$$

Следовательно, теплосодержание 1 кг CO_2 после холодильника будет равно:

$$i_2 = 69,2 - 40 = 29,2 \text{ ккал/кг.}$$

Теперь находим точку пересечения линии давления ($P = 20 \text{ ата}$ * с линией теплосодержания $i = 29,2 \text{ ккал}$ (точка e). Полученная точка e и определяет состояние CO_2 после холодильника. Она показывает, что температура углекислого газа равна $-20,5^\circ\text{C}$. Кроме того, углекислый газ перешел линию конденсации паров, т. е. CO_2 уже начал переходить в жидкое состояние. Точка e находится между линиями: $x = 0,5$ и $x = 0,6$ (примерно при $x = 0,58$). Эта линия показывает долю CO_2 в виде паровой фазы. Таким образом, после холодильника $1 - 0,58 = 0,42$ части CO_2 перешло в жидкое состояние и $0,58$ части его осталось неконденсированной. Следовательно, после холодильника температура CO_2 равна $-20,5^\circ$, теплосодержание i_2 равно $29,2 \text{ ккал/кг}$ и из 10 кг CO_2 $10 \cdot 0,42 = 4,2 \text{ кг}$ ее перешло в жидкое состояние.

Пример 7. Через трубки теплообменника проходят 1000 м^3 (приведенных к 0°C и 760 мм рт. ст.) газа, имеющего состав: $60\% \text{ H}_2$, $20\% \text{ N}_2$, $16\% \text{ CH}_4$ и $4\% \text{ C}_2\text{H}_4$. Газ требуется охладить с -10° до -80°C ; давление его равно 30 ата . Сколько для этого потребуется жидкого воздуха, который подается в межтрубное пространство под давлением 30 ата и выходит из теплообменника с температурой -15°C и давлением 1 ата .

Решение. Подсчитаем количество газа, проходящего через теплообменник, в весовых единицах и в кг-моль , считая, что молекулярные веса $\text{H}_2 = 2,0$, $\text{N}_2 = 28,0$, $\text{CH}_4 = 16,0$, $\text{C}_2\text{H}_4 = 28,0$ и молекулярный объем каждого из газов равен $22,4$. Всего газа проходит через теплообменник 1000 м^3 , или в отдельности по его составляющим:

$$\text{H}_2 \quad 1000 \cdot 0,6 = 600 \text{ м}^3, \text{ или } \frac{600}{22,4} = 26,78 \text{ кг-моль, или}$$

$$26,78 \cdot 2,0 = 54,6 \text{ кг,}$$

$$\text{N}_2 \quad 1000 \cdot 0,2 = 200 \text{ м}^3, \text{ или } \frac{200}{22,4} = 8,93 \text{ кг-моль, или}$$

$$8,93 \cdot 28,0 = 250,0 \text{ кг.}$$

* По условию задачи CO_2 после холодильника имеет то же давление.

$$\text{CH}_4 \quad 1000 \cdot 0,16 = 160 \text{ м}^3, \text{ или } \frac{160}{22,4} = 7,14 \text{ кг-моль, или}$$

$$7,14 \cdot 16,0 = 114,3 \text{ кг.}$$

$$\text{C}_2\text{H}_4 \quad 1000 \cdot 0,04 = 40 \text{ м}^3, \text{ или } \frac{40}{22,4} = 1,79 \text{ кг-моль, или}$$

$$1,79 \cdot 28,0 = 50,0 \text{ кг.}$$

$$\text{Итого} \quad 1000 \text{ м}^3, \text{ или } 44,64 \text{ кг-моль, или } 467,9 \text{ кг.}$$

По энтальпийным диаграммам находим теплосодержание каждого из газов в отдельности при -10°C ($T_1 = 263^\circ\text{K}$) и при -80°C ($T_2 = 193^\circ\text{K}$). Затем, вычтя одно из другого, получаем количество холода, необходимое для охлаждения газа от -10°C до -80°C (давление газов 30 *ата*).

Теплосодержание составляет:

	при -10°C	при -80°C
H_2	835 ккал/кг	605 ккал/кг (см. диаграмма 6),
N_2	2580 ккал/кг-моль	2050 ккал/кг-моль (диаграмма 5,
		точки <i>a</i> и <i>b</i>).
CH_4	201 ккал/кг	160 ккал/кг (диаграмма 9,
		точки <i>a</i> и <i>b</i>).
C_2H_4	57 ккал/кг	51 ккал/кг (диаграмма 10 точки <i>a</i> и <i>b</i>)

Примечание. Диаграммы для H_2 , CH_4 и C_2H_4 даются на 1 кг газа, а диаграмма для N_2 на 1 кг-моль. Этилен при $P = 30 \text{ ата}$ и $t = -80^\circ\text{C}$ полностью сжижается.

Таким образом, количество холода, которое необходимо для охлаждения указанного выше количества газа от -10°C до -80°C , составит:

$$\begin{aligned} \text{Для } \text{H}_2 & \quad 53,6 (i_{263} - i_{193}) = 53,6 (835 - 605) = 12330 \text{ ккал.} \\ \text{» } \text{N}_2 & \quad 8,93 (i_{263} - i_{193}) = 8,93 (2580 - 2050) = 4730 \text{ »} \\ \text{» } \text{CH}_4 & \quad 114,3 (i_{263} - i_{193}) = 114,3 (201 - 160) = 4690 \text{ »} \\ \text{» } \text{C}_2\text{H}_4 & \quad 50,0 (i_{263} - i_{193}) = 50,0 [57 - (-51)] = 5410 \text{ »} \end{aligned}$$

$$\text{Итого} \quad 27160 \text{ ккал.}$$

Это количество холода должен доставить жидкий воздух. Теплосодержание 1 кг жидкого воздуха при 30 *ата* равно 47 ккал (диаграмма 8); теплосодержание же его по выходе из теплообменника (при $P = 1 \text{ ата}$ и $t = -15^\circ\text{C}$) равно 112,5 ккал.

Следовательно, 1 кг воздуха доставляет холода $112,5 - 47 = 65,5$ ккал. Отсюда потребное количество жидкого воздуха (на 1000 м³ газа) составит:

$$G = \frac{27160}{65,5} = 415 \text{ кг},$$

что соответствует $\frac{415}{28,97} \cdot 22,4 = 321 \text{ м}^3$ (при 0°C и 760 мм рт. ст.).

Пример 8. Определить теплоту растворения H₂SO₄ в готовом растворе, содержащем 1 моль моногидрата H₂SO₄ в 12 молях воды.

Решение. В данном примере нужно определить дифференциальную теплоту растворения H₂SO₄ в растворе с концентрацией 1:12.

Для серной кислоты интегральная теплота растворения выражается уравнением (75а):

$$q_{\text{раств.}} = \frac{17860 \cdot n}{n + 1,798}$$

Отсюда дифференциальная теплота растворения определится:

$$\frac{dq_{\text{раств.}}}{dn} = \frac{d\left(\frac{17860n}{n + 1,798}\right)}{dn}$$

Дифференцируя правую часть этого выражения, получим:

$$\frac{d\left(\frac{17860n}{n + 1,798}\right)}{dn} = 17860 \frac{(n + 1,798) \cdot \frac{dn}{dn} - n \frac{d(n + 1,798)}{dn}}{(n + 1,798)^2}$$

ли

$$\frac{dq_{\text{раств.}}}{dn} = 17860 \frac{(n + 1,798) - n}{(n + 1,798)^2} = 17860 \frac{1,798}{n + 1,798)^2}.$$

Подставляя $n = 12$ г-моль, получим:

$$\frac{dq_{\text{раств.}}}{dn} = q_{\text{дифф.}} = 17860 \frac{1,798}{(12 + 1,798)^2},$$

откуда

$$q_{\text{дифф.}} = 168,6 \text{ ккал/г-моль.}$$

Пример 9. Смешано 2 кг 20-процентного раствора серной кислоты и 3 кг 12-процентного раствора NaOH. Определить температуру раствора после смешения, если первоначальная

температура кислоты и щелочи была 20° С, а потери тепла в окружающую среду составляют 10%.

Решение. В 2 кг 20-процентного раствора H_2SO_4 содержится 400 г моногидрата H_2SO_4 , а в 3 кг 12-процентного раствора NaOH содержится 360 г NaOH ; после смешения получаем 5 кг (5000 г) раствора. Реакция между кислотой и щелочью



Теплоты образования (см. табл. 17) соединений, участвующих в реакции, равны (в растворе)

H_2SO_4 (в раств.)	NaOH	Na_2SO_4	H_2O
$q_1 = 210800$	$q_2 = 112700$	$q_3 = 328100$	$q_4 = 68380$

Следовательно, тепловой эффект указанной реакции равен:

$$q = (328100 + 136760) - (210800 + 225400) =$$

$$-12860 \text{ кал на 1 г-моль } \text{H}_2\text{SO}_4.$$

По реакции на каждые 98,1 г H_2SO_4 и 80,0 г NaOH получается 142,1 г Na_2SO_4 .

По условию имеем 400 г H_2SO_4 и 360 г NaOH , из которых в реакцию вступят 400 г H_2SO_4 и $\frac{400 \cdot 80,0}{98,1} = 326 \text{ г NaOH}$

(360 - 326 = 34 г NaOH останутся непрореагировавшими). При этом образуется $\frac{400 \cdot 142,1}{98,1} = 579 \text{ г Na}_2\text{SO}_4$, или $\frac{579 \cdot 100}{5000} = 11,6$ -

процентный раствор Na_2SO_4 . Принимая теплоемкость Na_2SO_4 равной 0,2312 (см. табл. 14 и рис. 19) и воды равной 1,0, теплоемкость 11,6-процентного раствора Na_2SO_4 составит:

$$c = \frac{11,6 \cdot 0,2312 + 88,4 \cdot 1}{100} = 0,896 \text{ кал/г}.$$

Определяем температуру раствора по уравнению

$$Q = G \cdot c (t_2 - t_1),$$

где G — количество раствора, равное 5000 г;

c — удельная теплоемкость раствора, равная 0,896 кал/г;

t_2 — температура раствора после реакции;

t_1 — температура его до реакции, равная 20° С;

Q — количество тепла, получающееся в результате реакции, за вычетом теплопотерь.

Из предыдущего видно, что на 1 г-моль (98,1 г) H_2SO_4 выделяется 28660 кал тепла. Серной кислоты вступило в реакцию 400 г, при израсходовании которых выделилось тепла:

$$Q' = \frac{400 \cdot 28660}{98,1} = 116900 \text{ кал}.$$

Следовательно, с учетом 10% тепловых потерь

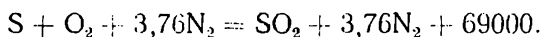
$$Q = 116000 - 116900 \cdot 0,10 = 105200 \text{ кал.}$$

Подставляя значения G , Q , π и t в уравнение для Q и решая его, получим:

$$t_2 = \frac{105200}{5000 \cdot 0,896} + 20 = 44,0^\circ \text{C.}$$

Примечание. Вполне естественно, что при быстром смешении концентрированных растворов кислоты и щелочи в стеклянной посуде, последняя довольно часто лопается. Это получается в результате сильного повышения температуры раствора, так как с увеличением концентрации реагентов величины Q увеличивается (за счет уменьшения тепловых потерь), а π и π уменьшаются. Это в очень сильной степени повышает значение t_2 .

Пример 10. Определить теоретическую температуру горения серы в воздухе*:



Решение. Для решения воспользуемся значениями теплосодержаний, взятыми непосредственно из табл. 16; при подсчете $t_{\text{макс.}}$ теплосодержание горючего (серы) и воздуха, поступающих на сгорание, не учитываем.

Примем $t_{\text{макс.}} = 1700^\circ \text{C}$. Теплосодержание при этой температуре i_{SO_2} равно 21770 кал, i_{N_2} равно 13300 кал. Отсюда

$$Q' = 21770 + 3,76 \cdot 13300 = 71780 \text{ кал.}$$

Примем $t_{\text{макс.}} = 1600^\circ \text{C}$; $i_{\text{SO}_2} = 20389$ кал; $i_{\text{N}_2} = 12448$ кал. Отсюда

$$Q'' = 20389 + 3,76 \cdot 12448 = 67190 \text{ кал.}$$

Определим разности теплосодержаний и температур продуктов сгорания:

$$Q' - Q'' = 71780 - 67190 = 4590 \text{ кал; } 1700 - 1600 = 100,$$

$$Q - Q'' = 69000 - 67190 = 1810 \text{ кал; } t_{\text{макс.}} - 1600 = \Delta t$$

* При расчетах процессов горения состав воздуха всегда принимается 21% O_2 и 79% N_2 ; отсюда при горении тел в воздухе вместе с 1 объемом (м^3 , л) кислорода воздуха поступает $\frac{79}{21} = 3,76$ объема азота. Азот при этом в реакции не участвует и полностью уходит с продуктами горения. При расчетах сжигания тел в воздухе это нужно всегда учитывать.

При подсчетах цифры округляем, что в конечном итоге значительной ошибки не вызовет. Для простоты расчетов принимаем тепловой эффект реакции постоянным, хотя правильное его следует брать также при температуре $t_{\text{макс.}}$

Отсюда искомая температура составит:

$$\Delta t = \frac{1810 \cdot 100}{4590} = 39^{\circ}\text{C}$$

или

$$t_{\text{макс.}} = 1600 + 39 = 1639^{\circ}\text{C} (\sim 1640^{\circ}\text{C}).$$

Примечание. Если вести подсчет $t_{\text{макс.}}$ при помощи уравнений средних теплоемкостей (см. табл. 8), то при этом требуется решить следующее уравнение:

$$t_{\text{макс.}} = \frac{69000}{n \cdot C_p}$$

где

$$n \cdot C_p = (10,49 + 0,001238t_{\text{макс.}} - 0,0046 \cdot 10^{-6} t_{\text{макс.}}^2 - 2,64 \cdot 10^{-9} t_{\text{макс.}}^3) + 3,76 (7,08 + 0,000198t_{\text{макс.}} + 0,1065 \cdot 10^{-6} t_{\text{макс.}}^2)$$

или приближенно

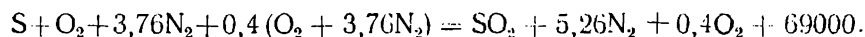
$$t_{\text{макс.}} = \frac{69000}{(8,785 + 0,0033t_{\text{макс.}}) + 3,76 (6,635 + 0,0004t_{\text{макс.}})}$$

Решение подобных уравнений сопряжено с очень длительными арифметическими вычислениями. Поэтому в практике расчетов этот метод обычно не применяется.

Если сгорание серы протекает в избытке воздуха, то температура горения будет ниже $t_{\text{макс.}}$, так как этот избыток увеличивает количество продуктов горения, увеличив тем самым и знаменатель выражения

$$t = \frac{Q}{nC}$$

Значение же Q остается одним и тем же, так как тепловой эффект реакции не зависит ни от избытка, ни от недостатка реагирующих компонентов в смеси. Так, например, если в печь, где происходит сгорание серы, подается избыток воздуха в количестве 40% от теоретического, то полное термохимическое уравнение примет следующий вид:



Подсчет температуры горения нужно вести уже исходя из этого уравнения. Примем $t = 1000^{\circ}\text{C}$. При этом $i_{\text{SO}_2} = 12064 \text{ кал}$; $i_{\text{N}_2} = 7471 \text{ кал}$; $i_{\text{O}_2} = 7859 \text{ кал}$ (см. табл. 16). Отсюда

$$Q' = 12064 + 5,26 \cdot 7471 + 0,4 \cdot 7859 = 54510 \text{ кал} (Q' < Q).$$

Примем $t = 1200^\circ \text{C}$; $i_{\text{SO}_2} = 14812 \text{ кал}$; $i_{\text{N}_2} = 9100 \text{ кал}$; $i_{\text{O}_2} = 9574 \text{ кал}$. Отсюда

$$Q'' = 14812 + 5,26 \cdot 9100 + 0,4 \cdot 9574 = 66500 \text{ кал (снова } Q'' < Q).$$

Примем $t = 1300^\circ \text{C}$; $i_{\text{SO}_2} = 16213 \text{ кал}$; $i_{\text{N}_2} = 9926 \text{ кал}$; $i_{\text{O}_2} = 10439 \text{ кал}$. Отсюда

$$Q'' = 16213 + 5,26 \cdot 9926 + 0,4 \cdot 10439 = 72600 \text{ кал.}$$

Разности теплосодержаний и температур продуктов горения:

$$\Delta Q_1 = 72500 - 66500 = 6100 \text{ кал},$$

$$\Delta t_1 = 1300 - 1200 = 100^\circ \text{C},$$

$$\Delta Q_2 = 69000 - 66500 = 2500 \text{ кал},$$

$$t - 1200 = \Delta t^\circ \text{C}.$$

Искомая температура будет равна:

$$\Delta t = \frac{2500 \cdot 100}{6100} = 41^\circ \text{C},$$

или

$$t = 1200 + 41 = 1241^\circ \text{C} (\approx 1240^\circ \text{C}).$$

Таким образом, найденная выше температура горения серы в воздухе $t_{\text{макс.}} (\approx 1240^\circ \text{C})$ является действительно теоретической температурой горения, выше которой она при данных условиях быть не может. Максимальная теоретическая температура горения получается тогда, когда реагирующие компоненты находятся в стехиометрическом соотношении.

Примечание. Как уже было отмечено выше (глава IV), теоретическая температура при сгорании тел не достигается также потому, что часть тепла при горении теряется в окружающее пространство.

Пример 11. Подсчитать действительную температуру горения каменного угля в воздухе, если состав угля: 73,0% C, 5,5% H₂, 8,0% O₂, 2,0% N₂, S 1,0%, 4,5% золы и 6,0% влаги.

При сгорании коэффициент избытка воздуха α равен 1,4; степень насыщения воздуха водяными парами 0,87; весь углерод топлива сгорает до CO₂; температура угля и воздуха, поступающих в топку, 20°С; теплотери в окружающую среду вследствие прямой отдачи факелом топлива и стенками топки, а также уноса тепла шлаком составляют 10% от общего прихода тепла.

Решение. Расчет ведем на 1 кг рабочего топлива. По уравнению (77) имеем:

$$t_{\text{макс.}} = \frac{Q_H^p + ct_m + \alpha G(0,24 + 0,46x)t_a}{G_1\bar{c}_1 + G_2\bar{c}_2 + G_3\bar{c}_3 + \frac{\Sigma Q}{\Sigma G\bar{c}}},$$

или (с учетом теплопотерь при горении):

$$t_{\text{действ.}} = \frac{0,9[Q_H^p + ct_m + \alpha G(0,24 + 0,46x)t_a] - 0,9\Sigma Q}{\Sigma G\bar{c}} = \frac{0,9\Sigma Q}{\Sigma G\bar{c}},$$

где Q_H^p — низшая теплота сгорания рабочего топлива;

$\bar{c}$ — средняя теплоемкость угля, равная 0,2 ккал/кг (см. табл. 13);

t_m — температура угля (20° С);

$\alpha G(0,24 + 0,46x)t_a$ — теплосодержание влажного воздуха; по условию задачи $\alpha = 1,4$, $t_a = 20^\circ \text{С}$;

G — теоретический расход воздуха (в кг) для сжигания 1 кг угля;

ct_m — теплосодержание 1 кг угля, равное $0,2 \cdot 20 = 4$ ккал/кг*;

x — влагосодержание воздуха.

Низшая теплота сгорания топлива определяется по уравнению Менделеева (76):

$$Q_H^p = 81 \cdot 73,0 + 300 \cdot 5,5 - 26(8,0 - 1,0) - \\ - 6(9 \cdot 5,5 + 6,0) = 7048 \text{ ккал/кг.}$$

Теоретический расход воздуха G определяется по уравнению (78)

$$G = 0,116 \cdot 73 + 0,348 \cdot 5,5 + 0,0435(1 - 8) = 10,08 \text{ кг.}$$

Влагосодержание воздуха определяется из следующего: по табл. 4 находим давление водяных паров при 20° С: $P_a = 17,5$ мм рт. ст. или при степени насыщения воздуха водяными парами, равной 0,87, $P_a = 17,5 \cdot 0,87 = 15,2$ мм рт. ст. Следовательно, в 1 м³ воздуха содержится $\frac{15,2}{760} = 0,02$ м³ Н₂О. Плотность сухого воздуха 1,2928 (см. табл. 5). Отсюда 1 кг сухого воздуха содержит:

$$x = \frac{0,02}{1,2928} \cdot \frac{18}{22,4} = 0,0124 \text{ кг водяных паров.}$$

* Эта цифра показывает, что теплота, вносимая топливом при комнатной температуре, ничтожно мала, по сравнению с его теплотворной способностью. Поэтому в технических расчетах эту величину, как правило, не учитывают.

Таким образом, теплосодержание поступающего в топку воздуха определится:

$$i_{\text{возд.}} = 1,4 \cdot 10,08 (0,24 + 0,46 \cdot 0,0124) 20 = 59 \text{ ккал.}$$

Отсюда общий приход тепла равен:

$$\Sigma Q = 7078 + 4 + 59 = 7141 \text{ ккал,}$$

или с учетом теплопотерь:

$$Q = 0,9 \cdot 7141 = 6427 \text{ ккал.}$$

Дальнейший подсчет t производят так, как это было указано в примерах 15 и 16.

Определим состав продуктов сгорания. 1 кг рабочего угля содержит: $\frac{0,73}{12} = 0,0608 \text{ кг-моль C}$, которые при сгорании

дают в отходящих газах $0,0608 \text{ кг/моль CO}_2$;

$\frac{0,055}{2} = 0,0275 \text{ кг-моль H}_2$, которые при сгорании дают $0,0275 \text{ кг-моль H}_2\text{O}$;

$\frac{0,01}{32} = 0,0003 \text{ кг-моль S}$, которые при сгорании дают $0,0003 \text{ кг-моль SO}_2$;

$\frac{0,02}{28} = 0,0007 \text{ кг-моль N}_2$ и $\frac{0,06}{18} = 0,0032 \text{ кг-моль H}_2\text{O}$, которые переходят в отходящие газы в виде N_2 и H_2O .

Примечание. Кислород угля расходуется на сгорание, поэтому содержание его учтено при подсчете потребного количества воздуха для сгорания угля; зола угля уходит в виде шлака.

Кроме продуктов, получающихся от сгорания угля, следует также учесть содержание в них: а) влаги и азота, поступающих с воздухом; б) кислорода, поступающего с избытком воздуха.

Поступило влаги с воздухом:

$$\frac{1,4 \cdot 10,08 \cdot 0,0124}{18} = 0,0097 \text{ кг-моль H}_2\text{O.}$$

Поступило избытка воздуха:

$$\frac{0,4 \cdot 10,08}{1,293} = 3,12 \text{ м}^3;$$

в нем содержится:

$$\text{O}_2 = \frac{0,21 \cdot 3,12}{22,4} = 0,292 \text{ кг-моль.}$$

Поступило всего воздуха (необходимого для сгорания угля, и избыток воздуха):

$$\frac{1,4 \cdot 10,08}{1,293} = 10,91 \text{ м}^3;$$

в нем содержится:

$$\text{N}_2 = \frac{0,79 \cdot 10,91}{22,4} = 0,3892 \text{ кг-моль}.$$

Таким образом, состав отходящих газов (на 1 кг сгоревшего рабочего топлива):

CO ₂	. . .	0,0608 кг-моль	или	$\frac{0,0608}{0,5203} = 11,7\%$
H ₂ O	. . .	$(0,0275 + 0,0032 + 0,0097) = 0,0404 \text{ кг-моль}$, или 7,7 %		
O ₂	. . .	0,0292	»	» 5,6 %
N ₂	. . .	$0,0007 + 0,3892 = 0,3899$	»	» 74,9 %
O ₂	. . .	0,0003	»	» 0,1 %
Итого		0,4598 кг-моль	100,0 %	

Отсюда подсчитываем действительную температуру горения угля (теплосодержание газов берем из табл. 16).

Принимаем $t = 1500^\circ \text{C}$. Тогда теплота продуктов сгорания составит:

$$Q' = 18788 \cdot 0,0608 + 14738 \cdot 0,0404 + 12178 \cdot 0,0292 + 11602 \cdot 0,3899 + 19000 \cdot 0,0003 = 6619 \text{ ккал} (Q' > Q).$$

Принимаем $t = 1400^\circ \text{C}$. При этом имеем:

$$Q'' = 17363 \cdot 0,0608 + 13585 \cdot 0,0404 + 11303 \cdot 0,0292 + 10761 \cdot 0,3899 + 17607 \cdot 0,0003 = 6132 \text{ ккал} (Q'' < Q).$$

Определяем разности теплосодержания и температур продуктов горения:

$$Q' - Q'' = 6619 - 6132 = 487 \text{ ккал},$$

$$\Delta t_1 = 1500 - 1400 = 100^\circ \text{C},$$

$$Q - Q'' = 6427 - 6132 = 295 \text{ ккал},$$

$$t - 1400 = \Delta t.$$

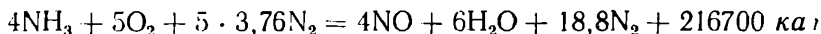
Отсюда

$$\Delta t = \frac{295}{487} 100 = 61^\circ \text{C},$$

или

$$t = 1400 + 61 = 1461^{\circ}\text{C} (\sim 1460^{\circ}\text{C}).$$

Пример 12. При окислении аммиака после конвертора нитрозные газы имели следующий состав (в объемн. %): 9,0% NO, 7,0% O₂, 70,0% N₂, 14,0% H₂O. Подсчитать, какую температуру имеют эти газы после реакции окисления NH₃, если последняя идет по уравнению *



и если поступающая в систему аммиачно-воздушная смесь имеет температуру 0°С.

Решение. Для газов объемные проценты означают собой также и молекулярные проценты. Следовательно, если принять, что из конвертора выходит 100 г-моль нитрозных газов, то в них будет содержаться 9 г-моль NO, 0,7 г-моль O₂, 70 г-моль N₂, 14 г-моль H₂O. Из условий задачи и из реакции окисления NH₃ видно, что: а) окись азота NO получается только в результате реакции окисления; б) на каждые 4 г-моль NO выделяется 216700 кал тепла. Следовательно, на каждые 9 г-моль NO выделится тепла:

$$Q = \frac{216700 \cdot 9}{4} = 487600 \text{ кал.}$$

Подсчитаем температуру газов (состав их дан выше):

$$t = \frac{Q}{9\bar{C}_p^{\text{NO}} + 7\bar{C}_p^{\text{O}_2} + 70\bar{C}_p^{\text{N}_2} + 14\bar{C}_p^{\text{H}_2\text{O}}}$$

Теплосодержание их при 600°С (см. табл. 16) равно:

NO	.9 · 4 432	≈ 39900 кал
O ₂	.7 · 4 535	31700 »
N ₂	.70 · 4 331	303000 »
H ₂ O	.14 · 5 189	72700 »

Итого Q' ≈ 447300 кал (на 100 г-моль газов)

Из этого подсчета видно, что Q' < Q.

* В этом уравнении следовало бы учесть и избыток воздуха (против теоретического), так как в нитрозных газах остается не вступивший в реакцию кислород (см. условия задачи). Однако для дальнейших расчетов это роли не играет, так как состав газов дан уже в условиях задачи.

При температуре, равной 700°С, теплосодержание их составит:

NO	9 · 5225	47000 кал
O ₂	7 · 5349	37400 »
N ₂	70 · 5100	357000 »
H ₂ O	14 · 6152	86200 »

Итого $Q'' \approx 527600$ кал (на 100 г-моль газов)

Из этого подсчета видно, что $Q'' > Q$.

Определяем разности теплосодержаний и температур продуктов сгорания:

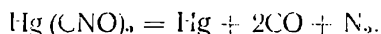
$$700 - 600 = 100; \quad 527600 - 447300 = 80300 \text{ кал,}$$

$$t - 600 = \Delta t; \quad 487600 - 447300 = 40300 \text{ кал.}$$

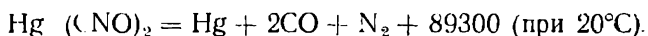
Отсюда искомая температура газов составляет:

$$\Delta t = \frac{100 \cdot 40300}{80300} = 50^\circ\text{C}, \text{ или } t = 600 + 50 = 650^\circ\text{C}.$$

Пример 13. Определить теплоту, выделяющуюся при взрыве 1 кг гремучей ртути и температуру взрыва:



Решение. Термохимическое уравнение разложения гремучей ртути имеет вид:



Молекулярный вес гремучей ртути 284,0; следовательно, теплота взрыва ее:

$$\frac{89300}{284,0} \rightarrow 314 \text{ ккал/кг (при } 20^\circ\text{C)}.$$

Как известно, взрыв совершается мгновенно. Поэтому тепловой эффект подобных реакций следует подсчитывать при постоянном объеме (q_v), т. е. учитывать при этом работу расширения газа, которая при постоянном давлении его затрачивается системой:

$$q_v = q_p + P(V_2 - V_1) = q_p + (\Sigma \nu_2 - \Sigma \nu_1) RT \text{ (на 1 г-моль),}$$

где P — давление при взрыве;

V_2 — объем получающихся газов при взрыве, при температуре взрыва;

V_1 — объем газообразных продуктов до взрыва;

R — газовая постоянная (1,985 кал/г-моль); без особо грубой ошибки принимаем R равным 2 кал/г-моль;

$\Sigma \nu_2$ — сумма молекул газообразных продуктов взрыва, которая в данном случае равна $1 + 2 + 2 = 4$ *;

$\Sigma \nu_1$ — то же до взрыва, равная в нашем случае нулю.

Подставляя эти данные в уравнение для q_v , получим:

$$q_v = 89300 + 8T = 91500 + 8t.$$

Для определения температуры взрыва применим метод решения, указанный в предыдущем примере.

Примем $t_{\text{макс.}} = 4000^\circ \text{C}$. Тогда средние молекулярные теплосмкости при постоянном объеме СО и NO равны 6,6 (см. табл. 11) и паров ртути 5,0 (точнее 4,98, см. табл. 9). Но ртуть в парообразное состояние переходит при $t = 357^\circ \text{C}$.

Теплота парообразования ртути ** 68,7 кал/г, или 13780 кал/г-атом.

Примем среднюю удельную теплосмкость жидкой ртути равной 0,035 ккал/г ***, или $0,035 \cdot 200,6 = 7,0$ кал/г-атом.

Таким образом, теплосодержание продуктов горения составит (при 4000°C):

а) теплота нагревания 1 г-атом жидкой ртути до температуры ее кипения ****

$$Hg = 7,0 \cdot 357 = 2500 \text{ кал};$$

б) теплота перехода 1 г-атом ртути в парообразное состояние

$$r_{\text{исп.}} = 68,7 \cdot 200,6 = 13780 \text{ кал};$$

в) теплота нагревания 2 г-моль окиси углерода

$$q_{\text{CO}} = 6,6 \cdot 400 \cdot 0,2 = 52800 \text{ кал};$$

г) теплота нагревания 1 г-моль азота

$$q_{\text{N}_2} = 6,6 \cdot 4000 = 26400 \text{ кал};$$

д) теплота нагревания 1 г-моль паров ртути (от 357 до 4000°C)

$$q'_{\text{Hg}} 5,0 (4000 - 357) = 18220 \text{ кал}.$$

* Так как температура взрыва всегда бывает порядка $3000-4000^\circ \text{C}$, то ртуть при этом будет находиться в газообразном состоянии. Поэтому число молекул ртути тоже должно входить в $\Sigma \nu_2$.

** В парах ртути как и все металлы, одноатомна

*** Можно теплосмкость ртути (с) подсчитать более точно путем интегрирования уравнения истинной удельной теплоемкости (см. табл. 13). Однако теплота жидкой ртути в общем тепловом балансе составляет незначительную величину. Поэтому без особо грубой ошибки c для ртути можно принять равной 0,035

**** В дальнейшем при подсчетах делаем некоторое округление цифр.

Всего $Q' = 113700$ кал.

Делаем оценку q_v (см. выше):

$$q_v = 91500 + 8t = 91500 + 8 \cdot 4000 = 123500 \text{ кал.}$$

Таким образом, $q_v > Q'$, т. е. температуру 4000°C мы взяли слишком низкой. Примем ее равной 5000°C . Тогда теплоемкости окиси углерода и азота равны $7,1$ ккал/кг-моль (см. табл. 11), ртути $2,08$ кал/г-моль.

Теплосодержание продуктов горения будет равно:

а) теплота нагревания 1 г-моль жидкой ртути (до 357°C)
 $(7,0 \cdot 357) = 2500$ кал;

б) теплота перехода ее в парообразное состояние 13780 кал;

в) теплота нагревания 2 г-моль CO и 1 г-моль N_2
 $(3 \cdot 7,1 \cdot 5000) = 106500$ кал;

г) теплота нагревания 1 г-моль паров ртути (от 357 до 5000°C) $5,0(5000 - 357) = 23220$ кал.

Всего $Q'' = 146000$ кал.

Подсчитываем истинную температуру взрыва:

$$\Delta t' = 5000 - 4000 \text{ соответствует } 146000 - 113700 = 32300 \text{ кал;}$$

$$\Delta t'' = t - 4000 = \Delta q_v; [(91500 + 8t) - 113700] = -22200 + 8t.$$

Отсюда

$$\Delta t'' = t - 4000 = \frac{(-22200 + 8t) 1000}{32320} = \frac{-22200 + 8t}{32,3}$$

или

$$32,3(t - 4000) = -22200 + 8t$$

и

$$t = \frac{107020}{24,3} \approx 4400^\circ\text{C}.$$

Отсюда теоретическая теплота взрыва гремучей ртути составит:

$$q_v = 91500 + 8 \cdot 4400 = 126730 \text{ кал/г-моль}$$

или

$$\frac{126730}{284} = 446 \text{ ккал на 1 кг гремучей ртути.}$$

ЗАДАЧИ

1. 20 м^3 воздуха сжимают адиабатически до $8,1$ атм. Определить: а) объем; б) температуру его после сжатия; в) работу изменения объема, если температура воздуха до сжатия 20°C и давление 684 мм рт. ст.

Ответ. а) $4,21 \text{ м}^3$; б) 283°C ; в) 392800 кДж

2. Машина работает на сжатом воздухе, имеющем давление 3 атм. а) Подсчитать, на сколько понизится температура воздуха в цилиндре ма-

шины, если первоначальная температура его 25°C и расширение его происходит до 1 атa . Принять при этом, что процесс расширения идет строго по закону адиабаты. б) Определить работу сжатия 1 кг воздуха.

Ответ. а) до -55°C ; б) -5875 кГм .

3. Пары бензина с воздухом самовоспламеняются при 550°C . До какого давления требуется их сжать (адиабатически) для самовоспламенения, если начальная температура их 110°C , давление 760 мм рт. ст. и сжатие протекает по политропическому закону с показателем политропы $m = 1.35$.

Ответ. $19,1\text{ атa}$.

4. Горючее в двигателе внутреннего сгорания самовоспламеняется (в смеси с воздухом) при температуре 650°C . Подсчитать: а) до какого давления нужно сжать воздух, чтобы достигнуть указанной температуры; б) какая работа должна быть затрачена на сжатие 1 кг воздуха, если давление воздуха перед сжатием $0,9\text{ атa}$, температура его 100°C и сжатие является политропическим: $PV^{1,3} = \text{const}$.

Ответ. а) $45,5\text{ атa}$; б) -40400 кГм .

5. Адиабатически сжимают 30 кг углекислого газа с 1 до 7 атa . Определить: а) работу сжатия; б) конечную температуру CO_2 , если первоначальная температура 15°C . Принять κ для CO_2 равной $1,28$.

Ответ а) -315300 кГм ; б) -167°C ;

6. Требуется сжать 80 м^3 воздуха при постоянной температуре 20°C до $8,1\text{ атa}$. Первоначальное давление его 684 мм рт. ст. Подсчитать: а) каков будет объем воздуха после сжатия; б) какова работа сжатия; в) сколько потребуется воды на охлаждение воздуха во время сжатия, если температура его при впуске 15°C и на выходе 26°C .

Ответ. а) $8,89\text{ м}^3$; б) -1582000 кГм ; в) $0,337\text{ т}$.

7. 40 кг кислорода при 10 атa расширяются до $5,5$ -кратного объема при постоянной температуре 20°C . Подсчитать: а) конечное давление воздуха; б) количество подводимого тепла; в) работу расширения.

Ответ. а) $1,82\text{ атa}$; б) 124 ккал ; в) 52800 кГм .

8. До какого давления нужно изотермически сжать 10 м^3 воздуха, чтобы у него отнять 750 ккал тепла, если начальная температура его 20°C и давление равно 760 мм рт. ст.

Ответ. $22,4\text{ атa}$.

9. Сжатие воздуха идет по закону $PV^{1,2} = \text{const}$ от 1 до $6,5\text{ атa}$. Подсчитать конечные: а) температуру; б) объем воздуха; в) работу сжатия, если первоначальный объем воздуха 15 м^3 и температура 17°C .

Ответ а) 123°C ; б) $3,15\text{ м}^3$; в) -274500 кГм

10. Воздух, сжатый до 50 атa , расширяется в цилиндре расширительной машины до давления 5 атa . Подсчитать: а) температуру воздуха после расширения, если до расширения она была 12°C ; б) какую температуру примет воздух, если расширение ему дать не в расширительной машине, а через дроссельный клапан.

Ответ. а) 128°C ; б) 1°C — по энтропийной диаграмме, $0,5^{\circ}\text{C}$ — по эмпирической формуле.

11. Расширительная машина (детандер) работает на сжатом воздухе, имеющем давление 36 атa и температуру 22°C . Количество подаваемого воздуха 725 кг/час ; давление его на выходе из машины 3 атa . Подсчитать: а) температуру воздуха на выходе; б) мощность, развиваемую машиной, если к. п. д. ее равен $0,7$.

Ответ. а) -129°C ; б) $21,26\text{ кат}$.

12. Воздух находится в баллоне под давлением 120 атa ; температура его 17°C . Из баллона воздух быстро выпускают в атмосферу, т. е. он адиабатически расширяется (без отдачи внешней работы) до давления 1 атa . Какую температуру примет воздух на выходе из баллона?

Ответ. -9°C (подсчет по $T-S$ -диаграмме 16)

13. Определить мощность мотора, работающего на компрессоре, который сжимает 30 кг кислорода в 1 час от 1 до 9 *ата*, если: а) сжатие газа идет по уравнению $PV^{1.2} = \text{const}$; б) к. п. д. передачи от мотора к компрессору равен 0,6; в) температура поступающего в компрессор кислорода 15°С. При подсчете принять запас мощности мотора равным 16%.

Ответ. 3,2 *квт*.

14. Двигатель, работающий сжатым воздухом, имеющим давление 6 *ата*, должен развивать 1,472 *квт*. Процесс, протекающий в цилиндре двигателя, идет по закону $PV^{1.2} = \text{const}$; к. п. д. двигателя равен 0,8. Сколько воздуха в 1 час должно быть введено в цилиндр двигателя и при какой температуре он будет выходить из цилиндра, если температура воздуха при подаче его к двигателю равна 15°С.

Ответ. $V = 7,02 \text{ м}^3/\text{час}$; $t = -60^\circ\text{С}$.

15. Двигатель в 2,2 *квт* работает сжатым воздухом, имеющим давление 5 *ата* и $t = 15^\circ\text{С}$. Работа расширения совершается по закону $PV^n = \text{const}$. По выходе из цилиндра двигателя температура воздуха -15°С ; давление 760 *мм рт. ст.* Определить показатель n и часовой расход воздуха двигателем.

Ответ. $n = 1,19$; $V = 11,5 \text{ м}^3/\text{час}$.

16. Двигатель в 40 л. с. расходует 10 кг бензина в 1 час, теплотворная способность которого 11000 *ккал/кг*. Определить к. п. д. двигателя.

Ответ. 0,23.

17. В компрессор поступает 150 $\text{м}^3/\text{мин}$ воздуха при 20°С, где он сжимается с 1 до 8 *ата*. Вычислить расход энергии, если сжатие идет по адиабатическому закону $PV^{1.4} = \text{const}$.

Ответ. 732 *квт*.

18. Компрессор засасывает 150 м^3 в 1 час аммиака при температуре -10°С и давлении 2,92 *ата*, сжимая его до 11 *ата*. Подсчитать, какова должна быть минимальная (без запаса мощности) мощность мотора, работающего на компрессор, если для аммиака $\kappa = 1,28$, к. п. д. передачи от мотора к компрессору равен 0,42 $\text{м}^3/\text{кг}$.

Ответ. 24,0 *квт*.

19. Подсчитать мощность мотора, работающего на компрессоре, который сжимает 10 м^3 углекислого газа в 1 час до 70 *ата*. Температура CO_2 перед сжатием -15°С , а давление 23,5 *ата*; κ для CO_2 1,28; удельный объем CO_2 0,0167 $\text{м}^3/\text{кг}$; к. п. д. передачи 0,75 и запас мощности мотора 15%.

Ответ. 12,5 *квт*.

20. Компрессор сжимает адиабатически 35 м^3 CO_2 в 1 час при -10°С с 27,4 до 60 *ата*. Удельный объем CO_2 0,0142 $\text{м}^3/\text{кг}$. Пользуясь энтропийной диаграммой (см. диаграмма 15), подсчитать работу сжатия.

Ответ. 17,7 *квт*.

21. Сколько потребуются тепла для нагревания 20 кг водорода от 100 до 600°С?

Ответ. 35170 *ккал*.

22. Сколько потребуются тепла для нагревания 200 м^3 воздуха от 20 до 440°С?

Ответ. 27200 *ккал*.

23. Сколько выделится тепла при охлаждении 112 м^3 газа состава: 50% H_2 , 16% N_2 , 4% CO и 30% CO_2 от 400 до 200°С?

Ответ. 8230 *ккал*.

24. Через холодильник проходит 448 м^3 воздуха в 1 час, охлаждаясь в нем от 150 до 17°С. Определить суточный расход воды на охлаждение, если температура ее при входе в холодильник 6°С, температура при выходе 30°С.

Ответ. 17270 *кг*.

25. Подсчитать: а) расход воды; б) конечный объем воздуха при выходе из компрессора, работающего, как указано на схеме (рис. 15), если сжатие идет: в 1-й ступени до 3,5 *ата*, во 2-й — до 12 *ата*, в 3-й — до 45 *ата*; в) оп-

ределить также мощность мотора, работающего на компрессор, если к. п. д. передачи равен 0.85 и запас мощности его 10%.

Ответ. а) 118.9 *т* в сутки; б) 15.11 $\text{м}^3/\text{час}$; в) 101.9 *квт*.

26. Подсчитать теплосодержание 20 м^3 генераторного газа при 1000° С, если состав его: 3.8% Н., 33.8% СО, 56.5% N₂, 4.8% CO и 1.1% H₂O.

Ответ. 6900 ккал (подсчет по табл. 16).

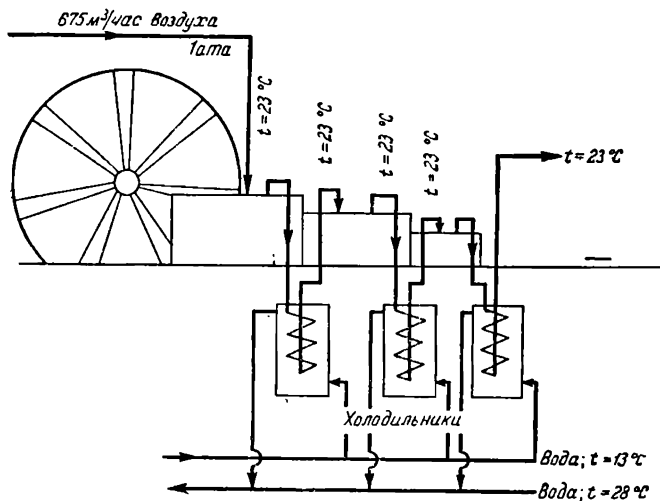


Рис. 15. Схема работы компрессора (к задаче 25)

27. При какой температуре конденсируется воздух, находящийся под давлением: а) 5; б) 20; в) 30 *ата* (см. диаграмму 15)?

Ответ. а) —174° С; б) —153° С; в) —145° С.

28. При каких температурах кипит жидкий воздух, имеющий: а) давление 2 *ата*; б) 10 *ата*?

Ответ а) —186° С; б) —166° С.

29. При каких температурах кипит жидкий углекислый газ, находящийся под давлением: а) 10 *ата*; б) 20 *ата*; в) 40 *ата*, г) 70 *ата* (см. диаграмму 15).

Ответ. а) —40.5° С; б) —20.7° С; в) +5.0° С; г) +28° С.

30. Сколько требуется холода для охлаждения 4 кг воздуха, находящегося под давлением 6 *ата* от +20° до —120° С?

Ответ. —139 ккал.

31. Сколько требуется холода на 1 м^3 (приведенный к 0° С и 760 *мм рт. ст.*) воздуха, чтобы привести его в жидкое состояние под давлением 20 *ата*? Первоначальная температура воздуха 27° С.

Ответ. —103 ккал.

32. У 10 кг воздуха, находящегося под давлением 30 *ата* и при температуре 32° С, отнято 640 ккал тепла. Определить конечное состояние воздуха. Для определения пользоваться *T* — *S*-диаграммой (см. диаграмму 16).

Ответ. *t* = —146° С; около 50% воздуха перешло в жидкое состояние.

33. 5 кг углекислого газа, имеющего температуру 20° С и давление 50 *ата*, проходит через холодильник, где у него отнимается 208 ккал тепла за счет жидкого воздуха, поступающего с температурой 118.5° К и выходящего при этом же давлении с температурой —79° С. Пользуясь *T* — *S*-диаграммой 15

и 16. определить расход воздуха на охлаждение указанного количества CO_2 и состояние последней после холодильника

Отв. 3,96 кг воздуха; температура CO_2 равна -6°C ; перешло в жидкость, 51% CO_2 .

34. Воздух находится под давлением 200 *ата* и имеет температуру $-90,5^\circ\text{C}$. До какого давления он должен быть дросселирован, чтобы принять температуру конденсации?

Отв. До 25 *ата*.

35. Воздух, имеющий давление 60 *ата* и температуру -10°C , охлаждается в холодильнике, где отдает 43,1 *ккал/кг* тепла. Затем воздух проходит дроссельный клапан, в котором давление его снизится до 5 *ата*. Определить: а) температуру воздуха после холодильника; б) состояние его после дроссельного клапана

Отв. а) -133°C ; б) температура -175°C ; перейдет в жидкость около 37,5% воздуха.

36. 1 м^3 воздуха, имеющего давление 6 *ата* и $t = 20^\circ\text{C}$, расширяется до 5 м^3 , причем температура его падает до -60°C . Определить конечное давление воздуха.

Отв. 661 *мм рт. ст.*

37. Воздух в автоклаве нагревается (при постоянном объеме) от 15 до 150°C . Определить: а) давление, которое будет показывать манометр на автоклаве; б) затрату тепла на нагревание, если первоначальное давление воздуха 1 *ата* и количество его 1 кг.

Отв. а) 1,5 *ата*; б) 3,1 *ккал*.

38. 1 кг воздуха нагревают при постоянном давлении ($P=1$ *ата*) от 15 до 150°C . Определить: а) объем воздуха после нагревания; б) количество подводимой к нему теплоты.

Отв. а) 1240 л; б) 32,54 *ккал/кг*.

39. Воздух с температурой 10°C расширяется адиабатически (в двигателе) от 6 до 1 *ата*. Определить конечную температуру воздуха.

Отв. -97°C .

40. 0,5 м^3 воздуха, сжатого до 5 *ата*, смешано с 2 м^3 воздуха при нормальном давлении. Как велико: а) давление; б) температура смеси, если температура сжатого воздуха 40°C , а до сжатия 10°C ?

Отв. а) 1,82 *ата*; б) $\sim 26^\circ\text{C}$.

41. Двигатель работает на бензине, причем рабочая смесь составляется так, что на 1 кг бензина приходится 15 м^3 воздуха (при 25°C и 760 *мм рт. ст.*). Найти: а) объемную теплоемкость рабочей смеси; б) показатель политропы смеси для бензина:

$$\kappa = 1,08, \text{ а } C_p = 0,33 \text{ ккал/кг } \left(\kappa = \frac{c_p}{c_v} \right).$$

Отв. а) 0,33 *ккал/см³* (отнесено к 0°C и 760 *мм рт. ст.*); б) $\kappa = 1,28$.

42. Подсчитать среднюю теплоемкость азотно-водородной смеси состава $3\text{H}_2 + \text{N}_2$ при 500°C .

Отв. Удельная теплоемкость $\bar{C}_p = 0,83$ *кал/г*, объемная $\bar{C}_{об} = 0,317$ *ккал/м³*.

43. Подсчитать удельную теплоемкость шлака, состав которого: 35% SiO_2 , 20% Al_2O_3 и 45% FeO .

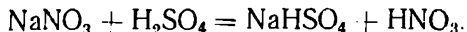
Отв. 0,183 *ккал/кг* (подсчет по формуле 63; теплоемкости составных частей шлака см. табл. 13).

44. Магнитная окись железа Fe_3O_4 восстанавливается до металлического железа при помощи: а) водорода, б) окиси углерода. Найти теплоту восстановления.

Отв. а) 204 *ккал* на 1 кг железа; б) 662 *ккал* на 1 кг железа.

45. Подсчитать тепловой эффект разложения натриевой селитры концентрированной серной кислотой, если разложение идет до образования твер-

лого бисульфата, а HNO_3 получается в газообразном состоянии. Уравнение реакции:

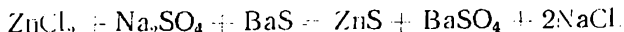


Ответ. —2300 ккал/кг-моль.

46. Сколько выделится (или нужно затратить) тепла на 1 кг HNO_3 (в виде газа) при получении ее из селитры, если при этом 80% последней разлагается до бисульфата и 20% до сульфата натрия?

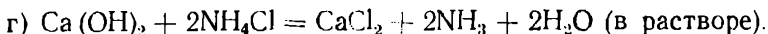
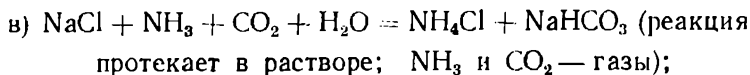
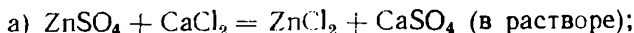
Ответ. —59,4 ккал/кг на 1 кг.

47. Каков тепловой эффект реакции получения литопона (в растворе).



Ответ. 16800 кал/г-моль.

48. Подсчитать тепловой эффект следующих реакций:



Ответ. а) —41,8 ккал на 1 кг ZnCl_2 ; б) 411200 кал; в) 106000 кал; г) 1260 кал.

49. Сколько выделится тепла при сгорании 1 кг химически чистой цинковой обманки, если сгорание идет при температуре 800°С?

Примечание 1. Принять температурную зависимость теплоемкости ZnS и ZnO одинаковой.



Ответ. 1143 ккал/кг.

50. Сколько требуется затратить тепла для получения 1 м³ водорода (приведенного к 0°С и 760 мм рт. ст.) из метана крекингом, если реакция протекает при 1227°С ($\text{CH}_4 = \text{C} + 2\text{H}_2$).

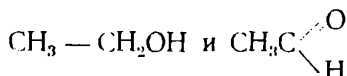
Ответ. 556 ккал.

51. Пользуясь для $\text{KOH}_{\text{тв.}}$ и $\text{KCl}_{\text{тв.}}$ значениями теплоты образования из элементов (см. табл. 17), а для $\text{CH}_3\text{Cl}_{\text{жидк.}}$ и $\text{CH}_3\text{OH}_{\text{жидк.}}$ теплотами сгорания (см. табл. 18), подсчитать теплоту реакции



Ответ. 24700 ккал.

52. Вычислить теплоту дегидратации 1 моля этилового спирта до ацетальдегида, пользуясь значениями энергии связи атомов в молекулах



Ответ. —3065 кал/моль.

53. Углекислый аммоний получается пропусканьем углекислого газа в аммиачную воду. Сколько при этом выделится тепла на 1 кг $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$?

Ответ. 870 ккал.

54. Какова разница в энергии: а) между 1 г-моль воды при 100°С и 1 г-моль водяного пара при той же температуре; б) между водой и льдом

при 0°С, если теплота испарения воды 536 кал/г, а теплота плавления льда 80 кал/г?

Ответ. а) 9640 кал; б) 1440 кал/моль.

55. Сколько требуется затратить тепла на 100 м³ метана (приведенных к 0°С и 760 мм рт. ст.) при его конверсии с водяным паром до окиси углерода, если процесс идет при температуре 900°С?

Ответ. 230800 ккал.

56. Подсчитать тепловой эффект реакции горения угля с паровоздушной смесью, если последняя состоит из 1 объема водяного пара и 2 объемов воздуха [1,42C + H₂O + 2(0,21O₂ + 0,79N₂) = 1,42CO + H₂ + 1,58N₂].

Ответ. —15550 ккал/кг-моль.

57. Подсчитать расход тепла на 100 м³ водорода (приведенных к 0°С и 760 мм рт. ст.) при конверсии метана углекислым газом при температуре 1000°С (CH₄ + CO₂ = 2CO + 2H₂).

Ответ. 138500 ккал.

58. В 40-процентную азотную кислоту при 13°С пропускают газообразный аммиак до полного прекращения реакции между NH₃ и HNO₃. Подсчитать: а) концентрацию; б) температуру раствора по окончании реакции, если теплоемкость твердого NH₄NO₃ равна 0,4 кал/г и теплопотери в окружающую среду составляет 20%.

Ответ. а) 45,8% NH₄NO₃; б) 155°С (во время процесса раствор закипит и вода из него будет испаряться*, поэтому фактическая температура будет ниже).

59. При образовании 1 кг мочевины из жидких CO₂ и NH₃ подсчитать: а) теоретические расходные коэффициенты по двуокиси углерода и аммиаку; б) тепловой эффект образования 1 кг мочевины.

Ответ. а) 0,567 вес. частей NH₃ и 0,733 вес. частей CO₂; б) 790 ккал.

60. Каков будет тепловой эффект при получении твердого нитрата аммония NH₄NO₃ из газообразного аммиака и разбавленной азотной кислоты.

Ответ. 349 ккал на 1 кг NH₄NO₃.

61. В 67-процентную азотную кислоту пропускают газообразный аммиак, причем образуется нитрат аммония. Достаточно ли будет теплоты реакции, чтобы испарить всю имеющуюся в реакционном аппарате воду, т. е. чтобы получить твердый NH₄NO₃. При этом принять, что вся теплота реакции расходуется на испарение H₂O.

Ответ. Да; около 65% тепла, выделяющегося при взаимодействии HNO₃ и NH₃, достаточно для испарения всей воды, поступающей с 67-процентной азотной кислотой.

62. Смешивают 100 г 50-процентного и 75 г 95-процентного растворов серной кислоты. Подсчитать количество выделившегося при этом тепла.

Ответ. 4850 ккал.

63. Тепловой эффект образования разбавленного раствора соляной кислоты из элементов и воды равен 39315 кал/г-моль. Теплота образования безводного хлористого алюминия равна 160980 кал/г-моль. Подсчитать теплоту растворения AlCl₃, если теплота растворения 1 г-атома алюминия в разбавленной соляной кислоте равна 119800 кал.

Ответ. 76850 ккал.

64. Теплота образования Al(OH)₃ из элементов равна 969090 кал, а соляной кислоты 68360 кал. Подсчитать теплоту нейтрализации гидрата окиси алюминия соляной кислотой.

Ответ. 55920 кал.

65. Концентрированную серную кислоту разбавляют водой до содержания в ней H₂SO₄: а) 5%; б) 20%. Какова будет температура раствора после

* При получении нитрата аммония происходит одновременно и упаривание раствора. Здесь можно подсчитать, достаточно ли теплоты реакции для упаривания насухо.

разбавления, если первоначальная температура кислоты равна 90° С. Подсчет произвести на основании теплот образования моногидрата и разбавленной (растворенной) H_2SO_4 , приняв концентрированную H_2SO_4 за моногидрат.

Ответ. а) 29,7° С; б) 64,1° С.

66. Подсчитать дифференциальную теплоту растворения H_2SO_4 в 30-процентном растворе серной кислоты.

Ответ 321 кал/моль.

67. Подсчитать интегральную теплоту растворения: а) 1 моля HNO_3 в 1 л воды; б) 100 г HNO_3 в 100 г воды; в) подсчитать также дифференциальную теплоту растворения 1 моля HNO_3 в готовом растворе азотной кислоты, содержащем 2 моля HNO_3 на 16,52 моля H_2O .

Ответ. а) 8700 кал; б) 10 850 ккал/кг·моль; в) 155,2 кал.

68. Насколько повысится температура 30-процентного раствора аммиачной воды, если к 400 г его прилить 50 г 20-процентного раствора HCl ? Первоначальная температура растворов 12° С, теплоемкость полученного раствора 0,72 кГ/г ($\text{NH}_4\text{OH} + \text{HCl} = \text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$).

Ответ. 68° С.

69. В 5 л воды пропущено 170 л газообразного HCl (приведенных к нормальным условиям). Подсчитать: а) концентрацию; б) температуру полученного раствора HCl , если температура воды 15° С.

Ответ. а) 5,25% HCl ; б) 41° С.

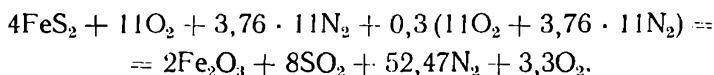
70. Подсчитать теплотворную способность Q_H^P углей следующих составов: а) 72% С, 1,5% H_2 , 1,4% O_2 , 8% влаги, 1,1% S, 16% золы; б) 74% С, 2% H_2 , 1,3% O_2 , 1% S, 5% влаги, 16,7% золы.

Ответ. а) 5900 ккал/кг; б) 6060 ккал/кг.

71. Определить теоретическую температуру горения серы в кислороде.

Ответ. 4190° С.

72. Определить теоретическую температуру горения серного колчедана (100% FeS_2) в воздухе при избытке последнего в 30%. Сгорание протекает по уравнению

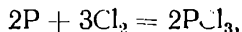


Ответ. 1480° С (без учета теплосодержания Fe_2O_3).

73. Какая может развиваться температура при образовании сернистого железа FeS из серы и железа, если принять среднюю удельную теплоемкость FeS равной 0,125 ккал/кг и если исходные вещества предварительно нагреты до 150° С?

Ответ. 2250° С.

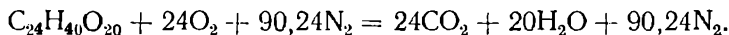
74. Подсчитать максимальную температуру горения фосфора в атмосфере хлора по уравнению



если средняя теплоемкость PCl_3 равна 0,2 кал/г и смесь хлора и фосфора взята в стехиометрическом соотношении.

Ответ. 2480° С.

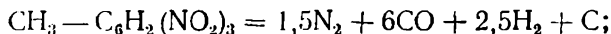
75. Определить: а) максимальную температуру горения хлопка в воздухе; б) сколько при этом выделится тепла на 1 кг хлопка. Сгорание протекает по следующей схеме:



Ответ. а) 1986° С; б) 4120 ккал.

76. Подсчитать теоретическую температуру взрыва, протекающего по уравнениям, для:

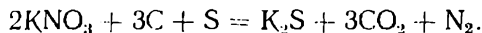
а) тротила



б) пироксилина



в) черного пороха



Примечание. Теплоемкость K_2S при подсчете принять независимой от повышения температуры (см. табл. 14).

Отв. а) $\sim 3000^\circ \text{C}$; б) выше 3000°C ; в) $\sim 3500^\circ \text{C}$.

77. Подсчитать температуру взрыва пикриновой кислоты $2\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH}$, если теплота ее образования из элементов при этой температуре равна $50\,200 \text{ кал/моль}$.

Отв. 3140°C .

78. Определить теплоту образования $\text{Ca}(\text{OH})_2$ из CaO и H_2O , если теплота растворения CaO равна $18\,350 \text{ кал/г-моль}$, а теплота растворения $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 2800 кал/моль .

Отв. $15\,550 \text{ кал/моль}$.

79. Сколько необходимо затратить тепла для превращения металлического цинка, находящегося при 0°C , в парообразное состояние при 1000°C и $P=1 \text{ атм}$? Все тепловые данные взять из табл. 13, 14 и 16; теплоемкость паров металлов как одноатомных газов принять равной $5,0$ (точнее $4,98$) (см. табл. 6).

Отв. 590 кал/г .

80. Металлический марганец получают восстановлением марганцевой руды (пирролюзита) углеродом ($\text{MnO}_2 + 2\text{C} = \text{Mn} + 2\text{CO}$). В электрическую печь загружено 10 кг MnO_2 и 4 кг кокса (аморфного углерода). По восстановлению MnO_2 анализом установлено, что в конечном продукте содержится $4,4 \text{ кг}$ металлического марганца и $2,2 \text{ кг MnO}$. Найти общий тепловой эффект этого процесса (при стандартных условиях), т. е. сколько требуется тепла для восстановления MnO_2 при заданных условиях.

Отв. $5165,5 \text{ ккал}$, или, что то же: $115\text{MnO}_2 + 334\text{C} = 80\text{Mn} + 31\text{MnO} + 4\text{MnO}_2 + 191\text{CO} + 143\text{C} - 5165500$ (при 20°C).

НАПРАВЛЕННОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

ВТОРОЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

Первый закон термодинамики, устанавливая эквивалентность тепловой энергии и работы, дает количественную характеристику этого процесса. Направленность процесса, а следовательно, и действительную возможность реализации его раскрывает второй закон термодинамики: теплота не может самопроизвольно, т. е. без внешних воздействий, переходить от менее нагретого тела к более нагретому. Таким образом, согласно этому закону тепловая энергия любого тела может совершать работу только при условии понижения температуры этого тела.

Для отдельных частных и конкретных случаев формулировка второго закона термодинамики принимает несколько иной вид. Так, например, в применении к тепловым двигателям этот закон гласит: невозможна никакая периодически действующая машина, которая бы беспрестанно совершала работу за счет отнятия теплоты от одного и того же источника тепла без пополнения его тепловой энергией.

В приложении к химическим процессам второй закон термодинамики может быть сформулирован следующим образом: в изолированной системе всякое химическое взаимодействие между

веществами протекает только в том направлении, при котором система совершает («отдает») работу или, что то же, когда в системе происходит уменьшение свободной энергии (F), т. е. той части энергии, которая способна совершать работу.

Второй закон термодинамики имеет следующее математическое выражение:

$$\frac{dA}{dT} = \frac{Q}{T} = \Delta S \quad (79)$$

или при бесконечно малом приращении теплоты

$$\frac{dQ}{T} = dS \text{ — для обратимых процессов} \quad (79a)$$

$$\frac{dQ}{T} < dS \text{ — для необратимых процессов,} \quad (79b)$$

где S — энтропия системы;

Q — теплота, сообщенная системе;

A — работа, совершенная системой.

Из уравнений (79) — (79b) и (53) следует:

1) $dS = \frac{dA}{T}$ — приращение энтропии определяет собой степень превращения теплоты в работу;

2) $\frac{dQ}{T} < dS$ — для необратимых процессов изменение энтропии показывает степень их необратимости;

3) $A = \frac{Q}{T} \cdot \Delta T$ — если нет разности температур ($\Delta T = 0$), то при помощи периодически действующего двигателя превращение теплоты в работу невозможно ($A = 0$);

4) $\frac{\Delta T}{T} = \frac{\Delta}{Q} = \eta$ — чем больше разность температур ΔT системы, тем больше коэффициент превращения теплоты в работу, или, что то же, тем больше коэффициент полезного действия η тепловой машины, работающей в пределах этих температур ΔT ;

5) $dS = \frac{dA}{dQ}$ — для обратимых процессов и $\frac{dA}{dQ} < dS$ — для необратимых процессов. Это означает, что при обратимых процессах (например, реакциях, идущих до конца) теплота, затраченная на систему или выделенная системой, будет производить максимальную работу $A_{\text{макс}}$. Следовательно, изменение свободной энергии системы ΔF при обратимых процессах как

энергии, способной производить работу, по своему численному значению равно величине максимальной работы, взятой с обратным знаком, т. е.

$$A_{\text{макс.}} = -\Delta F. \quad (80)$$

В процессах, идущих при постоянном объеме, F_v называют термодинамическим потенциалом при постоянном объеме, или изохорным потенциалом, или же просто свободной энергией. Если же процессы протекают при постоянном давлении, то F_p носит название термодинамического потенциала при постоянном давлении, или изобарного потенциала; часто F_p называют также свободной энергией. В связи с тем, что любой рассматриваемый процесс всегда определен внешними условиями ($P = \text{const}$ или $V = \text{const}$), то в практике расчетов нет необходимости в обозначениях F_v и F_p . Поэтому примем ΔF как единое обозначение изменения свободной энергии системы, имея при этом в виду, что если рассматриваемый процесс протекает при постоянном объеме, то, естественно, что и значение ΔF следует понимать как $(\Delta F)_v$, если же при данном процессе $P = \text{const}$, то ΔF в этом случае обозначают $(\Delta F)_p$.

Исходя из определения понятий $(\Delta F)_v$ и $(\Delta F)_p$, между их значениями можно установить следующую зависимость:

$$(\Delta F)_v = (\Delta F)_p - P \Delta V. \quad (81)$$

Рассмотрение термодинамических законов показывает, что если газовые законы дают характеристику состояния газовой системы только на основании ее внешних факторов (P , V и T), то первый и второй законы термодинамики характеризуют состояние любой системы изменением ее внутренних факторов (ΔU , A , ΔI , ΔS , ΔF), которые дают не только количественные соотношения термодинамических закономерностей, протекающих в системе процессов, но указывают также на их направленность (см. ниже «Свободная энергия»). В соответствии с первым и вторым законами термодинамики, для любой системы при обратимых процессах имеют место следующие соотношения между различными видами энергии и переходом ее в работу.

В случае химических реакций (тепловой эффект равен q) уравнения (35) и (79), выражающие первый и второй законы термодинамики, примут следующий вид:

$$q = \Delta U + A_{\text{макс.}}$$

$$\frac{dA_{\text{макс.}}}{dT} = \frac{q}{T} - \Delta S.$$

Сочетание этих уравнений дает взаимосвязь между работой системы и изменением ее внутренней энергии (уравнение Гиббса-Гельмгольца):

$$\Delta U + A_{\text{макс.}} = T \frac{dA_{\text{макс.}}}{dT}. \quad (82)$$

Кроме того, из уравнений (79), (81), (81а), (53) и (65) не трудно установить следующие взаимосвязи термодинамических величин:

$$Q = C dT, \quad (83)$$

$$Q_p = -\Delta I, \text{ или } q = -\Delta I^*, \quad (84)$$

$$\Delta S = \frac{Q}{T}, \text{ или } \Delta S = C \frac{dT}{T} = \frac{\Delta I - \Delta F}{T} \quad (85)$$

$$\Delta U = Q - \Delta(PV) = q - A_{\text{макс.}}, \quad (86)$$

$$(\Delta F)_v = \Delta U - T \Delta S, \quad (87)$$

$$(\Delta F)_p = \Delta I - T \Delta S, \quad (87а)$$

$$\Delta F = -q + T \Delta S. \quad (87б)$$

$$-A_{\text{макс.}} = -q + T \Delta S. \quad (87в)$$

Уравнения (87)—(87в) показывают, что внутренняя энергия и теплосодержание (энтальпия) системы не полностью переходят в свободную энергию ΔF , а часть ее при этом в количестве $T \Delta S = \bar{C} \Delta T$ теряется в виде тепловой энергии, которая рассеивается и при данных условиях неспособна производить работу.

Наряду с этим из уравнения (85) следует, что при адиабатических процессах ($Q = \text{const}$), ΔS системы равно нулю, т. е. энтропия ее остается постоянной. Это дает возможность сравнительно легко рассчитывать адиабатические процессы при помощи энтропийных диаграмм (см. ниже, пример 4).

Все значения термодинамических функций в настоящее время приведены к единым, так называемым стандартным условиям ($t = 25^\circ \text{C}$ и $P = 1 \text{ атм}$) состояниям системы. Величины термодинамических функций приведены в стандартных таблицах (см. табл. 22), которые являются очень удобными в пользовании и позволяют вести расчеты с наибольшей точностью. Эти таблицы содержат: а) изменение теплосодержания ΔI° (или, что то же, теплоту образования q); б) изменение свободной энергии ΔF° химических соединений при стандартных условиях

* Буквой I мы обозначили теплоту реакции, т. е. тепло, связанное с химическими процессами, происходящими в системе (при $P = \text{const}$).

(25°С и 1 ата) * по отношению к образующим их элементам. Кроме того, таблицы включают также абсолютные значения энтропии элементов и соединений, выраженной в кал/моль·град.

Для стандартных условий уравнения (84) — (87в) между термодинамическими функциями принимают следующий вид:

$$\Delta I^\circ = -q \text{ или } \Delta I^\circ = \Delta F + 298 \Delta S^\circ, \quad (88)$$

$$\Delta F^\circ = -A_{\text{макс.}}^\circ \text{ или } \Delta F^\circ = \Delta F - 298, \quad (89)$$

$$\Delta S^\circ = \frac{\Delta J - \Delta F}{298}. \quad (90)$$

Изменение любой термодинамической функции для какой угодно реакции подсчитывают по закону Г. И. Гесса, аналогично подсчетам теплоты реакции. Так, например, при сгорании угля до CO_2 ($\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$) изменение энтропии этой системы определяется следующим образом:

$$\Delta S^\circ = S_{\text{CO}_2}^\circ - (S_{\text{C}}^\circ + S_{\text{O}_2}^\circ),$$

Подставляя сюда значения S° из табл. 22, получим:

$$\Delta S^\circ = 51,09 - 49,02 - 1,36 = +0,71 \text{ кал/моль.}$$

Ту же величину получим, пользуясь уравнением (90):

$$\Delta S = \frac{\Delta I - \Delta F}{298} = \frac{-94030 + 94242}{298} = \frac{212}{298} = 0,71 \text{ кал/моль.}$$

Значения ΔI и ΔS при других температурах состояния системы определяются исходя из изменения при этом теплоемкости реагирующих компонентов:

$$\Delta I_T = \Delta I^\circ + \int_{298}^T \Sigma C_p dT$$

и

$$\Delta S_T = \Delta S^\circ + \int_{298}^T \frac{\Sigma C_p}{T} dT.$$

где ΣC_p — алгебраическая сумма истинных молекулярных теплоемкостей исходных веществ (взятых со знаком +) и конечных продуктов реакции (взятых со знаком —).

Пример 1. Подсчитать изменение внутренней энергии ΔU , теплосодержания (энтальпии) ΔI , энтропии ΔS и свободной энер-

* Как уже отмечалось выше, (стр. 22), многие авторы стандартным состоянием системы считают состояние при $t = 20^\circ\text{C}$ и $P = 1 \text{ ата}$.

гии ΔI 1 моля ртути при переходе ее из жидкого в газообразное состояние при температуре кипения под давлением 1 ата.

Решение. По табл. 15 находим, что температура кипения ртути 357°C ($T = 630^\circ\text{K}$) и удельная теплота ее испарения $68,7 \text{ кал/г}$.

Таким образом, для испарения 1 г-моля ртути при температуре ее кипения требуется тепла (мол. вес ртути 200,6):

$$Q = 68,7 \cdot 200,6 = 13780 \text{ кал/моль.}$$

Следовательно, теплосодержание ΔI ртути изменится также на эту величину, т. е.

$$\Delta I = -Q = -13780 \text{ кал/моль.}$$

Так как температура при испарении ртути постоянна, то согласно уравнению (79) изменение ее энтропии составит:

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

Для подсчета величины изменения внутренней ΔU и свободной ΔF энергии необходимо вычислить значение $\Delta(PV)$. В связи с тем, что объем 1 моля жидкой ртути по сравнению с тем же количеством ее в газообразном состоянии ничтожно мал, этим объемом можно пренебречь; кроме того, принимая, что пары ртути подчиняются идеальному газовому состоянию, подсчитаем величину $\Delta(PV) = PV$ по уравнению Менделеева-Клапейрона.

$$PV = RT,$$

где $R = 1,985 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ и $T = 630^\circ\text{K}$.

Отсюда получаем

$$PV = 1,985 \cdot 630 = 1250 \text{ кал/г-моль.}$$

На основании этого из уравнений (86) и (87а) определяем ΔU , ΔF и $A_{\text{макс.}}$:

$$\Delta U = -13780 - 1250 = 12530 \text{ кал/г-моль}$$

$$\Delta F = 13780 + 630 \cdot 21,88 = 4 \text{ кал/моль,}$$

$$A_{\text{макс.}} = P \Delta V = 1250 \text{ кал/г-моль.}$$

Пример 2. Вычислить изменение термодинамических функций 1 кг-моль углекислого газа при нагревании его от 0 до 1000°C при атмосферном давлении.

Решение. Подсчитаем количество тепла, необходимое для нагревания 1 г-моль CO_2 от 0°C (273°K), до 1000°C (1273°K), пользуясь выражением температурной зависимости его теплоем-

кости при постоянном давлении (см. табл. 6):

$$C_p^{\text{CO}_2} = 7,70 + 0,0053T - 0,83 \cdot 10^{-6} T^2,$$

$$Q = \int_{273}^{1273} (7,70 + 0,0053T - 0,83 \cdot 10^{-6} T^2) dT.$$

Интегрируя это уравнение и вынося $(T_2 - T_1)$ за скобку, получим:

$$Q = \Delta I = (1273 - 273) \cdot [7,70 + 0,00265(1273 + 273)] - \\ - 0,28 \cdot 10^{-6} (1273^2 + 1273 \cdot 273 + 273^2) = 11800 \text{ ккал/кг-моль}^*.$$

Изменение энтропии подсчитываем по уравнению (85)

$$\Delta S = \int_{273}^{1273} \frac{C_p dT}{T} = \int_{273}^{1273} \left(\frac{7,70}{T} + 0,0053 - 0,83 \cdot 10^{-6} T \right) dT$$

Отсюда

$$\Delta S = 7,70 \ln \frac{1273}{273} + 0,0053(1273 - 273) - \\ - 0,415 \cdot 10^{-6} (1273^2 - 273^2) = 15,7 \text{ кал/г-моль} \cdot \text{град}.$$

Подсчитываем значение $\Delta(PV)$ в пределах $0^\circ - 1000^\circ \text{C}$ ($P = \text{const}$):

$$\Delta(PV) = PV_2 - PV_1 = RT_2 - RT_1.$$

Подставляя сюда численные значения из условий примера, получаем:

$$A = \Delta(PV) = 1,985(1273 - 273) = 1980 \text{ ккал/кг-моль}.$$

Отсюда изменения внутренней (ΔU) и свободной (ΔF) энергии будут равны (см. уравнения (86) и (87а)):

$$\Delta U = Q - \Delta(PV) = 11800 - 1980 = 9820 \text{ ккал/кг-моль}.$$

$$\Delta F = \Delta I - T \Delta S = 11800 - 1273 \cdot 15,7 = -8200 \text{ ккал/кг-моль}.$$

Пример 3. Вычислить изменение энтропии при переходе 1 кг воды, взятой при 25°C , в состояние перегретого пара с температурой 200°C при постоянном давлении 1 *ата*. Принять при этом: а) теплоемкость воды, равной 1,0 ккал/кг и независимой от температуры; б) среднюю молекулярную теплоемкость $\bar{C}_p$ водяных паров при перегреве их от 100° до 200°C , равной

* Так как здесь тепло затрачивается на систему, то величина ΔI имеет положительное значение, т. е. теплосодержание системы увеличивается.

8,07 ккал/кг-моль (см. табл. 8), и теплоту испарения воды, равной 540 ккал/кг.

Решение. В данном примере ΔS определится как сумма трех величин:

1) ΔS_1 — изменение энтропии воды при нагревании ее от 25°С до температуры кипения 100°С;

2) ΔS_2 — то же при переходе воды из жидкого в парообразное состояние;

3) ΔS_3 — то же при перегреве водяных паров до 200°С.

Подсчитаем каждую из этих величин в отдельности:

$$\begin{aligned}\Delta S_1 &= \int_{298}^{373} \frac{C_p dT}{T} = C_p 2,3 \lg \frac{373}{298} \\ &= 1,0 \cdot 2,3 \lg \frac{373}{298} = 0,224 \text{ ккал/кг}, \\ \Delta S_2 &= \frac{r_{\text{исп.}}}{T} = \frac{540}{373} = 1,448 \text{ ккал/кг}, \\ \Delta S_3 &= \int_{373}^{473} \frac{C_p dT}{T} = \bar{C}_p \ln \frac{473}{373} \\ &= 8,07 \cdot 2,3 \lg 1,268 = 1,91 \text{ ккал/кг-моль},\end{aligned}$$

или

$$\Delta S_3 = \frac{1,91}{18,0} = 0,106 \text{ ккал/кг}.$$

Отсюда

$$\Delta S = 0,224 + 1,448 + 0,106 = 1,778 \text{ ккал/кг}.$$

Примечание. Величину ΔS можно подсчитать, пользуясь стандартной таблицей термодинамических величин (см. табл. 22). Для этого определяем ΔS перехода воды жидкой в газообразную:

$$\begin{aligned}\Delta S^\circ &= S_{\text{H}_2\text{O (газ.)}}^\circ - S_{\text{H}_2\text{O (жидк.)}}^\circ = \\ &45,10 - 16,71 = 28,39 \text{ ккал/кг-моль},\end{aligned}$$

или

$$\frac{28,39}{18,0} = 1,572 \text{ ккал/кг}.$$

Прибавляя сюда изменение энтропии H_2O при перегреве, получим:

$$\Delta S = 1,572 + 0,106 = 1,678 \text{ ккал/кг}.$$

Расхождение ΔS со значением ее, вычисленным по теплоемкости, составляет ~ 6,0%, что объясняется несоответствием тепловых данных (ΔS° и $r_{\text{исп.}}$) для воды.

Пример 4. Воздух, находящийся под давлением 30 *ата* и 32°С ($T = 305^\circ\text{K}$), расширяется до нормального давления (1 *ата*). Пользуясь энтропийной диаграммой 16, вычислить состояние его и изменение термодинамических функций, если процесс расширения протекает: а) изотермически ($T = \text{const}$); б) адиабатически с отдачей внешней работы ($S = \text{const}$); в) адиабатически без отдачи внешней работы (дросселирование; $I = \text{const}$); г) подсчитать то же самое, если воздух под тем же давлением охлаждается до -100°C ($T = 173^\circ\text{K}$).

Решение. а) Изотермическое расширение ($T = \text{const}$; $\Delta U = 0$). Начальное состояние воздуха: $P = 30 \text{ ата}$; $T_1 = 305^\circ\text{K}$; $S_1 = 0,678 \text{ ккал/кг} \cdot \text{град}$, $I_1 = 122,0 \text{ ккал/кг}$; конечное состояние его: $T_2 = 305^\circ\text{K}$, $P = 1 \text{ ата}$; $S_2 = 0,910 \text{ ккал/кг} \cdot \text{град}$, $I_2 = 123,6 \text{ ккал/кг}$.

Отсюда

$$\Delta S = 0,910 - 0,678 = 0,232 \text{ ккал/кг} \cdot \text{град},$$

или

$$\Delta S = 0,232 \cdot 23,93 = 6,75 \text{ ккал/кг-моль} \cdot \text{град};$$

$$\Delta I = 123,6 - 122,0 = 1,6 \text{ ккал/кг} \cdot \text{град}^*;$$

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

Количество тепла, затраченное на работу расширения 1 *кг* воздуха по уравнению (80), равно:

$$Q = -\Delta A_{\text{макс.}} = T \Delta S,$$

или

$$Q = 305 \cdot 0,232 = 70,8 \text{ ккал/кг}; \quad \Delta A_{\text{макс.}} = -70,8 \text{ ккал/кг}.$$

б) Адиабатическое расширение с отдачей внешней работы ($S = \text{const}$). Начальное состояние: $S_1 = 0,678 \text{ ккал}$, $P_1 = 30 \text{ ата}$, $T = 305^\circ\text{K}$, $I_1 = 122 \text{ ккал}$; конечное состояние: $S_2 = 0,678 \text{ ккал}$, $P_2 = 1 \text{ ата}$, $T = 118^\circ\text{K}$, $I_2 = 77,8 \text{ ккал}$. Отсюда по предыдущему получаем:

$$\Delta S = 0; \quad Q = 0, \quad \Delta I = 77,8 - 122 = -44,2 \text{ ккал/кг},$$

$$\Delta F = 44,2 - 0 = 44,2 \text{ ккал/кг}, \quad \Delta U = -\Delta A = 44,2 \text{ ккал/кг}.$$

в) Адиабатическое расширение без отдачи внешней работы ($I = \text{const}$). Начальное состояние: $I_1 = 122 \text{ ккал}$, $P_1 = 30 \text{ ата}$, $T_1 = 305^\circ\text{K}$, $S_1 = 0,678 \text{ ккал}$; конечное состояние: $I_2 = 122 \text{ ккал}$, $P_2 = 1 \text{ ата}$, $T_2 = 298^\circ\text{K}$, $S_2 = 0,905 \text{ ккал}$.

* Для идеальных газов при изотермическом расширении $\Delta I = 0$.

Отсюда по предыдущему имеем:

$$Q = -\Delta I = 0; \quad \Delta A = 0^*, \quad \Delta S = 0,905 - 0,678 = 0,227 \text{ ккал/кг}$$

$$\Delta T \text{ (дрессель-эффект)} = 305 - 298 = 7^\circ,$$

$$\Delta U = -\Delta F = 0 + 298 \cdot 0,227 = 67,6 \text{ ккал/кг.}$$

г) Изобарическое охлаждение ($P = \text{const}$) до 173°K . Начальное состояние: $P_1 = 30 \text{ ата}$, $T_1 = 305^\circ \text{K}$, $S_1 = 0,678 \text{ ккал}$, $I_1 = 122 \text{ ккал}$; конечное состояние: $P_2 = 30 \text{ ата}$, $T_2 = 173^\circ \text{K}$, $S_2 = 0,525 \text{ ккал}$, $I_2 = 86,2 \text{ ккал}$. Отсюда имеем:

$$\Delta S = -0,153 \text{ ккал/кг}, \quad Q = -\Delta I = -35,8 \text{ ккал/кг.}$$

$$A = -\Delta F = 1,981 (173 - 305) = -261,4 \text{ ккал/кг-моль.}$$

или

$$A = -\frac{261,4}{28,96} = -9,0 \text{ ккал/кг},$$

$$\Delta U = -35,8 + 9,0 = -26,8 \text{ ккал/кг.}$$

СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ

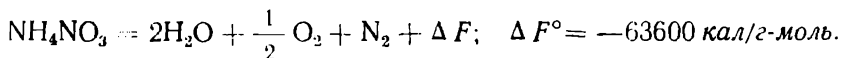
Особо важное значение в химических процессах имеет термодинамический потенциал, т. е. изменение свободной энергии системы (ΔF). Выражая собой ту часть внутренней энергии системы, которая способна превращаться в полезную работу, величина ΔF данного химического процесса служит тем самым мерой «химического сродства» реагирующих компонентов, т. е. мерой их реакционной способности. Чем больше абсолютная величина изменения свободной энергии или, что то же, чем больше значение максимальной работы данного химического процесса, тем полнее они вступают между собой в химическое взаимодействие. Если мы говорим, что данные вещества реагируют между собой недостаточно энергично, то это означает, что они имеют небольшое изменение свободной энергии в наблюдаемом процессе химического взаимодействия или, что то же, максимальная работа, которую требуется затратить на этот процесс, очень велика^{***}.

Таким образом, все реакции, которые протекают с большой потерей свободной энергии, протекают активно и до конца, приобретая иногда характер взрыва. Так, например, процессы образования воды из элементов, сгорания углерода, разложения

* Работу расширения газа против внутримолекулярных сил мы здесь не учитываем.

** Не следует забывать, что $\Delta F = -\Delta A_{\text{макс.}}$

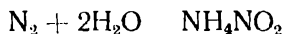
нитрата аммония протекают со значительной потерей свободной энергии:



Вследствие этого указанные реакции идут самопроизвольно. При обычных условиях скорость их ничтожно мала, но если в силу тех или иных причин (наличие катализаторов, повышение температуры и т. п.) реакция началась с заметной скоростью, то она идет почти до конца и протекает очень бурно, переходя иногда во взрыв. Отсюда естественно, что все взрывные реакции идут с очень большой потерей свободной энергии.

Рассмотрим реакцию образования NO или $(\text{CN})_2$ из элементов, стандартное значение свободной энергии которых равно: для окиси азота $\Delta F^\circ = +20850 \text{ кал}$ ($A_{\text{макс}} = -20850 \text{ кал}$) и для дициана $\Delta F^\circ = +92000 \text{ кал}$ ($A_{\text{макс}} = -92000 \text{ кал}$). В данном случае для того чтобы реакция протекла, работа должна быть затрачена на систему, т. е. система должна значительно увеличить свою свободную энергию. Это означает, что реакция образования NO или C_2N_2 из элементов самопроизвольно не пойдет. Кроме того, положительный знак ΔF показывает, что NO и C_2N_2 термодинамически неустойчивы, и если по каким-либо причинам начнется их разложение снова на элементы, то оно будет идти до конца.

Таким образом, величина свободной энергии системы показывает меру реакционной способности взаимодействующих компонентов, а знак ее — направленность данного процесса. Так, например, реакция

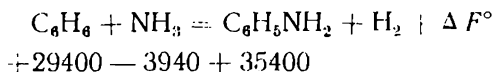


на первый взгляд кажется очень простой и выгодной, так как согласно приведенному равенству при пропускании в воду азота должен получиться очень важный промышленный продукт — нитрит аммония. Однако изменение свободной энергии ΔF° этого процесса равно $+85690 \text{ кал/моль}$. Следовательно, гидролиз азо-

* ΔF° называют стандартной свободной энергией, т. е. изменением свободной энергии системы при 25°C и нормальном давлении (1 атм). Мы условимся считать ΔF отрицательной ($A_{\text{макс}}$ положительной), если данный химический процесс идет с потерей (выделением) свободной энергии, т. е. система в результате данного химического взаимодействия может совершать работу, и наоборот. Однако следует иметь в виду, что авторами некоторых учебников принято обратное обозначение ΔF и $\Delta A_{\text{макс}}$.

та с образованием азотистокислого аммония при обычных условиях совершенно невозможен.

В табл. 22 приведено значение стандартной свободной энергии ΔF° важнейших химических соединений. Изменение свободной энергии какой угодно сложной химической реакции можно подсчитать, пользуясь законом Гесса, как это имело место при подсчете теплового эффекта химической реакции. Например, изменение свободной энергии реакции



составит (см. табл. 22):

$$\Delta F^\circ = 35400 - (29400 - 3940) = +9940 \text{ кал/моль.}$$

При этом знак ΔF° (плюс) указывает на невозможность непосредственного получения анилина из бензола, а величина ΔF° показывает, что анилин в среде водорода является соединением не вполне устойчивым. Изменение свободной энергии химических реакций, так же как и тепловой эффект их, в значительной степени зависит от температуры. Эта температурная зависимость ΔF приводится в табл. 23 и для отдельных углеводородов на рис. 16.

Из уравнений (84) — (87а) для термодинамических функций видно, что величина свободной энергии системы зависит от ее теплосодержания ($\Delta F = \Delta I - T\Delta S$), а следовательно, и от теплоемкости реагирующих веществ. На основании уравнений (82) и (87а) эта зависимость в дифференциальной форме может быть выражена:

$$\frac{d\left(-\frac{\Delta F}{T}\right)}{dT} = -\frac{\Delta I}{T^2}. \quad (91)$$

Учитывая, что в химических процессах, протекающих при постоянном давлении, вся теплота реакций q идет на изменение теплосодержания системы, указанное равенство примет следующий вид*:

$$\frac{d\left(-\frac{\Delta F}{T}\right)}{dT} = -\frac{q}{T^2} \quad (92)$$

или

$$d\left(-\frac{\Delta F}{T}\right) = \frac{qdT}{T^2}. \quad (93)$$

* Не следует забывать, что мы приняли тепловой эффект экзотермических реакций положительным (+), а изменение свободной энергии ΔF — отрицательным (—); $\Delta A_{\text{макс}}$ при этом также имеет положительное значение.

Заменяя теплоту реакций q выражением ее температурной зависимости [см. уравнение (70)] и интегрируя полученное при этом уравнение, находим:

$$-\frac{\Delta F}{T} = \frac{q^0}{T} - \alpha \ln T - \beta T - \frac{\gamma}{2} T^2 - j \quad (94)$$

откуда

$$\Delta F = -q_0 + \alpha T \ln T + \beta T^2 + \frac{\gamma}{2} T^3 + jT, \quad (94a)$$

где j — вторая (кроме q_0) постоянная интегрирования;
 ΔF — изменение свободной энергии системы при температуре T .

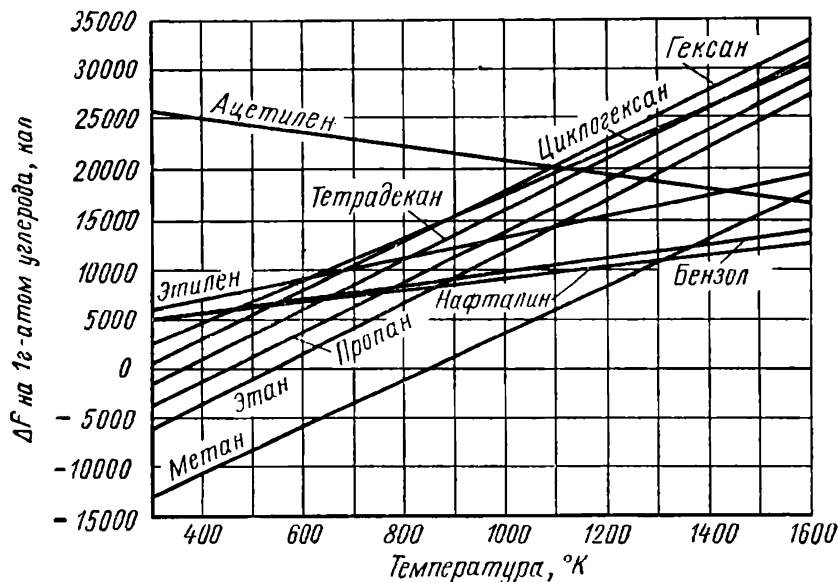


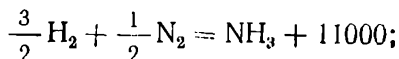
Рис. 16. Зависимость изменения свободной энергии некоторых углеводородов от температуры (ΔF кал на 1 г-атом углерода)

Приведем несколько примеров подсчета величины ΔF , пользуясь этими уравнениями.

Пример 1. Вычислить изменение свободной энергии образования 1 моля NH_3 из элементов при 127°C ($T = 400^\circ \text{K}$).

Решение. По таблицам находим:

а) теплота образования 1 моля аммиака (см. табл. 17) при 20°C равна



б) стандартное изменение свободной энергии при образовании 1 моля NH_3 из элементов (см. табл. 22)

$$\Delta F^\circ = -3940 \text{ кал/моль};$$

в) температурная зависимость истинной молекулярной теплоемкости водорода, азота и аммиака (см. табл. 6) *:

$$C_p^{\text{N}_2} = 6,5 + 0,0010T,$$

$$C_p^{\text{H}_2} = 6,5 + 0,0009T,$$

$$C_p^{\text{NH}_3} = 6,7 + 0,0063T.$$

Из выражений теплоемкости реагирующих веществ по уравнениям (71) и (71в) находим коэффициенты α , β и γ и условный тепловой эффект q_0 :

$$\alpha = \sum \nu a = \left[\left(\frac{3}{2} \cdot 6,5 + \frac{1}{2} \cdot 6,5 \right) - 6,7 \right] = 6,3$$

$$\beta = \sum \frac{\nu b}{2} = \frac{1}{2} \left[\left(\frac{3}{2} \cdot 0,0009 + \frac{1}{2} \cdot 0,0010 \right) - 0,0063 \right] =$$

$$= -2,2 \cdot 10^{-3},$$

$$\gamma = \sum \frac{\nu c}{3} = 0,$$

$$q_0 = 11000 - (6,3 \cdot 298 - 2,2 \cdot 10^{-3} \cdot 85,85 \cdot 10^3) =$$

$$= 10300 \text{ кал/моль}.$$

Из уравнения (94) определяем постоянную интегрирования:

$$j = \frac{\Delta F}{T} + \frac{q_0}{T} - (6,3 \cdot 2,3 \lg 298 - 2,2 \cdot 10^{-3} \cdot 298),$$

или, подставляя сюда $\Delta F = -3940 \text{ кал/моль}$, $q_0 = 10300 \text{ кал/моль}$ и $T = 298^\circ \text{K}$, получим:

$$j = -32,4.$$

Отсюда по уравнению (94а) находим изменение свободной энергии образования NH_3 из элементов при 127°C (400°K):

$$\Delta F = -10300 + 6,3 \cdot 400 \cdot 2,3 \lg 400 - 2,2 \cdot 10^{-3} \cdot 400^2 -$$

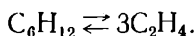
$$- 32,4 \cdot 100$$

или

$$\Delta F = -8420 \text{ кал/моль}.$$

* При подсчете пользуемся упрощенными выражениями теплоемкости.

Пример 2. Вычислить стандартное изменение свободной энергии крекинга циклогексана при 727°С (1000°К):



Решение. Пользуясь рис. 16, находим (для 1000°К)

$$\Delta F_{\text{C}_6\text{H}_{12}} = 6 \cdot 16000 = 96000 \text{ кал}^*;$$

$$\Delta F_{\text{C}_2\text{H}_4} = 2 \cdot 13600 = 27200 \text{ кал}.$$

Отсюда для системы $\text{C}_6\text{H}_{12} \rightleftharpoons 3\text{C}_2\text{H}_4$ имеем:

$$\Delta F = -3 \cdot 27200 - 96000 = -14400 \text{ ккал}.$$

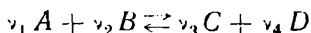
Отрицательное значение величины ΔF показывает, что:

- а) при $t = 727^\circ\text{C}$ указанная реакция протекает в направлении распада циклогексана, а не полимеризации этилена;
- б) эта реакция может протекать самопроизвольно.

ЗАКОН ДЕЙСТВУЮЩИХ МАСС

Согласно закону действующих масс скорость всякой химической реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ

Так, например, при химическом взаимодействии веществ A и B с образованием продуктов C и D



скорость прямой реакции (ν_1) выразится

$$\nu_1 = k_1 [A]^{\nu_1} \cdot [B]^{\nu_2}, \quad (95)$$

где $[A]$ и $[B]$ — концентрации реагирующих компонентов A и B .

k_1 — константа скорости реакции, значение которой зависит от природы реагирующих компонентов A и B и от температуры реакции; находится она обычно опытным путем.

При всякой химической реакции процесс идет не только слева направо в сторону образования продуктов C и D , но и наоборот: как только в результате взаимодействия исходных веществ A и B образуются продукты C и D , последние тотчас же вступают между собой в химическое взаимодействие, образуя снова исходные вещества A и B . При этом скорость обратной реакции ($\nu_3 C + \nu_4 D$) равна:

$$\nu_2 = k_2 [C]^{\nu_3} [D]^{\nu_4}. \quad (95a)$$

* Следует иметь в виду, что на рис. 16 значения ΔF отнесены к 1 атому углерода.

Следовательно, по мере того как в ходе реакции концентрация исходных веществ A и B начинает убывать, скорость прямой реакции ($v_1A + v_2B \rightarrow$) уменьшается. Эта скорость обладает наибольшим значением в самом начале реакции (когда концентрация A и B максимальная) и доходит до нуля в конце ее (когда вещества A и B исчезнут, т. е. нацело прореагируют)*. Но в результате этой прямой реакции образуются продукты C и D , скорость реакции которых с течением времени, наоборот, будет увеличиваться, начиная от нуля; она в конце концов достигнет величины, равной скорости прямой реакции. При этом в каждую секунду будет образовываться столько продуктов C и D , сколько их будет и исчезать, т. е. снова превращаться в исходные вещества A и B . В этот момент наступает так называемое химическое равновесие. Последнее не означает, что реакция прекратилась. Оно показывает, что скорости прямой и обратной реакций в этот момент равны, и после этого момента концентрация исходных веществ и продуктов реакции остается постоянной.

Следовательно, в момент равновесия

$$v_1 = v_2$$

или

$$k_1 [A]^{v_1} \cdot [B]^{v_2} = k_2 [C]^{v_3} \cdot [D]^{v_4}.$$

Отсюда

$$\frac{[A]^{v_1} [B]^{v_2}}{[C]^{v_3} \cdot [D]^{v_4}} = \frac{k_2}{k_1} = K, \quad (96)$$

где K — константа равновесия данной химической реакции.

Из изложенного ясно, что при данных условиях до наступления равновесия скорость прямой реакции будет превалировать над скоростью обратной реакции, и чем ближе к равновесию, тем разница между скоростями той и другой реакции делается все меньше и меньше. В результате этого обе реакции (прямая и обратная), накладываясь друг на друга, в каждый данный момент их от начала дают определенное количество продуктов реакций, которое в момент равновесия будет максимальным для данных условий протекания реакции. Таким образом, равновесный состав, т. е. количество продукта, образующегося к моменту равновесия, есть тот максимум, к которому стремится данная реакция при данных условиях.

Отношение фактического (практического $\varphi_{\text{факт.}}$) количества продукта реакции к теоретическому его количеству

* Вещества A и B нацело прореагируют только при условии, если продукты C и D будут удалены из сферы реакции.

($\varphi_{\text{теорет.}}$), выраженное в процентах, называется выходом продукта (реакции), или процентом превращения*.

$$\eta = \frac{\eta_{\text{прак.}}}{\eta_{\text{теорет.}}} \cdot 100\% . \quad (97)$$

Естественно, что при равновесном состоянии и выход реакции будет максимальным.

Пример 1. Если в газовой смеси, состоящей из 30% CO , 10% H_2 и 60% паров воды после пропускания ее через контактный аппарат, обнаружено 27% CO_2 , то выход реакции или процент превращения (конверсии) CO составит

$$\frac{27}{30} \cdot 100 = 90\% **.$$

Пример 2. При получении серной кислоты контактным способом на 1 т обжигаемого колчедана с содержанием 42% серы практически получается 1,2 кг олеума, содержащего 20% «свободного» SO_3 . Определить выход H_2SO_4 .

Решение. Из 1 т 42-процентного колчедана теоретически (максимально) можно получить H_2SO_4 ($\text{S} \rightarrow \text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$):

$$\varphi_{\text{теорет.}} = \frac{420 \cdot 98,1}{32,1} = 1283 \text{ кг}.$$

В 100 т 20-процентного олеума содержится 80 кг H_2SO_4 и 20 кг SO_3 , которые эквивалентны ($\text{SO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$):

$$\frac{20 \cdot 98,1}{80,1} = 24,5 \text{ кг } \text{H}_2\text{SO}_4.$$

Следовательно, 1200 кг олеума соответствуют

$$\varphi_{\text{прак.}} = 1200 \left(\frac{80 + 24,5}{100} \right) = 1254 \text{ кг } \text{H}_2\text{SO}_4$$

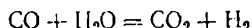
Отсюда выход H_2SO_4 определится

$$\eta = \frac{1254 \cdot 100}{1283} = 97,6\%.$$

Примечание. В производственной практике выходом иногда называют также количество продукта, получаемого на единицу массы перерабатываемого сырья, например, выход серной кислоты или огарка в кг (или т) на 1 кг (т) обжигаемого колчедана и т. д. Количество готового продукта ($\varphi_{\text{прак.}}$), вырабатываемого данным аппаратом в единицу времени (т) при

* В отдельных случаях процент превращения носит название «процент конверсии».

** Здесь на 1 объем CO получается 1 объем CO_2 .



данном режиме процесса производства, называется производительностью аппарата (P), а возможная производительность аппарата при оптимальных условиях процесса производства — его мощностью (W).

$$P = \frac{\Phi_{\text{прак.}}}{\tau} \text{ кг/час (или т/сутки и т. д.)}$$

$$W = P_{\text{макс.}}$$

Если производительность аппарата (установки) отнесена к единице полезного его объема или площади, то такая единица измерения служит характеристикой интенсивности процесса в данном аппарате (или просто, интенсивностью аппарата). Например: 1) интенсивность мартеновских печей выражается количеством стали (в тоннах), снимаемой в сутки с 1 м² пода печи (например, 100 т/м² сутки), 2) интенсивность сернокислотных установок башенной системы — количеством моногидрата серной кислоты (H₂SO₄) в кг, получаемой с 1 м³ объема продукционных башен (например 70 кг/м³ — сутки), 3) интенсивность процесса синтеза аммиака — количеством килограммов NH₃, получаемых в час с 1 м³ колонны синтеза, заполненной катализатором (например, 5000 кг/м³ час), 4) интенсивность обжиговых печей — количеством колчедана, обжигаемого в сутки на 1 м² рабочих сводов печи (например, 200 кг/м² сутки) и т. д.

КОНСТАНТА РАВНОВЕСИЯ

Выше, на основе закона действующих масс, было показано, что при состоянии равновесия отношение произведения концентраций исходных веществ к произведению концентраций продуктов реакции есть величина постоянная, т. е.

$$\frac{[A]^{\nu_1} \cdot [B]^{\nu_2}}{[C]^{\nu_3} \cdot [D]^{\nu_4}} = K, \quad (98)$$

где K — константа равновесия, значение которой для данной реакции зависит только от температуры, а для газов — и от давления.

Уравнение (98) получило очень широкое применение в практике техно-химических расчетов, так оно дает возможность рассчитывать максимальный выход продуктов реакции, т. е. выход их в момент равновесия, процент превращения исходных веществ в конечные продукты реакции и другие показатели производственного процесса.

В зависимости от того, в каких единицах выражена концентрация веществ, участвующих в данной реакции, различают три способа выражения константы равновесия:

K_c — когда концентрация реагирующих веществ A, B, C , выражена в г-моль/л или кг-моль/м³ ($[A]$ моль/л и т. д.)

$$K_c = \frac{[A]^{\nu_1} \cdot [B]^{\nu_2}}{[C]^{\nu_3} \cdot [D]^{\nu_4}}. \quad (98a)$$

K_p — когда концентрация реагирующих веществ выражена в парциальных давлениях (P_A , P_B и т. д.)

$$K_p = \frac{[P_A^{\nu_A}] \cdot [P_B^{\nu_B}]}{[P_C^{\nu_C}] \cdot [P_D^{\nu_D}]} \quad (98б)$$

K_n — когда концентрация реагирующих веществ выражена в молярных, а в случае газов — и в объемных процентах.

$$K_n = \frac{[n_A^{\nu_A}] \cdot [n_B^{\nu_B}]}{[n_C^{\nu_C}] \cdot [n_D^{\nu_D}]} \quad (98в)$$

Между K_c , K_p и K_n существует следующая зависимость:

$$K_c = \frac{K_p}{(RT)^{\Sigma \nu' - \Sigma \nu''}} = \frac{K_n}{V^{\Sigma \nu' - \Sigma \nu''}} \quad (98г)$$

или, что то же,

$$K_c = K_p (RT)^{\Sigma \nu'' - \Sigma \nu'} = K_n V^{\Sigma \nu'' - \Sigma \nu'} \quad (98д)$$

$$K_p = K_c (RT)^{\Sigma \nu' - \Sigma \nu''} = K_n \left(\frac{RT}{V} \right)^{\Sigma \nu' - \Sigma \nu''} = K_n P^{\Sigma \nu' - \Sigma \nu''}; \quad (98е)$$

$$K_n = K_p P^{\Sigma \nu' - \Sigma \nu''} = K_c \left(\frac{RT}{P} \right)^{\Sigma \nu' - \Sigma \nu''} = K_c V^{\Sigma \nu' - \Sigma \nu''} \quad (98ж)$$

В этих уравнениях:

R — газовая постоянная, выраженная в л-ат/моль · град ($R = 0,0821$ л-ат/град · моль);

T — абсолютная температура, при которой протекает реакция;

V — число единиц объема реагирующей смеси в равновесном состоянии;

$\Sigma \nu'$ — общее количество молей исходных веществ, т. е. сумма молей веществ прямой реакции ($\Sigma \nu' = \nu_1 + \nu_2$);

$\Sigma \nu''$ — то же для продуктов обратной реакции ($\Sigma \nu'' = \nu_3 + \nu_4$).

В дальнейшем при расчетах вместо выражения ($\Sigma \nu' - \Sigma \nu''$) мы будем пользоваться обозначением $\Sigma \nu$, которое равно:

$$\Sigma \nu = \Sigma \nu' - \Sigma \nu'' \quad (\nu_1 + \nu_2) - (\nu_3 + \nu_4).$$

Наибольшее практическое значение в расчетах газовых систем имеет константа равновесия K_p , так как зная общее давление, при котором протекает реакция, наиболее просто вести подсчет компонентов газовой смеси в парциальных давлениях; при расчетах равновесных состояний в жидкой фазе чаще всего пользуются константой K_c , а также K_n .

Применяя константу равновесия к вычислениям равновесного состава той или иной химической реакции и пользуясь зна-

чением константы из справочников, необходимо всегда иметь в виду, для каких единиц измерения она рассчитана, т. е. является ли константа K_c , K_p или K_n . В соответствии с этим при расчете нужно брать концентрацию веществ, выраженную соответствующим образом.

Если реакция идет без изменения объема, т. е. когда общее число молей прямой реакции равно числу молей обратной реакции, т. е.

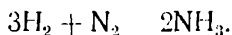
$$\Sigma \nu' = \Sigma \nu'', \text{ или, что то же, } \Sigma \nu = 0, \text{ то } K_c = K_p = K_n,$$

т. е. здесь безразлично, в каких единицах выражена концентрация веществ, участвующих в реакции (но только не в весовых)*, так как численное значение константы равновесия в любом случае будет одно и то же. Поэтому для реакций, идущих без изменения объема, в справочниках константа равновесия обычно обозначается K (без индексов).

Как уже было указано выше, константа равновесия для каждой реакции при определенной температуре есть величина постоянная. Следовательно, зная величину K , можно вычислить количества веществ в равновесных состояниях данной реакции, а отсюда — и максимальные выходы продуктов реакции (для данных условий).

Естественно, что чем быстрее реагирующие вещества проходят реакционную зону, тем дальше реакция от равновесного состояния. Здесь при расчетах к каждому отдельному случаю нужно подходить в зависимости от конкретных условий производственного процесса.

В практике производственной работы с целью увеличения производительности аппарата в каждом отдельном случае устанавливается свой оптимальный режим, т. е. свое время пребывания реагирующих веществ в реакционной зоне, в зависимости от конкретных условий работы. Другими словами, в практическом осуществлении каждой химической реакции устанавливается своя практическая степень достигнутого равновесия, которая для значительного числа промышленных реакций равна 85—90% **. Поясним это примером реакции синтеза аммиака:



Примем, что при данных давлении и температуре равновесие наступит, когда прореагирует 60% азото-водородной смеси, т. е.

* Как следует из уравнения (96), константа равновесия химических реакций выражается не через весовые концентрации реагирующих компонентов.

** Есть реакции, которые протекают моментально, например, взрывные, синтез HCl и др., где равновесие достигается через доли секунды, и при этом они доходят почти до конца. Подобного типа реакции связаны с потерей большого количества свободной энергии.

максимальный выход NH_3 равен 30% (объемн.) от количества входящей в аппарат газовой смеси. Для достижения этого равновесия требуется определенное время. Это означает, что азотоводородную смесь необходимо пропускать через контактный аппарат с определенной скоростью. Допустим, что зависимость выхода NH_3 от последней представится в следующем виде (для определенного катализатора при определенных давлении и температуре): при объемной скорости смеси ($3\text{H}_2 + \text{N}_2$) в 4000 л/час мы получим 6% NH_3 *; при скорости в 2000 л/час выход NH_3 равен 12%; при 1000 л/час образуется 20% NH_3 ; при 500 л/час — 24% NH_3 и т. д.**.

Отсюда следует, что при одном и том же объеме реакционного пространства, т. е. для одного и того же аппарата, производительность его определится следующим образом:

Объемная скорость, л газа
в 1 час . .

4000

2000

1000

500

Производительность аппарата, л аммиака в 1 мин

$$\frac{4000 \cdot 6}{100 \cdot 60} = 4,00 \quad \frac{2000 \cdot 12}{100 \cdot 60} = 4,00 \quad \frac{1000 \cdot 20}{100 \cdot 60} =$$

$$= 3,33 \quad \frac{500 \cdot 24}{100 \cdot 60} = 2,0 \text{ л/час.}$$

Следовательно, в данном случае выгоднее работать с объемными скоростями между 1000 и 2000 л/час, так как при стремлении достичь полного равновесия уменьшением скорости прохождения смеси через аппарат мы будем понижать производительность его.

Из приведенных примеров ясно, что в практической работе с целью получения максимальной производительности аппарата необходимо в каждом случае найти «свою» оптимальную скорость прохождения реагирующих веществ через реакционную зону. При этом оптимальную скорость для данной реакции необходимо всегда сочетать соответственным образом с температурным режимом аппарата, с режимом давления, активностью катализатора и т. п. Все эти, а также другие факторы, зависящие от конкретных условий производства, от типа аппарата, его конструкции и т. п., и определяют собой то время пребывания реа-

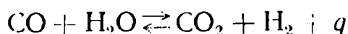
* Это составит процент фактически достигаемого равновесия $\frac{6 \cdot 100}{30} = 20\%$.

** Естественно, что для других условий (P и t) выход по времени определяется по-иному.

гирующих веществ в зоне реакции, которое обеспечивает наилучшую его производительность.

При подсчете состава и выхода продуктов реакции на основании константы равновесия условимся в уравнениях (98а) — (98в) в числителе ставить концентрацию тех веществ, которые реагируют с выделением тепла, а в знаменателе — тех, которые поглощают его*.

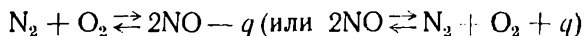
Так, например, для реакции



константа равновесия будет

$$K_c = \frac{[\text{CO}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CO}_2] \cdot [\text{H}_2]},$$

а для реакции

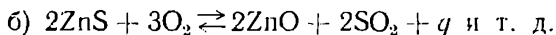
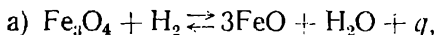


согласно принятой нами формулировке она примет следующий вид:

$$K_c = \frac{[\text{NO}]^2}{[\text{N}_2] \cdot [\text{O}_2]}.$$

В обоих случаях в числителе стоит концентрация веществ, которые реагируют с положительным тепловым эффектом.

Если в данной химической реакции наряду с газами принимают участие и твердые вещества, то концентрация последних в уравнение константы не входит. Так, например, для реакций:



выражения константы равновесия примут следующий вид:

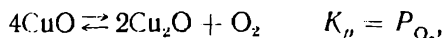
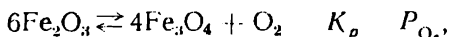
$$\text{а) } K_c = \frac{[\text{H}_2]}{[\text{H}_2\text{O}]} \quad \text{или} \quad K_p = \frac{p_{\text{H}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}},$$

$$\text{б) } K_c = \frac{[\text{O}_2]^3}{[\text{SO}_2]^2} \quad \text{или} \quad K_p = \frac{p_{\text{O}_2}^3}{p_{\text{SO}_2}^2} \text{ и т. д.}$$

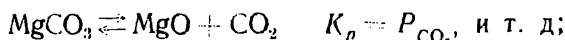
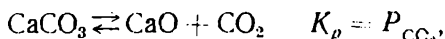
* Многие авторы применяют и обратный способ обозначения (формулировки) константы равновесия. При пользовании значениями K на это необходимо обращать особое внимание.

В случае термического разложения окислов металлов карбонатов и других солей выражение константы равновесия принимает очень простой вид*:

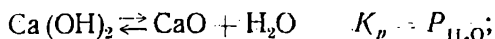
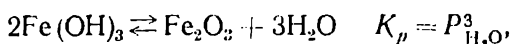
а) для окислов металлов



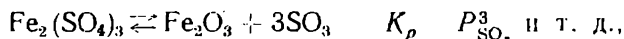
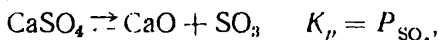
б) для карбонатов



в) для гидратов окисей



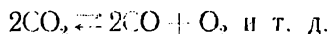
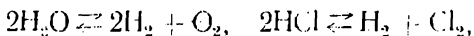
г) для сульфатов



где P_{O_2} , P_{CO_2} , $P_{\text{H}_2\text{O}}$, P_{SO_3} — парциальные давления соответствующих газов над соединениями металлов в процессе термического разложения.

Эти давления называются также упругостью диссоциации соответствующего соединения металла, а константа равновесия — константами термической диссоциации, или просто константами диссоциации. Упругость диссоциации некоторых соединений металлов приведена в форме графика на рис. 17.

В научно-технической литературе довольно часто термин константа диссоциации употребляют также и в отношении реакций разложения тех или иных химических соединений в газовой фазе, как, например:



В этом случае согласно принятым нами условиям обозначения K_p , K и K_n (см. выше) константа диссоциации будет

* Почти все подобного типа реакции разложения протекают с поглощением тепла.

представлять собой обратную величину константы равновесия, если подобные реакции разложения протекают с поглощением тепла, и будет равна константе равновесия, если реакция протекает с выделением тепла.

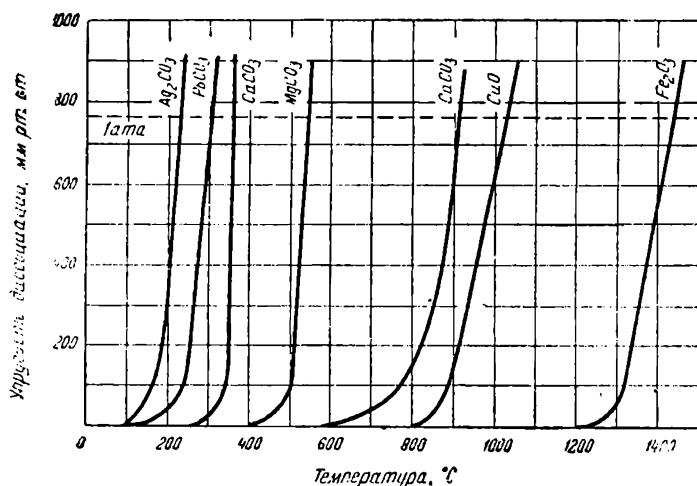


Рис. 17. Зависимость упругости диссоциации некоторых соединений металлов от температуры

Так, например, константы диссоциации ($K_{\text{дисс.}}$) водяных паров ($2\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_2 + \text{O}_2 - q$) и аммиака ($2\text{NH}_3 = \text{N}_2 + 3\text{H}_2 - q$) равны:

$$K_{\text{с (дисс.)}}^{\text{H}_2\text{O}} = \frac{[\text{H}_2\text{O}]^2}{[\text{H}_2]^2 [\text{O}_2]} + \frac{1}{K_{\text{с}}^{\text{H}_2\text{O}}}, \quad K_{\text{с (дисс.)}}^{\text{NH}_3} = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2] [\text{H}_2]^3} + \frac{1}{K_{\text{с}}^{\text{NH}_3}}$$

или соответственно:

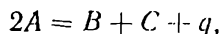
$$K_{\text{р (дисс.)}}^{\text{H}_2\text{O}} = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}^2}{p_{\text{H}_2}^2 \cdot p_{\text{O}_2}} + \frac{1}{K_{\text{р}}^{\text{H}_2\text{O}}}, \quad K_{\text{р (дисс.)}}^{\text{NH}_3} = \frac{p_{\text{NH}_3}^2}{p_{\text{N}_2} \cdot p_{\text{H}_2}^3} + \frac{1}{K_{\text{р}}^{\text{NH}_3}}$$

Наряду с этим константы диссоциации окиси азота ($2\text{NO} = \text{N}_2 + \text{O}_2 + q$) и йодистого водорода ($2\text{HI} = \text{I}_2 + \text{H}_2 + q$) будут представлять собой то же, что и константы равновесия этих реакций разложения, т. е.

$$K_{\text{с (дисс.)}}^{\text{NO}} = K_{\text{с}}^{\text{NO}} \frac{[\text{NO}]^2}{[\text{N}_2] [\text{O}_2]}, \quad K_{\text{с (дисс.)}}^{\text{HI}} = K_{\text{с}}^{\text{HI}} \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{I}_2] [\text{H}_2]} \text{ и т. д.}$$

На это при технических расчетах следует обращать особое внимание, так как в некоторых учебных пособиях константы равновесия отождествляются с константами диссоциации реакций, протекающих в газовой фазе.

Если в результате термической диссоциации из двух молекул исходного химического соединения образуется две молекулы новых веществ:



то константа диссоциации подобной реакции разложения выразится уравнением

$$K_{p(\text{дисс.})} = \frac{4(1-\alpha)^2}{\alpha^2}, \quad (99)$$

где α — степень диссоциации данного химического соединения.

В случае образования: 1) двух молекул новых веществ из одной молекулы исходного вещества ($A = B + C$), 2) трех молекул — из двух молекул исходного вещества ($2A = 2B + C$) или 3) четырех молекул — из двух молекул исходного вещества ($2A = 3B + C$) уравнения константы диссоциации примут следующий вид (если диссоциация этих веществ протекает эндотермически):

$$1) K'_{p(\text{дисс.})} = \frac{P_A}{P_B P_C} = \frac{1-\alpha^2}{4\alpha^2 P}, \quad (99a)$$

$$2) K''_{p(\text{дисс.})} = \frac{P_A^2}{P_B^2 P_C} = \frac{(1-\alpha)^2(2+\alpha)}{\alpha^3 P}, \quad (99б)$$

$$3) K'''_{p(\text{дисс.})} = \frac{P_A^2}{P_B^3 P_C} = \frac{8}{27} \frac{(1-\alpha)^2(1+\alpha)^2}{\alpha^4 P^2}, \quad (99в)$$

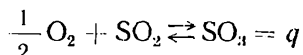
где

α — степень диссоциации;

P — общее давление равновесной смеси;

P_A, P_B, P_C — парциальные давления соответствующих компонентов ее.

Пример 1. Константа равновесия K_p для реакции



при 450°C равна $5,44 \cdot 10^{-4}$. Подсчитать значение K_c этой реакции при той же температуре.

Решение. Сумма молей исходных веществ этой реакции равна:

$$\Sigma v' = 1 + \frac{1}{2} = 1,5,$$

а конечных:

$$\Sigma v'' = 1.$$

Следовательно, по уравнению (98е) имеем:

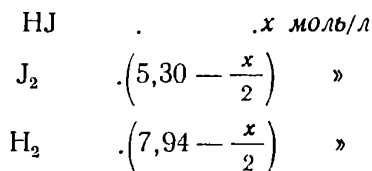
$$K_p = K_c (RT)^{\Sigma v'' - \Sigma v'} = K_c (RT)^{\frac{1}{2}},$$

или

$$K_c = \frac{K_p}{V^{RT}} = \frac{5,44 \cdot 10^{-4}}{V^{0,0821 \cdot 723}} = 0,71 \cdot 10^{-4}.$$

Пример 2. Константа равновесия K_c реакции $\text{H}_2 + \text{J}_2 \rightleftharpoons 2\text{HJ}$ при 450°C равна 50,1 (см. пример 1). Подсчитать число молей HJ в момент равновесия, образующихся при взаимодействии 5,30 моль J_2 и 7,94 моль H_2 .

Решение. Обозначим количество HJ в момент равновесия через x моль/л, а объем, занимаемый газом, — через V л. Тогда количество H_2 и J_2 , вступивших в реакцию, составит $\frac{x}{2}$ моль/л для H_2 и $\frac{x}{2}$ моль/л для J_2 . Отсюда состав равновесной смеси:



Подставляя эти значения концентраций в уравнение для константы равновесия, получим:

$$\begin{aligned}
 K_c &= \frac{[\text{HJ}]^2}{[\text{H}_2][\text{J}_2]} = \frac{\left(\frac{x}{V}\right)^2}{\left(\frac{7,94 - \frac{x}{2}}{V}\right)\left(\frac{5,30 - \frac{x}{2}}{V}\right)} \\
 &= \frac{4x^2}{(15,88 - x)(10,6 - x)} = 50,1.
 \end{aligned}$$

Решая это уравнение относительно x , находим:

$$x_1 = 19,24 \text{ моль/л}; \quad x_2 = 9,523 \text{ моль/л}.$$

Значение $x_1 = 19,24$ моль/л как нереальное отбрасываем (общее число исходных веществ равно $7,94 + 5,3 = 13,24$ моль/л, т. е. меньше полученного значения x_1). Таким образом, равновесная

смесь имеет состав: 9,523 моль/л HJ , 0,539 моль/л J_2 и 3,178 моль/л H_2 .

Пример 3. Пользуясь кривыми (рис. 31), определить, при какой температуре начнет диссоциировать известняк CaCO_3 , если на него действуют топочные газы, содержащие 16% (объемн.) CO_2 ; определить также, пользуясь кривыми (рис. 31), при какой температуре начнут диссоциировать окись железа и углекислый свинец.

Решение. Парциальное давление $\text{CO}_2 (P_{\text{CO}_2})$ в топочных газах равно $0,16 \cdot 760 = 122$ мм рт. ст. По графику находим, что упругости диссоциации CaCO_3 в 122 мм рт. ст. соответствует температура 765°C . Следовательно, диссоциация CaCO_3 в среде топочных газов с содержанием в них 16% CO_2 начнется при 765°C . Однако бурное разложение CaCO_3 начнется при 910°C , когда P_{CO_2} достигнет 1 ата (760 мм рт. ст.). Из рис. 31 видно также, что при атмосферном давлении Fe_2O_3 начнет разлагаться (диссоциировать) с выделением O_2 при 1430°C , а углекислый свинец PbCO_3 при 310°C и т. д.

Пример 4. Подсчитать степень диссоциации при 727°C : а) окиси азота ($2\text{NO} = \text{N}_2 + \text{O}_2 + q$) при давлении P и б) серного ангидрида ($2\text{SO}_3 = 2\text{SO}_2 + \text{O}_2 - q$) при давлении 1,15 ата, если при указанных условиях константа равновесия (K_p) реакции образования 2NO из элементов равна $2,3 \cdot 10^{-10}$, а 2SO_3 равна 3,45.

Решение. Согласно принятым нами обозначениям константа диссоциации окиси азота равна константе ее равновесия, так как процесс термического разложения NO протекает с выделением тепла. Следовательно, если обозначим парциальные давления NO , N_2 и O_2 в равновесной смеси соответственно P_{NO} , P_{N_2} и P_{O_2} , то получим:

$$K_p = \frac{P_{\text{NO}}^2}{P_{\text{N}_2} P_{\text{O}_2}} = 2,3 \cdot 10^{-10}.$$

Обозначим степень диссоциации NO через α . Тогда общее количество молей NO , N_2 и O_2 в равновесной смеси на 2 моля первоначально взятых NO (до диссоциации) составит $(2+2\alpha)$ моля, и парциальное давление NO , N_2 и O_2 в этой смеси при общем давлении P ата соответственно равно:

$$P_{\text{NO}} = \frac{2-2\alpha}{2+2\alpha} P, \quad P_{\text{N}_2} = \frac{\alpha}{2+2\alpha} P \text{ ата}, \quad P_{\text{O}_2} = \frac{\alpha}{2+2\alpha} P \text{ ата}.$$

Отсюда

$$K_p = \frac{P^2 (2-2\alpha)^2 (2+2\alpha) (2+2\alpha)}{(2+2\alpha)^2 \alpha^2 P^2} = 2,3 \cdot 10^{-10},$$

или *

$$\frac{4(1-\alpha)^2}{\alpha^2} = 2,3 \cdot 10^{-10}.$$

Решая что уравнение относительно α , получим:

$$\alpha \approx 1,0,$$

т. е. при 727° С NO диссоциирует почти нацело. Подобным образом находим для сернистого ангидрида (см. уравнение 99б):

$$K_p^{SO_2} = \frac{P_{SO_2}^2}{P_{SO_2}^2 P_{O_2}} = \frac{(1-\alpha)^2 (2+\alpha)}{\alpha^2 P}.$$

Термическое разложение SO_3 протекает с поглощением тепла. Следовательно,

$$K_p^{SO_3 \text{ (дисс.)}} = \frac{1}{K_p^{SO_2}}, \text{ или } \frac{\alpha^2 P}{(1-\alpha)^2 (2+\alpha)} = 3,45.$$

Подставляя в это уравнение $P = 1,15 \text{ ата}$ и решая его в отношении α , получим:

$$2\alpha^3 + 9\alpha = 6, \text{ откуда } \alpha \approx 0,62.$$

Следовательно, при температуре 727° С и давлении 1,55 ата 62% SO_3 диссоциирует на SO_2 и O_2 .

ЗАВИСИМОСТЬ КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

Константа равновесия любой химической реакции зависит от температуры. Почти для всех наиболее распространенных в производственных процессах химических реакций константы равновесия определены экспериментально, и для практических расчетов их обычно берут из справочников или же температурную зависимость констант равновесия подсчитывают по уравнениям, подобно указанным в табл. 24. Температурная зависимость константы равновесия некоторых реакций представлена на рис. 18 в форме их логарифма.

В научно-технической литературе широкое распространение приобрели стандартные таблицы, с помощью которых вычисляются значения константы равновесия при различных состояниях той или иной системы (см. ниже). Подсчет значений константы равновесия в зависимости от температуры можно производить

* Получаем уравнение, тождественное уравнению (99).

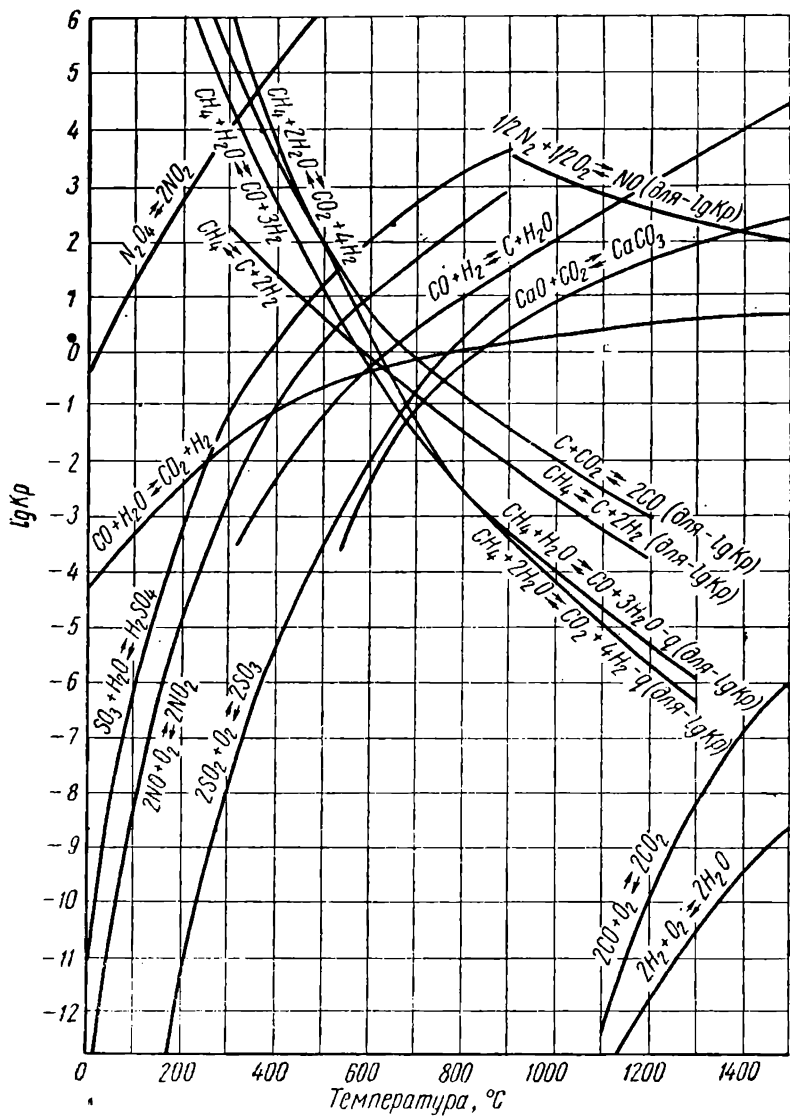


Рис. 18. Логарифмическая зависимость констант равновесия ($\lg K_p$) некоторых реакций от температуры

также по уравнению изохоры, изобары и изотермы реакции, энтропийным методом и по приближенному уравнению Нернста.

Уравнения изохоры (100) и изобары (100а) реакций Вант-Гоффа имеют следующий вид:

$$d(\ln K_c) = \frac{q_v}{RT^2} dT, \quad (100)$$

$$d(\ln K_p) = \frac{q_p}{RT^2} dT^*, \quad (100a)$$

где q_v — тепловой эффект реакции при постоянном объеме;

q_p — то же при постоянном давлении;

R — газовая постоянная, равная 1,985 кал/г-моль · град.

Если принять значение q постоянным, т. е. независимым от температуры, то, после дифференцирования указанных выражений в пределах температур T_1 — T и замены натуральных логарифмов десятичными, получим:

$$\lg \frac{K}{K_1} = -\frac{q}{4,573} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1} \right)^{**}, \quad (101)$$

или

$$\lg \frac{K}{K_1} = \frac{q}{4,573} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T} \right) = \frac{q(T - T_1)}{4,573T \cdot T_1}, \quad (101a)$$

где K_1 — константа равновесия реакции при известной нам температуре T_1 ;

K — то же при заданной температуре T .

Если в уравнение (100а) вместо теплоты реакции $q = \text{const}$ подставить ее значение, выраженное в температурной зависимости [см. уравнение (70д)], то в соответствии с принятым нами обозначением K_p изобара реакции выразится:

$$\begin{aligned} \lg K_p = & -\frac{q_0}{4,573} \left(\frac{T - T_1}{T_1 \cdot T} \right) + \frac{\alpha}{1,986} \lg \frac{T}{T_1} + \frac{\beta(T - T_1)}{4,573} \\ & + \frac{\gamma(T^2 - T_1^2)}{9,146} + \lg K_p', \end{aligned} \quad (102)$$

* Если для обозначения константы равновесия приняты условия обратные, чем здесь, т. е. в числителе для нее ставятся концентрации веществ, которые реагируют с поглощением тепла, а в знаменателе — с выделением тепла, то в этом случае уравнения (100) и (100 а) имеют следующий вид:

$$d(\ln K_c) = -\frac{q_v}{RT^2} dT \text{ и } d(\ln K_p) = -\frac{q_p}{RT^2} dT,$$

** В данном уравнении значения q и K нами взяты без индексов; при этом подразумевается, что если величина q берется при постоянном давлении (q_p), то соответственно этому и константы равновесия (K_1 и K) должны относиться к постоянному давлению (K_p).

или

$$\lg K_p = -\frac{q_0}{4,573} + \frac{\alpha \lg T}{1,986} + \frac{\beta T}{4,573} + \frac{\gamma T^2}{9,146} + C, \quad (102a)$$

где K_p — константа равновесия системы при заданной температуре T и постоянном давлении;

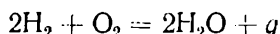
K'_p — то же при температуре T_1 ;

α , β и γ — коэффициенты уравнения (70д) *;

q_0 — так называемый (условно) нулевой тепловой эффект, значение которого может быть вычислено по уравнению (70д);

C — постоянная интегрирования.

Пример. Константа равновесия K'_p реакции



при 1227°C равна $7,6 \cdot 10^{-12}$. Подсчитать K_p этой реакции и константу диссоциации водяных паров при 1287°C .

Решение. а) С помощью приближенного уравнения. Теплота образования H_2O равна 57850 кал/г-моль , или 115700 кал , на 2 г-моль H_2O (см. уравнение реакции). Принимая это значение q постоянным и подставляя в уравнение (101) значения $K'_p = 7,6 \cdot 10^{-12}$, ($\lg K'_p = -11,1192$), $q = 115700$, $T_1 = 1227 + 273 = 1500^\circ\text{K}$ и $T = 1287 + 273 = 1560^\circ\text{K}$ получим:

$$\lg K_p'' + 11,1192 = -\frac{115700}{4,573} \left(\frac{1500 - 1560}{1560 \cdot 1600} \right) = +0,6487.$$

Отсюда

$$\lg K_p'' = -10,4705, \quad \text{или} \quad K_p'' = \frac{p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{O}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}} = 3,385 \cdot 10^{-11}.$$

б) Подсчет по развернутому уравнению изобары. Теплоемкости реагирующих веществ на 1 г-моль берем по табл. 6:

$$C_p^{\text{H}_2\text{O}} = 6,88 + 0,66 \cdot 10^{-4} T + 0,270 \cdot 10^{-6} T^2,$$

$$C_p^{\text{O}_2} = 6,26 + 27,46 \cdot 10^{-4} T - 0,77 \cdot 10^{-6} T^2,$$

$$C_p^{\text{H}_2} = 6,89 + 32,83 \cdot 10^{-4} T - 0,343 \cdot 10^{-6} T^2.$$

* Значения α , β и γ вычисляют на основании выражений температурной зависимости теплоемкостей участвующих в данной реакции веществ. При этом в соответствии с принятым нами обозначением K_p при подсчете коэффициентов α , β и γ ($\alpha = \sum \nu a$, $\beta = \frac{1}{2} \sum \nu b$ и $\gamma = \frac{1}{3} \sum \nu c$ и значения a , b и c из уравнения температурной зависимости истинной теплоемкости должны быть взяты со знаком минус (—) для тех веществ, которые реагируют с положительным тепловым эффектом, и наоборот.

Отсюда определяем α , β , γ и q_0 , пользуясь уравнениями (71) — (71в):

$$\alpha = \Sigma \nu a = (2 \cdot 6,88 + 6,26) - 2 \cdot 6,89 = +6,24.$$

$$\beta = \frac{1}{2} \Sigma \nu b = \frac{1}{2} [(2 \cdot 0,66 + 27,46) - 2 \cdot 32,83] \cdot 10^{-4} = -18,44 \cdot 10^{-4},$$

$$\gamma = \frac{1}{3} \Sigma \nu c = \frac{1}{3} [(2 \cdot 0,279 - 0,77) + 2 \cdot 0,343] \cdot 10^{-6} = +0,16 \cdot 10^{-6},$$

$$q_0 = q_{293} - (293\alpha + 293^2\beta + 293^3\gamma),$$

или

$$q_0 = 115700 - (293 \cdot 6,24 - 18,44 \cdot 10^{-4} \cdot 293^2 + 0,16 \cdot 10^{-6} \cdot 293^3) = 11420.$$

Подставляя эти значения коэффициентов в уравнение (102), получим:

$$\lg K_p = -\frac{11420}{4,573} \left(\frac{1500 - 1560}{1500 \cdot 1560} \right) + \frac{6,24}{1,986} \lg \frac{1500}{1560} - \frac{1844 \cdot 10^{-4} (1500 - 1560)}{4,573} - \frac{0,16 \cdot 10^{-6} (1500^2 - 1560^2)}{9,146} + \lg K_p'.$$

Отсюда

$$\lg K_p = -10,4360; \quad K_p' = 3,62 \cdot 10^{-11}$$

Примечание. Приближенное уравнение (101) для подсчета константы равновесия дает значительное расхождение с опытным ее значением. Поэтому в практике технических расчетов ими почти не пользуются.

Из термохимического уравнения образования H_2O из элементов видно (см. табл. 17), что эта реакция протекает с выделением тепла ($2H_2 + O_2 = 2H_2O + q$). Следовательно, согласно принятому нами обозначению констант равновесия и диссоциации, имеем (при $1287^\circ C$):

$$K_{p(\text{дисс.})}^{H_2O} = \frac{1}{K_p^{H_2O}} = \frac{p_{H_2O}^2}{p_{H_2}^2 p_{O_2}}.$$

или

$$K_{p(\text{дисс.})}^{H_2O} = \frac{1}{3,62 \cdot 10^{-11}} = 2,8 \cdot 10^{10}$$

Приближенное уравнение Нернста, являясь полуэмпирическим, дает следующую зависимость $\lg K_p$ от температуры и теплового эффекта реакций.

$$\lg K_p = -\frac{q}{4,573T} + 1,75 \Sigma \lg T + (\Sigma v' i - \Sigma v'' i), \quad (103)$$

где q — тепловой эффект реакции при стандартных условиях (по табличным данным);

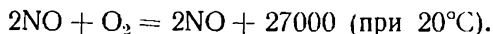
$\Sigma v = \Sigma v' - \Sigma v''$ — разность между числом молей $\Sigma v'$ прямой реакции (исходных веществ) и числом молей $\Sigma v''$ обратной реакции (продуктов реакции);

i — так называемые условные химические константы.

Вывод констант i основан на термодинамических расчетах, которых мы здесь касаться не будем; численные значения i для отдельных газов приведены в табл. 25.

Пример. Подсчитать $\lg K_p$ реакции окисления окиси азота по приближенному уравнению Нернста при $t = 427^\circ \text{C}$ и сравнить результаты с вычисленными по уравнению (34) табл. 24 и с данными по графику рис. 32.

Решение. Реакция окисления NO протекает по уравнению



Условные химические константы веществ, участвующих в реакции (см. табл. 25):

$$i_{\text{NO}} = 3,5; \quad i_{\text{O}_2} = 2,8; \quad i_{\text{NO}_2} = 3,5.$$

Отсюда

$$\Sigma v' = 3; \quad \Sigma v'' = 2; \quad \Sigma v = 1;$$

$$(\Sigma v i)' = 2 \cdot 3,5 + 2,8 = 9,8; \quad (\Sigma v i)'' = 2 \cdot 3,5 = 7;$$

$$\Sigma v i = 9,8 - 7 = 2,8.$$

Подставляя эти значения в уравнения (103), получим:

$$\lg K = -\frac{27000}{4,573 \cdot 700} + 1,75 \lg 700 + 2,8 = -0,652.$$

Изотерма реакции определяет собой значение константы равновесия реакции в зависимости от температуры и изменения свободной энергии (ΔF) реагирующих компонентов:

$$\lg K_p = \frac{\Delta F}{4,573T} = -\frac{A^*}{4,573T}. \quad (104)$$

* В целях упрощения в дальнейшем мы будем всюду $A_{\text{макс.}}$ обозначать через A .

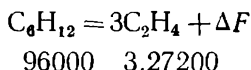
Подставляя в выражение (104) значение ΔF из уравнения (94а), получаем развернутую изобару реакции, представленную уравнением (102а)

$$\lg K_p = - \frac{q_0}{4,573T} + \frac{\alpha \lg T}{1,986} + \frac{\beta T}{4,573} + \frac{\gamma T^2}{9,146} + j. \quad (105)$$

Таким образом, если для той или иной реакции неизвестна температурная зависимость изменения свободной энергии реагирующих компонентов, то вычисление константы равновесия по уравнению изотермы сводится к подсчету K_p по уравнению изобары и изохоры, на чем мы уже останавливались выше.

Пример 1. Подсчитать константу равновесия реакции разложения циклогексана до этилена при 727°C ($T = 1000^\circ \text{K}$) и давлении 1 *атм*, а также равновесный состав газа при этой температуре.

Решение. По рис. 28 находим значение ΔF для циклогексана и этилена при 1000°K и определяем изменение свободной энергии крекинга циклогексана:



$$\Delta F = 3.27200 - 96000 = -14400 \text{ кал/г-моль.}$$

Отсюда константа равновесия этой реакции при 727°C будет равна:

$$\lg K_p = - \frac{14400}{4,573 \cdot 1000} = -3,1488,$$

или

$$K_p = \frac{p_{\text{C}_2\text{H}_4}^3}{p_{\text{C}_6\text{H}_{12}}} = 7,1 \cdot 10^{-4}.$$

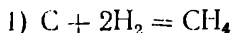
Обозначим парциальное давление этилена в равновесной системе через x *атм*. Тогда парциальное давление циклогексана в нем составит $(1 - x)$ *атм*. Отсюда получим:

$$\frac{p_{\text{C}_2\text{H}_4}^3}{p} = \frac{x^3}{1 - x} = 7,1 \cdot 10^{-4}, \text{ откуда } x = 0,089.$$

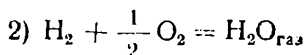
Следовательно, в равновесной смеси количество этилена составляет 8,9% и циклогексана 91,1%.

* Не следует забывать, что в числителе должны стоять значения парциальных давлений или концентраций тех компонентов химической реакции, которые взаимодействуют с выделением тепла, в данном случае $3\text{C}_2\text{H}_4 = \text{C}_6\text{H}_{12} + q$.

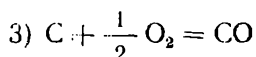
Пример 2. Изменение свободной энергии метана, водяных паров и окиси углерода в зависимости от температуры можно представить в виде следующих уравнений:



$$\Delta F_{\text{CH}_4} = -14343 + 11,10T \ln T - 0,0081T^2 + \\ + 60 \cdot 10^{-6} T^3 - 51,591T$$

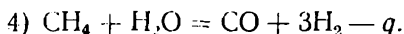


$$\Delta F_{\text{H}_2\text{O}} = -57410 + 0,94T \ln T + 0,00165T^2 - \\ - 0,37 \cdot 10^{-6} T^3 + 3,92T$$



$$\Delta F_{\text{CO}} = -26600 - 2,15T \ln T + 0,00215T^2 - \\ - 0,20 \cdot 10^{-6} T^3 - 8,20T.$$

Найти температурную зависимость изменения свободной энергии и константы равновесия следующей реакции:



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

Решение. В соответствии с законом Г. И. Гесса изменение свободной энергии четвертой реакции должно равняться разности изменения свободных энергий: окиси углерода, с одной стороны, метана и водяных паров — с другой, т. е.

$$\Delta F_4 = \Delta F_{\text{CO}} - (\Delta F_{\text{CH}_4} + \Delta F_{\text{H}_2\text{O}}).$$

Отсюда находим изменение свободной энергии реакции конверсии метана ΔF_4 :

$$\Delta F_4 = -26600 - 2,15T \ln T + 0,00215T^2 - 0,20 \cdot 10^{-6} T^3 - \\ - 8,20T + 14343 + 11,10T \ln T + 0,0081T^2 - 0,60 \cdot 10^{-6} T^3 + \\ + 51,591T - 57410 - 0,94T \ln T - 0,00165T^2 + \\ + 0,37 \cdot 10^{-6} T^3 - 3,92T,$$

или

$$\Delta F_4 = 45153 - 14,19T \ln T - 0,0086T^2 - 0,43 \cdot 10^{-6} T^3 + 39,471T.$$

Изотерма реакции конверсии метана (исходя из значения ΔF_4) определится по уравнению (104) *:

$$\lg K_p = - \frac{\Delta F_4}{4,573T} = \lg \frac{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2}^3}{P_{\text{CH}_4} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}},$$

или

$$\lg K_p = - \frac{45153}{4,573T} + \frac{14,19 \cdot T + 2,303 \lg T}{4,573T} - \frac{0,0086T^2}{4,573T} + \frac{0,43 \cdot 10^{-6} T^3}{4,573T} - \frac{39,471T}{4,573T}.$$

Окончательно получаем:

$$\lg K_p = - \frac{9874}{T} + 7,14 \lg T - 0,00188T + 0,094 \cdot 10^{-6} T^2 - 8,64.$$

Определим значение K_p этой реакции при 1000°K (727°C):

$$\lg K_p = - 9,874 + 7,14 \cdot 3 - 1,88 + 0,094 - 8,64 = 1,120,$$

или

$$K_p = \frac{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}^3}{P_{\text{CH}_4} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}} = 13,18.$$

Энтропийный метод подсчета константы равновесия

Заменяя в уравнении изотермы реакции (104) значения изменения свободной энергии или работы выражением их через изменение энтропии ($\Delta F = \Delta I - T\Delta S$) или ($A = q - T\Delta S$), получим одно из уравнений энтропийного метода:

$$\lg K_p = \frac{\Delta F}{4,573T} = \frac{\Delta I - T\Delta S}{4,573T} \quad (106)$$

или

$$\lg K_p = - \frac{A}{4,573T} = - \frac{q}{4,573T} + \frac{\Delta S}{4,573}. \quad (106a)$$

Для стандартных условий ($T = 298^\circ \text{K}$, $P = 1 \text{ атм}$) это уравнение примет следующий вид:

$$\lg K_p = 7,33 \cdot 10^{-4} \Delta F,$$

или

$$\lg K_p = 7,33 \cdot 10^{-4} \cdot \Delta I^\circ - 0,22\Delta S^\circ. \quad (107)$$

* Значение ΔF берем с обратным знаком, так как реакция конверсии метана эндотермическая.

Однако при более точных подсчетах необходимо в уравнение (106а) для q и ΔS внести поправку на их температурную зависимость. При этом, выражая q и ΔS через теплоемкости в их функциональной зависимости от температуры, получим следующие интегральные уравнения максимальной работы реакции:

$$-A = -q + T \Delta S + \int_{T_1}^{T_2} dT \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Sigma C_p dT}{T}; \quad (108)$$

или

$$-A = -q + T \Delta S + \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Sigma C_p dT}{T} - \int_{T_1}^{T_2} \Sigma C_p dT. \quad (108a)$$

Интегрируя это выражение от температуры стандартных условий (25°C) до заданной температуры T и заменяя истинную молекулярную теплоемкость средней (в пределах $298^\circ \text{K} - T^\circ \text{K}$), из уравнения (108а) получаем:

$$-A = -q^0 + T \Delta S - \Sigma \bar{C}_p T \left(\ln \frac{T}{298} + \frac{298}{T} - 1 \right). \quad (108b)$$

Отсюда уравнение константы равновесия примет следующий вид:

$$\lg K_p = -\frac{q^0}{4,573T} + \frac{\Delta S^0}{4,573} - \frac{\Sigma \bar{C}_p}{4,573} \left(\ln \frac{T}{298} + \frac{298}{T} - 1 \right), \quad (109)$$

или

$$\lg K_p = \frac{\Delta F^0}{4,573T} - \frac{\Delta S^0}{4,573} + \frac{\Sigma \bar{C}_p}{4,573} \left(\ln \frac{T}{298} + \frac{298}{T} - 1 \right), \quad (109a)$$

или

$$\lg K_p = \frac{\Delta F}{4,573} + \frac{\Sigma \bar{C}_p}{4,573} \left(\ln \frac{T}{298} + \frac{298}{T} - 1 \right), \quad (109b)$$

где q_0 — теплота реакции при стандартных термодинамических условиях (25°C и 1 атм);

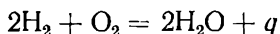
ΔS^0 — изменение энтропии системы при тех же условиях;

$\Sigma \bar{C}_p$ — алгебраическая сумма средней молекулярной теплоемкости $\bar{C}_p$ (в пределах температур $25^\circ \text{C} - T^\circ \text{K}$) веществ, участвующих в реакции (в форме их температурной зависимости).

Примечание. Следует при этом иметь в виду, что согласно принятому нами обозначению K_p сумма теплоемкостей ΣC_p в уравнениях (109) — (109б) должна быть взята со знаком плюс (+) для той части рассматриваемой равновесной химической реакции, которая дает положительный тепловой эффект, и со знаком минус для части, которая протекает с отрицательным тепловым эффектом.

Величина $\ln \frac{T}{298} + \frac{298}{T} - 1 = f$ зависит от температуры, и ее значение обычно берется из таблиц (см. табл. 26).

Пример 1. Подсчитать константу равновесия реакции



при температуре 727° С (1000° К), пользуясь приближенными и более точными энтропийными уравнениями для K_p . Теплота образования для 2 молей H_2O равна 115 700 (см. табл. 17).

Решение. а) Приближенный подсчет по энтропийному методу. По табл. 26 находим стандартное изменение энтропии и теплосодержания данной системы:

$$\Delta S = 2S_{\text{H}_2}^\circ + S_{\text{O}_2}^\circ - 2S_{\text{H}_2\text{O}}^\circ \text{ газ.},$$

или

$$\Delta S = (2 \cdot 31,23 + 49,02) - 2 \cdot 45,1 = 21,28 \text{ кал.}$$

Отсюда по уравнению (106а) имеем:

$$\lg K_p = -\frac{115700}{4,573 \cdot 1000} + \frac{21,28}{4,573} = -20,647.$$

б) Уточненный подсчет K_p по уравнению (109). Для подсчета значения K_p по этому уравнению необходимо предварительно вычислить разность средних теплоемкостей ΣC_p реагирующих веществ от 0 до 1000° К и величину

$$-\frac{f}{4,573} = -\frac{1}{4,573} \left(\lg \frac{T}{298} + \frac{298}{T} - 1 \right).$$

По табл. 10 находим средние значения теплоемкости при 727° С:

$$\bar{C}_p^{\text{H}_2\text{O}} = 7,05; \quad \bar{C}_p^{\text{O}_2} = 7,66; \quad -\bar{C}_p^{\text{H}_2\text{O}} = 8,83;$$

$$\Sigma \bar{C}_p = 2\bar{C}_{\text{H}_2} + \bar{C}_{\text{O}_2} - 2\bar{C}_{\text{H}_2\text{O}},$$

или

$$\Sigma C_p = 2 \cdot 7,05 + 7,66 - 2 \cdot 8,83 = 4,10.$$

Величина $\frac{f}{4,573}$ при 1000° К равна 0,1110 (см. табл. 26).

Подставляя эти значения в уравнение (109), получим:

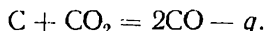
$$\lg K_p = -\frac{q_{298}}{4,573T} + \frac{\Delta S^\circ}{4,573} + \frac{\bar{C}_p}{4,573} \left(\ln \frac{T}{298} + \frac{298}{T} - 1 \right).$$

или

$$\lg K_p = -20,647 + 4,10 \cdot 0,1110 = -20,19.$$

Опытное значение K_p для этой реакции при 1000°K равно --- 20,11. Следовательно, разница между вычисленными и опытными значениями $\lg K_p$ составляет в случае приближенного подсчета 2,7%, при более точном подсчете около 0,4%.

Пример 2. Подсчитать константу равновесия при 1227°C ($T = 1500^\circ\text{K}$) реакции, протекающей в воздушном генераторе



Решение. С помощью стандартных таблиц (см. табл. 22) определяем изменение свободной энергии этой реакции:

$$\Delta F^\circ_{\text{C}} = 0; \quad \Delta F^\circ_{\text{CO}_2} = -94242; \quad \Delta F^\circ_{\text{CO}} = -32778,$$

откуда

$$\Delta F^\circ = -2 \cdot 32778 + 94242 = +26686 \text{ ккал/кг-моль}.$$

По табл. 26 находим значение $\frac{f}{4,573}$. При 1500°K величина этой функции равна 0,1780.

Средние молекулярные теплоемкости отдельных компонентов реакции при 1227°C (см. табл. 10 и 13) равны:

C	$0,1902 + 22,63 \cdot 10^{-3} \cdot 1227 - 0,5 \cdot 10^{-6} 1227^2$	
		$= 6,43 \text{ ккал/кг-моль}$
CO ₂	12,16	»
CO	7,68	»

Отсюда

$$\Sigma \bar{C}_p = 2 \cdot 7,68 - (12,16 + 6,43) = -3,23.$$

Подставляя полученные значения изменения ΔF° , $\frac{f}{4,573}$ и в уравнение (1096), получим:

$$\lg K_p = \frac{26686}{4,573 \cdot 1500} - 3,23 \cdot 0,1780 = 3,315.$$

Опытное значение $\lg K_p$ этой реакции при 1500°K равно 3,197, что дает расхождение с вычисленным $\sim 3\%$.

ПРИМЕРЫ РАСЧЕТОВ

Пример 1. При нормальном давлении и 630°C плотность паров, полученных при диссоциации SO_3 , равна $\rho = 0,000928 \text{ г/см}^3$.

Найти: а) степень диссоциации SO_3 на SO_2 и O_2 ; б) константу равновесия K_p реакции $2\text{SO}_3 \rightleftharpoons 2\text{SO}_2 + \text{O}_2$ при указанной температуре.

Решение. Обозначим: α — степень диссоциации SO_3 ; G — вес SO_3 до его диссоциации; V — объем в см^3 , занимаемый газами после диссоциации SO_3 . Отсюда имеем (мол. вес SO_3 равен 80,0):

$$\frac{G}{80,0} \text{ --- число молей } \text{SO}_3 \text{ до диссоциации;}$$

$$\frac{G\alpha}{80,0} \text{ --- число молей } \text{SO}_2, \text{ полученных в результате диссоциации } \text{SO}_3;$$

$$\frac{G}{80,0} \cdot \frac{\alpha}{2} \text{ --- число молей } \text{O}_2 \text{ после диссоциации;}$$

$$\frac{G(1-\alpha)}{80,0} \text{ --- число молей } \text{SO}_3, \text{ оставшихся после диссоциации.}$$

Таким образом, общее число молей газа в объеме V после диссоциации SO_3 составит:

$$n = \frac{G}{80,0} \left[\alpha + \frac{\alpha}{2} + (1 - \alpha) \right] = \frac{G}{80,0} \left(1 + \frac{\alpha}{2} \right) \text{ г-моль.}$$

Кроме того, по условию задачи имеем:

$$\rho = \frac{G}{V} = 0,000928 \text{ г/см}^3.$$

Объем, занимаемый n г-моль газа, полученными после диссоциации SO_3 , определяется по уравнению Менделеева — Клапейрона

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{G}{80,0} \left(1 + \frac{\alpha}{2} \right) \frac{RT}{P},$$

откуда

$$\frac{G}{V} = \frac{80,0P}{\left(1 + \frac{\alpha}{2} \right) T}.$$

Подставляя сюда значения $\frac{G}{V}$, R^* , T и P , получим:

$$0,000928 = \frac{80,0 \cdot 1}{\left(1 + \frac{\alpha}{2} \right) \cdot 82,1 \cdot 903}.$$

Отсюда находим значение α :

$$\alpha = 2 \left(\frac{80,0 \cdot 1}{0,000928 \cdot 82,1 \cdot 903} - 1 \right) = 0,330.$$

Подсчитаем константу равновесия K_p при диссоциации SO_3 . Общее количество газа, полученного в результате диссоциации

* $R = 0,0821 \text{ л-ат/моль} \cdot \text{град}$, или $92,1 \text{ см}^3\text{-ат/моль}$.

SO₃ равно $\left(1 + \frac{\alpha}{2}\right)$ г-моль (см. выше). Из них

SO₃ . (1 - α) г-моль

SO₂ . α »

O₂ $\frac{\alpha}{2}$ »

Итого . $\left(1 + \frac{\alpha}{2}\right)$ г-моль

Общее давление смеси газов $P = 1$ ата. Следовательно, парциальные давления отдельных составных частей газа равны:

$$P_{\text{SO}_3} = P \frac{1 - \alpha}{1 + \frac{\alpha}{2}} = P \frac{2 - 2\alpha}{2 + \alpha} \text{ ата};$$

$$P_{\text{SO}_2} = P \frac{\alpha}{1 + \frac{\alpha}{2}} = P \frac{2\alpha}{2 + \alpha} \text{ ата};$$

$$P_{\text{O}_2} = P \frac{\frac{\alpha}{2}}{1 + \frac{\alpha}{2}} = P \frac{\alpha}{2 + \alpha} \text{ ата}.$$

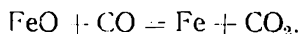
Отсюда K_p составит:

$$K_p = \frac{P_{\text{SO}_2}^2 \cdot P_{\text{O}_2}}{P_{\text{SO}_3}^2} = \frac{\left(P \frac{2\alpha}{2 + \alpha}\right)^2 \left(P \frac{\alpha}{2 + \alpha}\right)}{\left(P \frac{2 - 2\alpha}{2 + \alpha}\right)^2} = \frac{P \alpha^3}{2(1 - \alpha)^2 \left(1 + \frac{\alpha}{2}\right)}.$$

Подставляя сюда значения: $\alpha = 0,33$ и $P = 1$ ата, получим:

$$K_p = \frac{1 \cdot 0,33^3}{2 \cdot 0,67^2 \cdot 1,165} = 0,0344.$$

Пример 2. Газовую смесь состава (по объему): 20% CO и 80% N₂, пропускают при $t = 1000^\circ\text{C}$ и $P = 1$ ата над закисью железа, которая при этом восстанавливается до металлического железа:



Подсчитать количество получающегося железа на 1000 м³ газа (приведенного к нормальным условиям) и состав равновесной газовой смеси, если реакция восстановления FeO в Fe достигает равновесного состояния и при данных условиях константа равновесия равна $K_c = 0,403$.

Решение. Расчет ведем на 1 г-моль поступающей смеси. Обозначив степень окисления CO в CO₂ через x , получим состав газовой смеси:

до равновесия		в состоянии равновесия	
CO	. . . 0,2 кг-моль	CO ₂	. 0,2 x кг-моль
N ₂	. 0,8 »	CO	. 0,2 (1 - x) »

Константа равновесия указанной реакции равна:

$$K_c = \frac{[CO_2]}{[CO]},$$

Подставляя сюда значение K_c и значения равновесных концентраций CO₂ и CO, получим:

$$0,403 = \frac{0,2x}{0,2(1-x)},$$

откуда

$$x = 0,287.$$

Таким образом, в результате взаимодействия CO на закись железа при 1000°С образовалось:

$$\begin{aligned} \text{CO}_2 & \quad . \quad . \quad 0,287 \cdot 0,2 = 0,0575 \text{ кг-моль,} \\ \text{Fe} & \quad . 0,0575 \text{ кг-атом} = 0,0575 \cdot 55,9 = 3,2 \text{ кг.} \end{aligned}$$

Объем 1 кг-моль газа при 1000°С равен:

$$V = \frac{22,4 \cdot 1273}{273} = 104,5 \text{ м}^3.$$

Следовательно, на 1000 м³ (приведенных к нормальным условиям) CO + N₂ указанного выше состава образуется железа

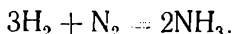
$$3,2 \cdot \frac{1000}{104,5} = 30,6 \text{ кг.}$$

Состав газа, отходящего из зоны реакции

CO ₂		0,0575 кг-моль, или 5,75%
CO	. (0,2 - 0,0575) = 0,1425	» » 14,25%
N ₂	 0,8	» » 80,0%
Итого		1 кг-моль 100%

Пример 3. При каких соотношениях азот и водород дадут максимальный выход аммиака?

Решение. Уравнение реакции



Обозначим молекулярную концентрацию отдельных компонентов в единице объема газовой смеси при равновесии:

H_2	x моль
N_2 . .	y »
NH_3	z »
Всего $x + y + z = 1$	

Константа равновесия указанной реакции

$$K_c = \frac{[\text{H}_2]^3 \cdot [\text{N}_2]}{[\text{NH}_3]^2},$$

откуда

$$[\text{NH}_3]^2 = \frac{x^3 y}{K_c} = z^2.$$

Обозначив отношение концентрации водорода к концентрации азота через φ , получим:

$$\frac{x}{y} = \varphi; \quad x = \varphi y;$$

кроме того,

$$y = 1 - x - z = 1 - \varphi y - z.$$

Отсюда

$$y = \frac{1 - z}{1 + \varphi}; \quad x = \varphi y = \frac{\varphi(1 - z)}{1 + \varphi}.$$

Подставляя эти выражения в уравнение константы равновесия, получим:

$$K_c z^2 = \frac{\varphi^3 (1 - z)^3}{(1 + \varphi)^3} \cdot \frac{(1 - z)}{1 + \varphi} = \frac{\varphi^3 (1 - z)^4}{(1 + \varphi)^4}.$$

Отсюда

$$\frac{K_c z^2}{(1 - z)^4} = \frac{\varphi^3}{(1 + \varphi)^4}.$$

Находим первую производную $\frac{dz}{d\varphi}$ этого выражения, т. е. выход аммиака в зависимости от соотношения водорода и азота в газовой смеси. Для этого дифференцируем правую и левую части полученного уравнения:

$$K_c \frac{d[z^2/(1 - z)^4]}{d\varphi} = \frac{d[\varphi^3/(1 + \varphi)^4]}{d\varphi},$$

$$K_c \left[2z(1-z)^{-4} \frac{dz}{d\varphi} + 4z^2(1-z)^{-5} \frac{dz}{d\varphi} \right] - \\ - [3\varphi^2(1+\varphi)^{-4} - 4\varphi^3(1+\varphi)^{-5}] = 0.$$

Отсюда

$$\frac{dz}{d\varphi} = \frac{3\varphi^2(1+\varphi)^{-4} - 4\varphi^3(1+\varphi)^{-5}}{K_c [2z(1-z)^{-4} + 4z^2(1-z)^{-5}]}$$

Для нахождения максимума функции z по φ , т. е. максимального выхода NH_3 от соотношения $\text{H}_2 : \text{N}_2$, которые мы обозначили через φ , необходимо первую производную $Z = f(\varphi)$ приравнять нулю:

$$\frac{dz}{d\varphi} = \frac{3\varphi^2(1+\varphi)^{-4} - 4\varphi^3(1+\varphi)^{-5}}{K_c [2z(1-z)^{-4} + 4z^2(1-z)^{-5}]} = 0.$$

Отсюда

$$3\varphi^2 \left[(1+\varphi)^{-4} - \frac{4}{3} \varphi (1+\varphi)^{-5} \right] = 0,$$

или

$$(1+\varphi)^{-4} - \frac{4}{3} \varphi (1+\varphi)^{-5} = 0.$$

Преобразовывая это уравнение и решая его относительно φ , получим:

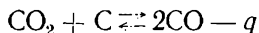
$$(1+\varphi)^{-5} \left[(1+\varphi) - \frac{4}{3} \varphi \right] = 0, \quad \text{или} \quad 1+\varphi - \frac{4}{3} \varphi = 0,$$

откуда

$$\varphi = \frac{\text{H}_2}{\text{N}_2} = 3.$$

Следовательно, для максимального выхода аммиака необходима стехиометрическая смесь исходных компонентов.

Пример 4. При 1000°C и общем давлении 30 атa в равновесной смеси при взаимодействии углекислого газа с углеродом



содержится 17% CO_2 . Определить, сколько CO_2 будет содержать равновесная смесь при давлении 20 атa .

Решение. Определим константу равновесия указанной смеси при 30 атa , считая, что в равновесной смеси содержится 17% CO_2 и 83% CO :

$$K_p = \frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2}} = \frac{(30 \cdot 0,83)^2}{30 \cdot 0,17} = 121,5.$$

Обозначив парциальное давление CO_2 в равновесной смеси через x , по предыдущему имеем (для 20 *ата*):

$$K_p = 121,5 = \frac{(20 - x)^2}{x}.$$

Решая это уравнение относительно x , получим:

$$x^2 - 40x + 400 = 121,5x.$$

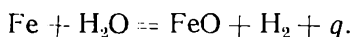
Отсюда

$$x = P_{\text{CO}_2} = 2,55 \text{ ата},$$

что составит

$$\frac{2 \cdot 55 \cdot 100}{20 \cdot 0} = 12,75 \% \text{ CO}_2.$$

Пример 5. Водяной пар находится в равновесии с раскаленным железом при температурах 1025 и 900° С; давление газа над железом равно 1 *ата*. Анализ газа показал, что в первом случае в нем содержится 43,8% H_2O и 56,2% H_2 , во втором случае — 40,8% H_2O и 59,2% H_2 . Определить теплоту реакции железа с водяным паром, если принять, что реакция протекает по следующей схеме:



Решение. Для решения поставленной задачи воспользуемся уравнением (101а)

$$\lg \frac{K_p}{K'_p} = \frac{q(T - T_1)}{4,573TT_1}.$$

Отсюда

$$q = 4,573 \left(\frac{TT_1}{T - T_1} \right) \lg \frac{K_p}{K'_p}.$$

K'_p — константа равновесия указанной реакции при 900° С, которая на основании парциальных давлений H_2 и H_2O в газовой смеси равна

$$K'_p = \frac{P'_{\text{H}_2\text{O}}}{P'_{\text{H}_2}} = \frac{0,498}{0,592};$$

K_p — константа равновесия реакции при 1025° С, которая также может быть вычислена по данным анализа газов после реакции:

$$K_p = \frac{P''_{\text{H}_2\text{O}}}{P''_{\text{H}_2}} = \frac{0,438}{0,562};$$

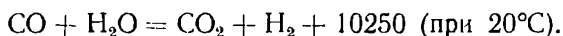
$$T_1 = 900 + 273 = 1173^\circ \text{K}; \quad T_2 = 1025 + 273 = 1298^\circ \text{K}.$$

Подставляя полученные значения в уравнение для q , получим:

$$q = 4,573 \frac{1173 \cdot 1298}{1298 - 1173} \lg \left(\frac{0,438}{0,592} \cdot \frac{0,592}{0,408} \right) = 2980 \text{ кал/моль.}$$

Пример 6. Вывести уравнение константы равновесия конверсии окиси углерода ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$), если опытное значение $\lg K_p$ этой реакции при 427°C равно $\sim -1,0$. При подсчетах использовать более точные выражения температурной зависимости теплоемкости веществ, участвующих в реакции (см. табл. 6).

Решение.



Истинные молекулярные теплоемкости (см. табл. 6):

$$C_p^{\text{CO}} = 6,25 + 0,002091T - 0,459 \cdot 10^{-6} T^2,$$

$$C_p^{\text{H}_2} = 6,88 + 0,000066T + 0,279 \cdot 10^{-6} T^2,$$

$$C_p^{\text{CO}_2} = 7,70 + 0,00530T - 0,830 \cdot 10^{-6} T^2,$$

$$C_p^{\text{H}_2\text{O}} = 6,89 + 0,003283T - 0,343 \cdot 10^{-6} T^2.$$

Подсчитываем значения α , β , γ и q_0 :

$$\alpha = (6,25 + 6,89) - (7,70 + 6,88) = -1,44,$$

$$\beta = \frac{1}{2} [(0,002091 + 0,003283) - (0,000066 + 0,00530)] = 4 \cdot 10^{-6},$$

$$\gamma = \frac{1}{3} [(-0,459 - 0,343) - (0,279 - 0,830)] \cdot 10^{-6} =$$

$$= -0,084 \cdot 10^{-6},$$

$$q_0 = 10250 - (\alpha T + \beta T^2 + \gamma T^3)$$

или

$$q_0 = 10250 + 1,44 \cdot 293 - 4 \cdot 10^{-6} \cdot 293^2 + 0,084 \cdot 10^{-6} \cdot 293^3 = 10120.$$

Подставляя найденные значения α , β , γ и q_0 в уравнение (102а), получим выражение температурной зависимости $\lg K_p$

$$\lg K_p = -\frac{10120}{4,573T} - \frac{1,44 \lg T}{1,986} + \frac{4 \cdot 10^{-6} T}{4,573} - \frac{0,084 \cdot 10^{-6} T^2}{9,146} + C.$$

Согласно условию опытное значение $\lg K_p$ при $T = 700^\circ\text{K}$ равно $-1,0$. Следовательно, подставляя в выведенное уравне-

ние температуру, равную 700° K, и соответственно этому $\lg K_p = -1,0$, получим:

$$\lg K_p = -1,0 = -\frac{19120}{4,573 \cdot 700} - \frac{1,44 \lg 700}{1,986} + \frac{4 \cdot 10^{-6} \cdot 700}{4,573} - \frac{0,084 \cdot 10^{-6} \cdot 700^2}{9,146} + C.$$

Отсюда

$$C = 4,4.$$

Таким образом, уравнение константы равновесия будет иметь следующий вид:

$$\lg K_p = -\frac{2336}{T} - 0,726 \lg T + 0,874 \cdot 10^{-6} T - 0,00918 \cdot 10^{-6} T^2 + 4,4.$$

Подсчитаем значение $\lg K_p$ этой реакции при $t = 600^\circ \text{C}$ ($T = 872^\circ \text{K}$):

а) по выведенной нами формуле

$$\lg K_p = -\frac{2336}{873} - 0,726 \lg 873 + 0,874 \cdot 10^{-6} \cdot 873 - 0,00918 \cdot 10^{-6} \cdot 873^2 + 4,4 = -0,411;$$

б) по уравнению (15а) табл. 24

$$\lg K_p = -\frac{2203,3}{873} - 5,1588 \cdot 10^{-5} \cdot 873 - 2,5426 \cdot 10^{-7} \cdot 873 + 7,461 \cdot 10^{-11} \cdot 873^3 + 2,3 = -0,413;$$

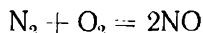
в) по уравнению (15б) табл. 24

$$\lg K_p = -\frac{2059}{873} + 1,5904 \lg 873 - 1,817 \cdot 10^{-3} \cdot 873 + 5,65 \cdot 10^{-7} \cdot 873^2 - 8,24 \cdot 10^{-11} \cdot 873^3 - 1,5313 = -0,423.$$

Значение K_p , найденное опытом при 600° C, равно—0,423.

Пример 7. Подсчитать выход NO при синтезе его из воздуха при температуре 2400° C, если константа равновесия при этом равна 0,0035, а равновесие достигает 80%.

Решение. Воздух состоит из 21% O₂ и 79% N₂. Согласно реакции



из 1 объема O₂ образуются 2 объема NO. Следовательно, если в равновесной смеси $x\%$ NO, то на образование их пошло $\frac{x}{2}$ л

O₂ и $\frac{x}{2}$ л N₂. До реакции каждые 100 л воздуха содержали

79 л N₂ и 21 л O₂. Так как реакция идет без изменения объема, то в равновесной смеси содержится

$$21 - \frac{x}{2} \% \text{ O}_2 \text{ и } 79 - \frac{x}{2} \% \text{ N}_2.$$

Таким образом, равновесный состав смеси будет

$$x \% \text{ NO}, \quad 21 - \frac{x}{2} \% \text{ O}_2 \text{ и } 79 - \frac{x}{2} \% \text{ N}_2.$$

Если общее давление равновесной смеси равно P ата, то парциальные давления:

$$P_{\text{NO}} = \frac{xP}{100} \text{ ата};$$

$$P_{\text{O}_2} = \frac{\left(21 - \frac{x}{2}\right)P}{100} = \frac{(42 - x)P}{200} \text{ ата};$$

$$P_{\text{N}_2} = \frac{\left(79 - \frac{x}{2}\right)P}{100} = \frac{(158 - x)P}{200} \text{ ата}.$$

Константа равновесия

$$K = \frac{P_{\text{NO}}^2}{P_{\text{N}_2} \cdot P_{\text{O}_2}} = 0,0035.$$

Подставляя сюда найденные парциальные давления NO, N₂ и O₂, получим:

$$\frac{(x \cdot P)^2}{(158 - x)P} \cdot \frac{200 \cdot 200}{(42 - x)P \cdot 100^2} = 0,0035.$$

После преобразования это уравнение примет вид:

$$x^2 + 0,1752x - 5,81 = 0.$$

Решая его, получим:

$$x = 2,34 \% \text{ NO}.$$

Следовательно, при достижении равновесия на 80% выход NO будет равен:

$$x = 2,34 \cdot 0,8 = 1,87 \%.$$

Пример 8. Вывести уравнение для подсчета выхода аммиака при синтезе его из элементов. Подсчитать также суточную производительность колонны синтеза, если в нее подается 1000 м³/час азото-водородной смеси (приведенных к 0° С и 760 мм

рт. ст.) и если синтез идет при температуре 477°C и 1000 атa ; достигаемое равновесие составляет 60%.

Решение. Определим константу равновесия синтеза аммиака при $t = 477^\circ \text{C}$ ($T = 750^\circ \text{K}$) по уравнению (33) табл. 24:

$$\lg K_p = -\frac{2074,8}{750} + 2,4943 \lg 750 + 2,6833 \cdot 10^{-3} \cdot 750 - \\ - 1,8564 \cdot 10^{-7} \cdot 750^2 = 4,473,$$

откуда

$$K_p = 69,44.$$

Подсчитаем содержание аммиака в равновесной смеси. Обозначим количество NH_3 в 100 л последней через x . Тогда на долю $3\text{H}_2 + \text{N}_2$ останется $(100 - x)$ л, из которых 3 объема приходится на H_2 и 1 объем на N_2 . Таким образом, равновесная смесь состоит из

$$\frac{3}{4}(100 - x) \% \text{H}_2, \quad \frac{1}{4}(100 - x) \% \text{N}_2 \text{ и } x \% \text{NH}_3.$$

Если общее давление равновесной смеси равно $P \text{ атa}$, то парциальное давление компонентов ее определится:

$$P_{\text{H}_2} = \frac{3(100 - x)P}{4 \cdot 100} \text{ атa},$$

$$P_{\text{N}_2} = \frac{(100 - x)P}{4 \cdot 100} \text{ атa},$$

$$P_{\text{NH}_3} = \frac{Px}{100} \text{ атa}.$$

Отсюда константа равновесия синтеза равна:

$$K_p = \frac{\sqrt{P_{\text{H}_2}^3 P_{\text{N}_2}}}{P_{\text{NH}_3}} = \frac{100 \sqrt{[3/4 P (100 - x)^3] \cdot [1/4 P (100 - x)]}}{Px \sqrt{100^3 \cdot 100}}$$

Решая это уравнение, получим:

$$\frac{K_p}{P} = \frac{3,248 \cdot 10^{-3} (100 - x)^2}{x}.$$

Таким образом, получилось общее уравнение для подсчета максимального выхода* аммиака в зависимости от давления. Сделаем подсчет выхода NH_3 для наших условий, т. е. когда $P = 1000 \text{ атa}$ и $K_p = 69,44$ (при $t = 477^\circ \text{C}$). Подставляем эти зна-

* Т. е. выход в момент равновесия.

чения в выведенное уравнение

$$\frac{69,44}{1000} = \frac{3,248 \cdot 10^{-3} (100 - x)^2}{x}$$

Решая его, получим:

$$x = 63,2\% \text{ NH}_3,$$

или, считая, что реакция достигает равновесия на 60%, получим фактический выход NH_3

$$x^1 = 63,2 \cdot 0,6 = 37,9\% \text{ NH}_3.$$

Подсчитаем производительность колонны. В каждых 100 м^3 смеси по выходе их из колонны содержится 37,9 м^3 , или (для 0°C и 760 мм рт. ст.) $\frac{37,9}{22,4} = 1,695 \text{ кг-моль}$, или $1,695 \cdot 17 = 28,83 \text{ кг NH}_3$.

Из реакции синтеза видно, что на 1 объем NH_3 требуется 2 объема смеси азота с водородом. Следовательно, на 37,9 $\text{м}^3 \text{ NH}_3$ израсходовалось 75,8 м^3 азото-водородной смеси. Если колонна синтеза будет работать только на свежей, поступающей из компрессора, азото-водородной смеси, а непрореагировавшие 62,1% последней в нее вновь не возвращаются, то на каждые 37,9 м^3 (28,83 кг) NH_3 нужно свежей смеси $62,1 + 75,8 = 137,9 \text{ м}^3$. Следовательно, 1000 м^3 смеси в час дадут:

$$\frac{1000 \cdot 37,9}{137,9} = 275,3 \text{ м}^3 \text{ NH}_3,$$

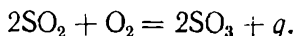
а производительность колонны составит:

$$\frac{275,8 \cdot 24 \cdot 17}{1000 \cdot 22,4} = 5,0 \text{ т/сутки NH}_3.$$

Примечание. Фактически работа колонн синтеза NH_3 протекает таким образом, что непрореагировавшая азото-водородная смесь снова возвращается в колонну, присоединяясь к свежей, подающейся компрессором, смеси. Поэтому фактическая нагрузка колонны будет не 1000 м^3 газа, а значительно больше.

Пример 9. При сжигании колчедана печной газ имеет следующий состав: 9,0% SO_2 , 10% O_2 и 81% N_2 . После пропускания этого газа через контактный аппарат при $t = 527^\circ \text{C}$ и $P = 1,2 \text{ ата}$ концентрация непрореагировавшего SO_2 в конечном газе равно 2,04%. Определить константу равновесия реакции окисления SO_2 в SO_3 при заданной температуре.

Решение. Реакция при окислении SO_2



Константа равновесия

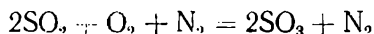
$$K_p = \frac{P_{\text{SO}_2}^2 \cdot P_{\text{O}_2}}{P_{\text{SO}_3}^2}, \text{ или } K_c = \frac{[\text{SO}_2]^2 [\text{O}_2]}{[\text{SO}_3]^2},$$

где P_{SO_2} , P_{O_2} , P_{SO_3} — концентрации газов в равновесном состоянии, выраженные через парциальные давления;

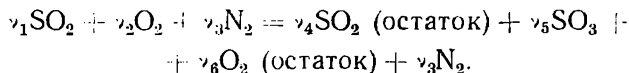
$[\text{SO}_2]$, $[\text{O}_2]$ и $[\text{SO}_3]$ — то же, но выраженные в *моль/л*.

Определим состав равновесной смеси. Из предыдущего мы знаем, что для газов объемные проценты представляют собой то же, что и молярные проценты, или, что то же число молей газа в 100 *моль* смеси. Следовательно, 100 *моль* первоначальной смеси (до контактного аппарата) содержит 9 *моль* SO_2 , 10 *моль* O_2 и 81 *моль* N_2 . В равновесной же смеси, т. е. после контактного аппарата известно только количество молей SO_2 в газе.

Напишем изложенное выше в виде уравнения



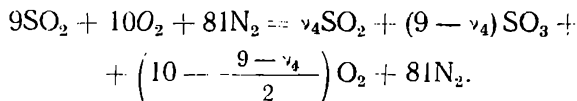
или применительно к нашим условиям:



Подставляя вместо ν их значения из условий задачи, получим:



Согласно реакции окисления сернистого газа 1 *моль* SO_2 дает 1 *моль* SO_3 , а кислорода при этом расходуется $\frac{1}{2}$ *моля*. В конечном газе осталось ν_4 *молей* SO_2 . Следовательно, остальные $9 - \nu_4$ *молей* SO_2 дадут $\nu_5 = 9 - \nu_4$ *молей* SO_3 , а расход кислорода при этом составит $\frac{9 - \nu_4}{2}$ *молей*. Остальные $\nu_6 = 10 - \frac{9 - \nu_4}{2}$ *моль* O_2 останутся в конечном газе. Азот в реакции не участвует, поэтому количество его остается одним и тем же до и после реакции. Окончательно получаем:



Следовательно, число молей газа в конце системы, т. е. после контактного аппарата, составит (на каждые 100 *моль* исходного газа):

$$\nu_4 + (9 - \nu_4) + \left(10 - \frac{9 - \nu_4}{2}\right) + 81 = 95,5 - \frac{\nu_4}{2} \text{ моль},$$

где ν_4 *моль* SO_2 по условию задачи составляют 2,04%.

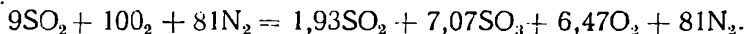
Отсюда

$$100v_4 = 2,04 \left(95,5 - \frac{v_4}{2} \right).$$

Решая это уравнение, получим:

$$v_4 = 1,93 \text{ моль } \text{SO}_2.$$

Таким образом, уравнение реакции будет иметь следующий вид:



Общее число молей в конечном газе составит (на 100 моль первоначальной смеси):

$$1,93 + 7,07 + 6,47 + 81 = 96,47,$$

или в процентах и парциальных давлениях (p):

$$\text{SO}_2 \quad . \quad \frac{1,93 \cdot 100}{96,47} = 2,0\% *, \quad P_{\text{SO}_2} = 0,020 \cdot 1,2 = 0,0240 \text{ ата}$$

$$\text{SO}_3 \quad . \quad \frac{7,07 \cdot 100}{96,47} = 7,3\%, \quad P_{\text{SO}_3} = 0,073 \cdot 1,2 = 0,0876 \quad ,$$

$$\text{O}_2 \quad . \quad \frac{6,47 \cdot 100}{96,47} = 6,7\%, \quad P_{\text{O}_2} = 0,067 \cdot 1,2 = 0,0804 \quad ,$$

$$\text{N}_2 \quad . \quad . \quad \frac{81 \cdot 100}{96,47} = 84,0\%, \quad P_{\text{N}_2} = 0,840 \cdot 1,2 = 1,0080 \quad ,$$

Отсюда определяем константу равновесия K_p и K_c :

$$\text{а) } K_p = \frac{P_{\text{SO}_2}^2 P_{\text{O}_2}}{P_{\text{SO}_3}^2} = \frac{(0,024)^2 \cdot 0,0804}{(0,0876)^2} = 0,00602;$$

$$\text{б) } K_c = \frac{K_p^{**}}{(RT)^{\Sigma v}} = \frac{0,00602}{0,0821 \cdot 800} = 0,92 \cdot 10^{-4}.$$

Проверим значение K_c , исходя из состава смеси в моль/л. При выходе из контактного аппарата на 100 моль исходной смеси получается 96,47 моль газа, из которых 1,93 моль приходится на SO_2 , 7,07 моль на SO_3 , 6,47 моль на O_2 и 81 моль на N_2 . Отсюда состав газа в моль/л определится из следующего. Обозначим через V объем, занимаемый 96,47 молей нашего газа. Из уравнения Менделеева — Клапейрона:

$$V = \frac{nRT}{P},$$

* Точнее 2,04% (см. условие задачи).

** $\Sigma v = 2 + 1 - 2 = 1$.

где $n=96,47$ моль; $R=0,0821$ л-ат/моль·град; $T = 800^\circ \text{K}$; $P = 1,2$ ата.

Подставляя эти значения в указанное уравнение, получим:

$$V = \frac{96,47 \cdot 0,0821 \cdot 800}{1,2} = 5295 \text{ л},$$

т. е. при выходе из контактного аппарата 96,47 г-моль газа занимают объем 5295 л.

Концентрация отдельных компонентов в газовой смеси равна:

$$\frac{1,93}{V} \text{ моль/л SO}_2; \quad \frac{7,07}{V} \text{ моль/л SO}_3; \quad \frac{6,47}{V} \text{ моль/л O}_2.$$

Отсюда

$$K_c = \frac{[\text{SO}_2]^2 [\text{O}_2]}{[\text{SO}_3]^2} = \frac{[1,93]^2}{V^2} \cdot \frac{6,47}{V} \cdot \frac{V}{7,07^2} = \frac{3,724 \cdot 6,47}{50,0V}.$$

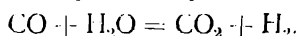
Подставляя сюда значение V , равное 5295 л, получим:

$$K_c = \frac{3,724 \cdot 6,47}{50 \cdot 5295} = 0,92 \cdot 10^{-4}.$$

Таким образом, расчет произведен правильно.

Пример 10. Смешанный газ, идущий на конверсию, имеет следующий состав: 36,0% CO, 35,5% H₂, 5,5% CO₂ и 23,0% N₂. Сколько объемов водяного пара нужно взять на 1 объем этого газа, чтобы в сухом конвертированном газе содержание CO было не выше 2%, если конверсия протекает при 550°C и если принять, что в конверторе реакция достигает равновесного состояния? Принять константу равновесия при этой температуре равной 0,281*.

Решение. Реакция при конверсии



Константа равновесия

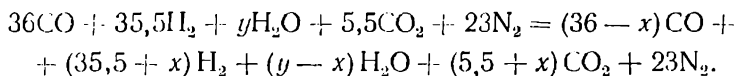
$$K = \frac{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{H}_2}} = \frac{[\text{CO}] [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CO}_2] [\text{H}_2]} = 0,281.$$

Примечание. Так как эта реакция идет без изменения объема, то здесь безразлично, выражать ли концентрации в моль/л, в моль-процентах, в объемных процентах или в парциальных давлениях.

Расчет ведем на 100 моль сухого смешанного газа. Обозначим количество водяных паров, вводимых на 100 моль сухого газа, через y моль, а количество прореагировавшей окиси углерода через x моль. Следовательно, остаток CO после реакции со-

* Ее можно подсчитать по уравнению 15, табл. 24.

ставит $(36-x)$ г-моль. Согласно уравнению реакции получается x моль H_2 и x моль CO_2 ; водяных паров прореагирует также x моль. Напишем это для наглядности в виде химического равенства:



Таким образом, сухой смешанный газ (на 100 г-моль) имеет следующий состав:

	до конверсии		после конверсии	
CO	36	моль	$36-x$	моль
H_2	35,5	»	$35,5+x$	»
H_2O	y	»	$y-x$	»
CO_2	5,5	»	$5,5+x$	»
N_2	23	»	23	»
Итого: влажного газа	$(100+y)$ моль		$100+y$	моль
сухого	100	»	$100+x$	»

Количество CO в конвертированном газе должно составить 2% по отношению к сухому газу, т. е.

$$\frac{36-x}{100+x} = 0,02.$$

Отсюда

$$x = 33,33 \text{ моль.}$$

Составим второе уравнение, исходя из константы равновесия и определим y :

$$K = \frac{[CO] [H_2O]}{[CO_2] [H_2]} = \frac{(36-x)(y-x)}{(5,5+x)(35,5+x)} = 0,281,$$

или, подставляя вместо x найденное значение его, получим:

$$\frac{2,67(y-33,33)}{38,83 \cdot 68,83} = 0,281; \quad y = 3,1 \text{ г-моль.}$$

Следовательно, для данных условий конверсии на 1 объем сухого смешанного газа необходимо брать 3,1 объема водяных паров. При этом процент конверсии составит:

$$\frac{33,33 \cdot 100}{36} = 92,5\%.$$

ЗАДАЧИ

1. Подсчитать изменение термодинамических функций 1 г-моль бензола при переходе его в газообразное состояние при температуре кипения и $P=1$ ата; температуру кипения и теплоту испарения бензола взять из табл. 15.

Ответ. $\Delta J=7350$ кал; $\Delta S=20,8$ кал/град; $\Delta F=0$; $\Delta A_{\text{макс.}}=-704$ кал; $\Delta U=6646$ кал.

2. Вычислить изменение энтропии 1 кг льда при изотермическом переходе его в пар при 105°C ; первоначальная температура льда -30°C .

Ответ. $\Delta S=2,115$ ккал/град.

3. Газ при температуре 127°C подвергается изотермическому расширению с давлением 1,0 до 0,01 ата. Подсчитать изменение термодинамических функций газа в результате этого процесса.

Ответ. $\Delta U=0$; $\Delta S=9,18$ кал/моль·град; $\Delta F=-3670$ кал/моль; $\Delta A=-3670$ кал/моль.

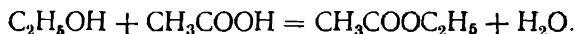
4. Вычислить термодинамическую эффективность (коэффициент полезного действия) водяного пара, начальная температура которого: а) 100°C ; б) 360°C , а температура конденсата 30°C .

Ответ. а) 18,1%; б) 52,2%.

5. Подсчитать энтропию: а) метана и б) водорода при 600°C , если при $t=25^\circ\text{C}$ энтропия метана равна $43,4$ кал/моль·град, а энтропия водорода $31,23$ кал/моль·град, и процесс нагревания их (с 25° до 600°C) протекает при постоянном объеме. При подсчетах пользоваться значениями $C_p^{\text{CH}_4}$ и $C_p^{\text{H}_2}$ из табл. 6; $C_p = C_p - R$.

Ответ. а) $54,1$ кал/моль·град, б) $36,7$ кал/моль·град.

6. По окончании реакции между 1 моль/л этилового спирта и 1 моль/л уксусной кислоты получено 0,667 моль/л уксусноэтилового эфира. Подсчитать константу равновесия реакции

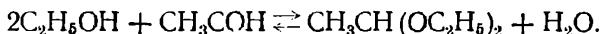


Ответ. 4,0

7. При 1000°C константа диссоциации $K_{\text{дисс.}}$ йода ($\text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{I}$) равна 0,1650. Если 1 г-моль йода поместить в сосуд емкостью 100 мл и нагреть до 1000°C , то сколько при этом останется йода недиссоциированным?

Ответ. 0,937 г-моль.

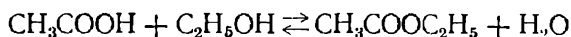
8. Смесь 1 г-моль этилового спирта и 0,091 г-моль ацетальдегида в равновесном состоянии при 25°C занимает объем 63,0 мл. При этом вступило в реакцию 90,72% ацетальдегида:



Подсчитать: а) константу равновесия K_c указанной реакции; б) сколько останется ацетальдегида непрореагировавшим, если раствор разбавить инертным растворителем до 500 мл.

Ответ. а) 0,071; б) 31,6%.

9. Константа равновесия K_c реакции между уксусной кислотой (CH_3COOH) и этиловым спиртом ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)



при 25°C равна 4,0. Сколько получится уксусноэтилового эфира в равновесной смеси, если взять исходных продуктов: а) по 1,0 молю кислоты и спирта; б) 2,0 моля кислоты и 1,0 моля спирта, разбавленных в 1 моле воды.

Ответ. а) 0,667 молей; б) 0,774 моля.

10. (Стехиометрическая смесь ($3\text{H}_2 + \text{N}_2$), заключенная в сосуд емкостью 1 л при 400°C , образует 0.0385 г-моль NH_3 . Вычислить константу равновесия K_c и K_p реакции $3\text{H}_2 + \text{N}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$.

Ответ. $K_c = 5.95 \cdot 10^{-5}$; $K_p = 1.95 \cdot 10^{-8}$.

11. Подсчитать: а) степень превращения азота в аммиак при 427°C и давлении 300 атa; б) состав равновесной смеси газов, если в колонну синтеза поступает стехиометрическая смесь и константа равновесия K_c реакции синтеза при данных условиях равна 0.0136 на 1 моль NH_3 .

Ответ. а) 0.6; б) 14.2% N_2 ; 42.9% H_2 ; 42.9% NH_3 .

12. Приняв константу равновесия реакции окисления сернистого газа в серный ангидрид при температуре 727°C равной 0.00345 на 2 моля SO_3 , вычислить: а) K_p для нее; б) состав равновесного газа.

Ответ. а) 0.283; б) 42.5% SO_2 , 21.2% O_2 и 36.3 SO_3 .

13. Константа равновесия K_p при сгорании CO и CO_2 при температуре 1850°C равна $5.88 \cdot 10^{-5}$ на 1 моль O_2 . Подсчитать равновесный состав газов, полученных при диссоциации CO_2 при указанной температуре.

Ответ. 4.5% CO , 2.3% O_2 и 93.2% CO_2 .

14. Вычислить стандартное (при 25°C) изменение свободной энергии реакции $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2 + \text{CO}_2$, если тепловой эффект ее при 20°C равен 9820 кал, а изменение свободной энергии при 727°C равно +830 кал. Теплоемкости реагирующих компонентов взять из табл. 6.

Ответ. 6432 кал.

15. Пользуясь табличными данными: а) теплотой образования H_2O из элементов (см. табл. 17), б) стандартным значением свободной энергии 1 моля H_2O (см. табл. 23) и в) температурной зависимостью теплоемкостей водорода, кислорода и H_2O (см. табл. 6) вычислить изменение свободной энергии при образовании $\text{H}_2\text{O}_{\text{газ}}$ из элементов при 727°C .

Ответ. 43 800 кал.

16. Подсчитать максимальную работу диссоциации углекислого кальция: а) при температуре 930°C ; б) когда упругость диссоциации его равна 0.24 атa. При расчетах пользоваться графиком рис. 18.

Ответ. а) —630 кал/моль; б) 3020 кал/моль.

17. Баллон емкостью 3.4 л, в котором находится 5.0 г фосгена COCl_2 , нагрет до 400°C . Давление в баллоне при этом установилось 760 мм рт. ст. Подсчитать, насколько диссоциирован фосген ($\text{COCl}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{Cl}_2$) и каковы константы равновесия K_p и K_c для этих условий.

Ответ. Диссоциировано 22% COCl_2 ; $K_p = 0.0495$; $K_c = 0.0009$.

18. Подсчитать: а) насколько будет диссоциирован фосген, если в баллоне емкостью 3.4 л будет помещено его 2.5 г и, кроме того, добавлен 1 г хлора; б) какое при этом будет давление в баллоне, если температура газа в нем 400°C и $K_p = 0.0495$.

Ответ. а) Диссоциировано 9.0% фосгена; б) $P = 0.9$ атa.

19. Подсчитать, какое давление будет иметь газ после диссоциации, если в условиях предыдущего примера вместо хлора в баллон будет прибавлено 1.0 г азота.

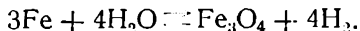
Ответ. 1.8 атa.

20. Насколько будет диссоциирован углекислый газ ($2\text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO} + \text{O}_2$) при температуре 2000°C и $P = 1$ атa, если константа равновесия при этом $K_p = 2.77 \cdot 10^{-6}$?

Ответ. На 1.7%.

21. Сколько образуется водорода из 5 г H_2O при 1985°C и 1 атa, если константа равновесия реакции $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O} + q$ при этих условиях равна $6.936 \cdot 10^{-7}$?

22. Реакция между железом и водяным паром протекает по следующей схеме:



Подсчитать выход водорода, если давление в системе 1,591 *ата*, причем содержание водяных паров в равновесной смеси составляет 40,7%.

Примечание. При решении пользоваться уравнением изохоры.

Ответ. 59,2%.

23. Определить теплоту диссоциации N_2O_4 , если константа равновесия K_c реакции $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$ при 27° С равна 0,0068, а при 111° С 0,816.

Примечание. При решении пользоваться уравнением изохоры.

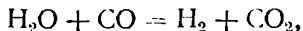
Ответ. 13 000 кал.

24. В сосуд емкостью 1 л помещены 3,6 г PCl_5 и нагреты до 200° С. При этом установилось давление, равное 1 *ата*. Подсчитать, насколько разложится (диссоциирует) пятихлористый фосфор



Ответ. На 48,5%.

25. Каков будет состав равновесной смеси в результате реакции водяного пара с окисью углерода



если константа диссоциации водяного пара ($2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{H}_2 + \text{O}_2 - q$) при данных условиях равна 10^{-17} , а константа диссоциации CO_2 равна $1,17 \cdot 10^{-21}$.

Ответ. 32,2% CO_2 ; 32,2% H_2 ; 17,8% CO ; 17,8% H_2O .

26. Через трубку, наполненную катализатором, пропущена смесь, состоящая из 10% SO_2 и 90% O_2 (по объему) при 723° С и 1 *ата*. Равновесный газ из трубки затем пропущен в раствор BaCl_2 . По истечении 1 часа анализ показал, что из раствора выпало в осадок 2,92 г BaSO_4 . Скорость пропускания реакционной смеси через трубку равнялась 5 л/час (измерение произведено при 1 *ата* и 20° С). Подсчитать: а) сколько процентов SO_2 превратилось в SO_3 ; б) какова константа равновесия K_p при этом; состав газа, идущего в раствор BaCl_2 .

Ответ. а) 60% SO_2 ; б) 0,40; в) 6,18% SO_3 ; 4,12% SO_2 и 89,7% O_2 .

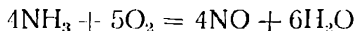
27. Определить состав равновесной смеси при синтезе аммиака из элементов, если синтез протекает при 350° и 100 *ата*, а константа равновесия при этом $K_p = 36,95$; исходная смесь состоит из 3 объемов водорода и 1 объема азота.

Ответ. 36,1% NH_3 , 47,5% H_2 и 16,4% N_2 .

28. Для окисления хлористого водорода $4\text{HCl} + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Cl}_2$ была взята смесь состава: 32,4% O_2 и 67,6 HCl . По окончании реакции в конечном газе оказалось 31,4% Cl_2 . Определить а) константу равновесия K_p этой реакции и б) состав конечного (равновесного) газа.

Ответ. а) 0,01233; б) 31,4% Cl_2 , 31,4 H_2O , 15,4% HCl и 21,8% O_2 .

29. Найти константу равновесия реакции окисления аммиака



при 727° С, пользуясь значением теплоемкостей, приведенных в табл. 6 и тепловых эффектов, приведенных в табл. 17.

Ответ. $K_p \approx 10^{-60}$.

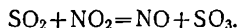
30. Определить температуру: а) при которой начинается диссоциация известняка на CaO и CO_2 под давлением 1 *ата* ($\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{CO}_2$) и б) при которой CaCO_3 начинает диссоциировать под давлением 10 *ата*.

Ответ. а), 716° С (решение по уравнению Нерста); б) 835° С.

31. Определить процент превращения SO_2 в SO_3 в контактном аппарате при 450°C и 1 ата , если реакция достигает своего равновесия и смесь ($\text{SO}_2 + \text{O}_2$) взята в стехиометрическом отношении.

Отв. 96%.

32. Пользуясь значениями констант равновесия реакций: $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$ и $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$ (см. табл. 24) вывести температурную зависимость $\lg K_p$ для реакции



Отв. $\lg K_p = \lg \frac{P_{\text{SO}_2} P_{\text{NO}_2}}{P_{\text{NO}} P_{\text{SO}_3}} = -\frac{2312}{T} - 1,485 \lg T + 0,000025 T + 5,48.$

33. При производстве серной кислоты контактным способом печной газ, поступающий в контактный узел, имеет следующий состав (по объему): 7,8% SO_2 , 10,8% O_2 и 81,4% N_2 . Процесс контактирования SO_2 в SO_3 протекает при температуре 500°C и давлении 1 ата . Подсчитать: а) процент контактирования; б) состав газа по выходе из контактного аппарата.

Примечание. Значение константы равновесия реакции: $\text{SO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{SO}_3$ взять на рис. 18; при расчете принять, что реакция достигает равновесного состояния.

Отв. а) 94%; б) 0,5% SO_2 , 7,6% SO_3 , 7,4% O_2 и 84,5% N_2 .



КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ*

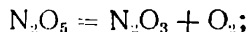
МОЛЕКУЛЯРНОСТЬ И ПОРЯДОК РЕАКЦИЙ

С точки зрения первичного элементарного акта, которым определяется механизм химических реакций**, последние разделяются на моно-, ди- и тримолекулярные реакции; реакций более высокой молекулярности практически неизвестно.

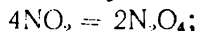
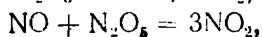
* Кинетикой химических реакций называется учение о их скорости и зависимости последней от различных факторов.

** Под механизмом химической реакции понимается совокупность элементарного первичного акта и сопутствующих ему элементарных вторичных актов, которые, суммируясь, дают в итоге наблюдаемые результаты процесса в целом. Так, например, механизм разложения пятиокиси азота представляется в следующем виде:

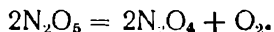
первичный элементарный акт



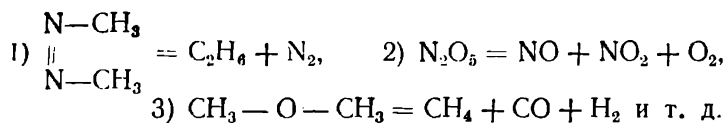
сопутствующие ему вторичные элементарные акты



суммарные наблюдаемые результаты процесса в целом



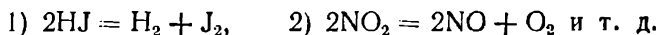
Мономолекулярными реакциями называются такие, при которых первичный элементарный химический акт осуществляется всего лишь за счет одной исходной молекулы, например



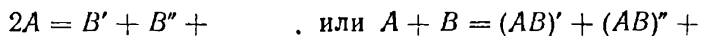
Или в общем случае



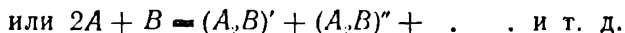
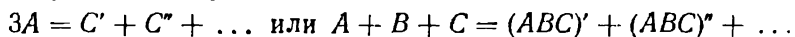
Реакции, в которых элементарный химический акт протекает за счет двух встречающихся друг с другом молекул, носят название бимолекулярных, например:



или в общем случае



Тримолекулярными реакциями называются такие, которые в элементарном первичном акте требуют встречи трех молекул, например,



Три молекулярные реакции практически встречаются очень редко; наиболее частыми и преимущественными в производственной практике являются бимолекулярные реакции.

Обозначим*:

a — начальная концентрация вещества A ;

b — начальная концентрация вещества B ;

c — начальная концентрация вещества C ;

x — количество прореагировавших исходных веществ или, что то же, количество образующихся конечных продуктов за время τ (минуты, секунды) от начала реакции;

k — константа скорости реакции, которая для данной реакции при данных условиях является величиной постоянной.

Тогда скорость реакции, в зависимости от ее молекулярности, выразится одним из следующих кинетических уравнений:

а) Для мономолекулярной реакции

$$v = \frac{dx}{d\tau} = k(a - x), \quad (110)$$

* При изучении кинетики химических процессов концентрации исходных веществ и продуктов реакции обычно выражают в *моль/л*.

откуда после интегрирования получим:

$$k = \frac{2,3}{\tau} \lg \left(\frac{a}{a-x} \right). \quad (111)$$

б) Для бимолекулярной реакции

$$v = \frac{dx}{d\tau} = k(a-x)(b-x), \quad (112)$$

откуда

$$k = \frac{2,3}{\tau(a-b)} \lg \frac{a(b-x)}{b(a-x)}. \quad (112a)$$

Если исходные вещества взяты в эквимолекулярных количествах ($a=b$), то уравнения (112) и (112a) примут следующий вид:

$$v = \frac{dx}{d\tau} = k(a-x)^2, \quad (112б)$$

откуда

$$k = \frac{x}{\tau \cdot a(a-x)} \quad (112в)$$

или

$$k\tau = \frac{1}{a-x} - \frac{1}{a}. \quad (112г)$$

в) Для тримолекулярной реакции (если $a=b=c$)

$$\frac{dx}{d\tau} = (a-x)^3, \quad (113)$$

откуда

$$k = \frac{1}{2\tau} \left[\frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2} \right]. \quad (113a)$$

Если при тримолекулярной реакции в качестве исходных веществ два компонента (например, $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$), взяты не в стехиометрическом отношении ($a = c \neq b$), то уравнение скорости реакции примет следующий вид:

$$\frac{dx}{d\tau} = k(a-x)^2(b-x), \quad (113б)$$

откуда (после интегрирования) получим:

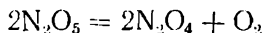
$$k = \frac{1}{(\tau-a)^2} \left\{ \frac{(b-a)x}{(a-x)a} + 2,3 \lg \frac{(a-x)b}{(b-x)a} \right\}. \quad (113в)$$

Таким образом, уравнения (110) — (113a) показывают, что каждому типу реакций соответствует свое выражение для определения константы их скорости.

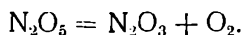
Следует, однако, отметить, что, определяя на основании этих выражений практическую константу скорости той или иной реакции, очень часто наблюдают несовпадение порядка реакции с соответствующим ей кинетическим уравнением.

Так, например:

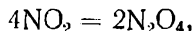
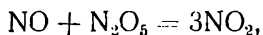
1) Практические измерения состава и концентрации продуктов разложения пятиоксида азота



показывают, что эта реакция идет по бимолекулярному закону, т. е. константа ее скорости подчиняется уравнению (112). Однако более детальными исследованиями этой реакции установлено, что первичный элементарный акт при разложении N_2O_5 является мономолекулярным:

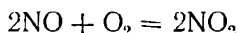


Вслед за этим сравнительно медленным первичным актом идет ряд сопутствующих ему вторичных, более быстрых, элементарных актов:



которые и определяют собой наблюдаемую (определяемую измерением) скорость суммарной реакции.

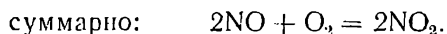
2) Измерения концентраций исходных веществ и конечных продуктов реакции окисления окиси азота



показывают, что эта реакция идет по тримолекулярному закону, т. е. в случае эквимолекулярных концентраций NO и O_2 она подчиняется кинетическому уравнению (113в). Более детальными исследованиями установлено, что эта реакция состоит из двух бимолекулярных элементарных актов:

а) первичного: $2\text{NO} = \text{N}_2\text{O}_4$ (быстрый акт),

б) вторичного: $\text{N}_2\text{O}_4 + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$ (медленный акт)



Вследствие этого, с точки зрения изменения измеряемых концентраций реагирующих компонентов с течением времени, все химические реакции разделяются (по более формальному их признаку) на реакции первого, второго, третьего и высших по-

рядков, независимо от их молекулярности. К реакциям первого порядка относятся те реакции, скорость которых по результатам измерения концентрации исходных веществ и конечных продуктов, подчиняется кинетическому уравнению (110) независимо от их истинного механизма, т. е. независимо от элементарных первичного и вторичного актов. Аналогично этому все реакции, подчиняющиеся кинетическим уравнениям бимолекулярных (113) и (113а) и тримолекулярных (115) реакций, соответственно называются реакциями второго и третьего порядка. Так, например, рассмотренные выше реакции относятся к следующим типам и категориям их:

- 1)
$$\begin{array}{c} \text{N}-\text{CH}_3 \\ \parallel \\ \text{N}-\text{CH}_3 \end{array} = \text{C}_2\text{H}_6 + \text{N}_2$$
 — реакция мономолекулярная, первого порядка;
- 2) $2\text{HI} = \text{H}_2 + \text{I}_2$ — реакция бимолекулярная, второго порядка;
- 3) $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$ — реакция бимолекулярная, третьего порядка;
- 4) $2\text{N}_2\text{O}_5 = 2\text{N}_2\text{O}_4 + \text{O}_2$ — реакция мономолекулярная, второго порядка и т. д.

Из определения порядка реакции вытекает, что в реакциях первого порядка стехиометрический коэффициент прямой реакции равен единице, в реакциях второго порядка — двум, третьего порядка — трем и т. д.

Однако следует иметь в виду, что стехиометрические коэффициенты того или иного равенства химической реакции не всегда определяют собой порядок, а тем более молекулярность реакции. В простых, типа указанных выше, реакциях эти коэффициенты совпадают с порядком реакции; однако это бывает далеко не всегда. Практически порядок реакции на основании изменения ее скорости определяется экспериментальным путем.

При измерениях кинетики химических реакций константы скорости их необходимо всегда выражать в одноименных единицах. Константа скорости любой реакции зависит от температуры.

Для реакций первого порядка a и x не зависят ни от выбранных единиц изменения концентраций, ни от степени разбавления раствора. Для би- и тримолекулярных реакций численное значение зависит от выбранных единиц измерения, а следовательно, и от степени разбавления раствора или газа. При пользовании величиной это необходимо всегда иметь в виду и выражать ее при тех или иных подсчетах, сообразуясь с размерностью, которая была вычислена при экспериментальном ее определении.

Приведенные выше уравнения константы скорости реакции показывают, что для реакций первого порядка отношение

$$\frac{\Delta \tau}{\Delta \lg(a-x)}$$

должно оставаться постоянным в течение любого промежутка времени $\Delta \tau$. Это означает, что если откладывать на оси ординат время реакции τ , а на оси абсцисс соответственно этому времени величину $\lg(a-x)$, то должна получаться прямолинейная зависимость.

В случае реакций второго порядка должно сохраняться постоянное соотношение

$$\frac{\Delta \tau}{\Delta \left(\frac{1}{a-x} \right)}$$

для любого промежутка времени $\Delta \tau$. При этом в графической форме прямолинейная зависимость будет в том случае, если на одной оси координат откладывать время, на другой — значение $\frac{1}{a-x}$.

Нередко в практической работе приходится сталкиваться с подсчетами полупериода распада* того или иного вещества, т. е. с подсчетом времени $\tau_{1/2}$, необходимого для того, чтобы концентрация этого вещества уменьшилась наполовину. Следовательно, в данном случае величина x должна равняться $\frac{a}{2}$.

Если принять при этом, что подобного типа реакции протекают по мономолекулярному закону, то величина полупериода распада составит:

$$\tau_{1/2} = \frac{2.3}{k} \lg \frac{a}{a - \frac{a}{2}} = \frac{2.3}{k} \lg 2,$$

или

$$\tau_{1/2} = \frac{0.693}{k}. \quad (114)$$

Определяя подобным образом полупериод распада исходных веществ реакции второго порядка, находим по уравне-

* Полупериод распада в научно-технической литературе именуется также периодом полураспада и полупериодом «жизни» данного вещества.

нию (112а):

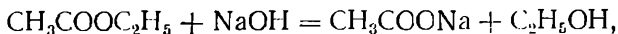
$$k = \frac{x}{\tau a (a - x)} = \frac{\frac{a}{2}}{\tau a \left(a - \frac{a}{2}\right)},$$

или

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{ka}. \quad (114a)$$

Уравнения (114)—(115) чаще всего в практике используются при расчетах процессов радиоактивного распада.

Пример 1. Подсчитать скорость омыления уксусноэтилового эфира



если а) это—реакция второго порядка, б) исходные концентрации эфира и щелочи составляют по 16 *моль/л* и в) через 5 *мин* в результате реакции концентрация каждого из них понизилась до 10,24 *моль/л*.

Решение. В течение 5 *мин* прореагировало $x = 16 - 10,24 = 5,76$ *моль/л* эфира и столько же щелочи. Отсюда

$$k = \frac{x}{\tau a (a - x)} = \frac{5,76}{5 \cdot 16 (16 - 5,76)} \frac{\text{моль/л}}{\text{мин} \cdot \text{моль/л} \cdot \text{моль/л}},$$

или

$$k = 0,0070 \text{ л/моль} \cdot \text{мин}^*.$$

Пример 2. Перекись водорода, начальная концентрация которой равна 25,4 *моль/л*, разлагается в присутствии катализатора. При этом через 15 *мин* в растворе осталось перекиси водорода 9,83 *моль/л*, а через 30 *мин*—3,81 *моль/л*. Определить порядок реакции:



Решение. Предполагая, что разложение H_2O_2 идет по мономолекулярному закону, подсчитаем константу скорости, пользуясь уравнением (111), где в данном случае

$$a = 25,4; \quad (a - x_1) = 9,83 \text{ и } \tau = 15 \text{ мин}$$

и

$$a = 25,4; \quad (a - x_2) = 3,81 \text{ и } \tau = 30 \text{ мин}.$$

Подставляя эти значения в уравнение (111), получим:

$$k_1 = \frac{2,3}{15} \lg \frac{25,4}{9,83} = 0,0632 \text{ мин}^{-1}^*$$

* Или, что то же, *моль/л* в 1 *мин*.

$$k_2 = \frac{2,3}{30} \lg \frac{25,4}{3,81} = 0,0633^{-1}.$$

Таким образом, реакция разложения перекиси водорода действительно является реакцией первого порядка.

Пример 3. Константа мономолекулярной реакции равна $0,0635 \text{ мин}^{-1}$. Подсчитать полупериод «жизни» продуктов этой реакции.

Решение. Применяя уравнение (114), определяем величину $\tau_{1/2}$:

$$\tau_{1/2} = \frac{0,693}{0,0635} = 10,9 \text{ мин.}$$

Таким образом, половина исходного продукта данной реакции прореагирует за $10,9 \text{ мин.}$

ФАКТОРЫ, ОБУСЛОВЛИВАЮЩИЕ СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

В предыдущем параграфе было отмечено, что скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ (см. уравнения 95—95а).

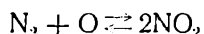
В современной производственной практике большинство химических процессов осуществляется непрерывно, т. е. протекает таким образом, что и продукты реакции и непрореагировавшие исходные вещества непрерывно отводятся из аппарата, а вместо них сюда постоянно добавляется новое количество исходных веществ. Следовательно, концентрация последних в каждом участке аппарата в течение всего процесса остается постоянной. Отсюда и скорость реакции в каждом участке аппарата устанавливается постоянной. При этом на входе исходных веществ в реакционный аппарат, когда концентрация их является максимальной, скорость реакции будет также максимальной, а на выходе из аппарата она становится минимальной. Таким образом, для тех условий работы аппарата, которые имеют в нем место, средняя скорость реакции вполне определенная и постоянная. Следовательно, выход продуктов реакции будет зависеть от времени пребывания в реакционном аппарате исходных веществ и он будет максимальным в том случае, если реагирующие вещества будут находиться здесь в течение времени, достаточного для того, чтобы реакция достигла равновесного состояния. И естественно, что одним из главных факторов, определяющих производительность аппарата или, что то же, размеры его при равной производитель-

ности, будет являться скоростью реакции, осуществляемой в этом аппарате.

Из уравнений (95) — (95а) следует, что скорость любой химической реакции зависит от величины ее константы и от концентрации реагирующих веществ, а следовательно, для реакции, протекающей в газовой фазе, — и от давления. При концентрации реагирующих веществ, равной единице (1 моль/л) константа скорости численно будет равна скорости реакции

$$v = K \text{ моль} \cdot \text{л} \cdot \text{мин}^{-1}.$$

Таким образом, константа скорости реакции характеризует собой природу реагирующих веществ и определяет собой частоту или число активных (эффективных) столкновений* реагирующих молекул в единицу времени (1 сек, 1 мин и т. д.) в единице объема при концентрации их 1 моль/л. В связи с тем, что с повышением температуры число активных столкновений молекул увеличивается, константы скорости, а следовательно, и скорость химической реакции будут зависеть от температуры. Так, например, при взаимодействии азота с кислородом



заметное количество окиси азота можно обнаружить

при 850°C — примерно, через 10 час:

при 1600°C — » » 1 сек и

при 2000°C — » » 0,005 сек и т. д.

Как показывает опыт, повышение температуры на 10° C, вызывает увеличение скорости химической реакции примерно в 2—4 раза (правило Вант-Гоффа):

$$k_{t+10} = \gamma k_t, \quad (111)$$

где k_t — скорость реакции при температуре t° , а k_{t+10} — при температуре $(t+10)^\circ$,

γ — температурный коэффициент скорости, значение которого равно, как правило, от 2 до 4.

Хотя это правило и является приближенным, однако им нередко в практике пользуются для ориентировочной оценки возможного влияния температуры на скорость данной реакции.

* Активными столкновениями молекул называются такие столкновения, которые приводят эти молекулы к химической реакции между ними. Избыток внутренней энергии молекул в этом состоянии, по сравнению со средней их энергией при данной температуре, называется энергией активации.

Из уравнения (115) следует, что если константа скорости данной реакции при температуре t_1 равна k_{t_1} , то при температуре t_2 она будет равна

$$k_{t_2} = \tau^{10^{\frac{\Delta t}{10}}} k_{t_1}, \quad (115a)$$

где

$$\Delta t = t_2 - t_1 (t_2 > t_1)$$

или

$$\lg k_{t_2} - \lg k_{t_1} = \frac{\Delta t}{10} \lg \tau. \quad (115b)$$

Наиболее точно температурная зависимость скорости бимолекулярных реакций и реакций второго порядка, протекающих в гомогенной среде, передается уравнение Аррениуса:

$$k_t = K_0 e^{-E_{\text{акт}}/Rt}, \quad (116)$$

где K_0 — коэффициент, выражающий число всех столкновений молекул A и B в единицу времени,

e — основание натуральных логарифмов,

$E_{\text{акт}}$ — энергия активации данной реакции, выраженная в *моль/л*,

R — газовая постоянная, равная 1,987 *кал/моль · град*,

T — абсолютная температура, для которой определяется константа скорости.

Множитель $e^{-E_{\text{акт}}/RT}$ представляет собой ту часть (долю) общего числа молекул, которая активирована (реакционно-способна), т. е. обладает необходимой энергией активации, вызывающей эффективные их столкновения.

Коэффициент K_0 определяет собой природу реагирующих веществ и согласно молекулярно-кинетической теории газов равен:

$$K_0 = 2\alpha N \sigma^2 \sqrt{\frac{2\pi NKT}{\mu}}, \quad (116a)$$

где α — поправочный коэффициент (стерический* фактор, или фактор вероятности), который характеризует собой пространственную ориентацию сталкивающихся молекул, необходимую для осуществления реакции; при взаимодействии молекул, состоящих из небольшого числа атомов, величина α составляет 0,1—0,01, а для многоатомных молекул она может принимать очень малое значение (до 10^{-9}),

* Стерический — пространственный.

N — число Авогадро, равное $6,02 \cdot 10^{23}$,
 σ — так называемый средний «газокинетический» диаметр реагирующих молекул, равный $\sigma = \frac{\sigma_A + \sigma_B}{2} = r_A + r_B$,
 где r_A и r_B — соответственно радиусы реагирующих молекул A и B , а σ_A и σ_B — их диаметры (в Å),
 K — постоянная Больцмана, равная $1,38 \cdot 10^{-16}$ эрг/град,
 T — абсолютная температура,
 μ — среднее гармоническое молекулярных весов реагирующих веществ A и B , равное $\mu = \frac{M_A \cdot M_B}{M_A + M_B}$.

Подставляя известные величины в уравнение (113), получим

$$K_0 = 2,7 \cdot 10^{32} \alpha \sigma^2 \sqrt{\frac{T(M_A + M_B)}{M_A \cdot M_B}}. \quad (116б)$$

Таким образом, скорость бимолекулярной реакции, выраженная в кинетической форме, будет представлена в виде довольно сложного уравнения:

$$v = - \frac{dc}{d\tau} = 2,7 \cdot 10^{32} \alpha \sigma^2 \sqrt{\frac{T(M_A + M_B)}{M_A \cdot M_B}} \cdot [A][B] e^{-E_{акт}/RT} \quad (116в)$$

Из этого уравнения следует, что скорость химической реакции зависит от природы реагирующих веществ (размеров и весов молекул, их ориентации в пространстве при столкновении и т. п.), от их концентрации и температуры (энергия активации является функцией тоже температуры).

В это уравнение входит тоже коэффициент пропорциональности (поправочный множитель α), физический смысл которого до сих пор еще полностью не изучен. Значение этого коэффициента, как уже было отмечено выше, может колебаться от единицы (для одно- и двухатомных молекул) до 10^{-9} — для состоящих из большого количества атомов. Поэтому в практике производственных расчетов данным уравнением для подсчета скорости реакций, как правило, не пользуются. Однако уравнение Аррениуса в его дифференциальной форме является основным при подсчетах энергии (теплоты) активации химических реакций:

$$dq_{акт.} = \frac{-RT^2}{dT} 2,3d \lg k, \quad (116г)$$

где k — константа скорости реакции;
 $q_{\text{акт.}}$ — теплота активации в *кал/моль · град*;
 T — температура газа;

R — газовая постоянная, выраженная в *кал/моль · град*.

Если константа скорости данной реакции при температуре T_1 равна k_1 , а при температуре T_2 равна k_2 , то, интегрируя указанное выражение (116г) в пределах от T_1 до T_2 и от k_1 до k_2 , получим:

$$2,3 \lg \frac{k_2}{k_1} = \frac{q_{\text{акт.}}}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right). \quad (117)$$

Интегрируя же уравнение (115) без пределов, получим общую математическую зависимость константы скорости от температуры, выраженную через энергию активации:

$$\lg k = \frac{-q_{\text{акт.}}}{2,3RT} + C, \quad (117a)$$

или, подставляя $R = 1,987$, получим*:

$$\lg k = \frac{-q_{\text{акт.}}}{4,576T} + C, \quad (117б)$$

где C — постоянная интегрирования.

Пример 1. Во сколько раз увеличится скорость реакции синтеза аммиака при увеличении давления в 3 раза, например, при давлении 6 атм по сравнению со скоростью этой реакции, протекающей под давлением 2 атм.

Решение. Скорость рассматриваемой реакции ($3\text{H}_2 + \text{N}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$) выразится;

$$v = k[\text{H}_2]^3[\text{N}_2].$$

При увеличении давления реакционной смеси в 3 раза, концентрация реагирующих веществ, согласно следствию из закона Бойля, увеличится тоже в 3 раза и будет равной $[3\text{H}_2]$ и $[3\text{N}_2]$. Отсюда скорость реакции согласно закону действующих масс определится:

$$v = k[3\text{H}_2]^3[3\text{N}_2] = 81k[\text{H}_2]^3 \cdot [\text{N}_2].$$

Следовательно, скорость реакции при увеличении давления в 3 раза увеличится в 81 раз.

Пример 2. Во сколько раз увеличится скорость растворения железа в 5-процентной соляной кислоте при повышении температуры с 18°C до 32°C , если температурный коэффициент скорости в этом растворе HCl равен 2,8.

* Для перевода натуральных логарифмов в десятичные берем при этом более точное значение переводного коэффициента, равное 2,303.

Решение. Увеличение скорости указанной реакции будет определяться отношением констант скоростей при данных температурах, т. е. во сколько раз увеличится константа скорости при 32°С (K_{32}) по сравнению со значением ее при 18°С (K_{18}), во столько раз увеличится и сама скорость реакции при прочих равных условиях. Из уравнения (115б) имеем:

$$\lg \frac{k_{32}}{k_{18}} = \frac{\Delta t}{10} \lg \gamma.$$

Подставляя сюда $\Delta t = (32-18)$ и $\gamma = 2,8$ и решая полученное уравнение в отношении $\frac{k_{32}}{k_{18}}$, получим

$$\lg \frac{k_{32}}{k_{18}} = \frac{32-18}{10} \lg 2,8 = 0,5064,$$

откуда

$$\frac{k_{32}}{k_{18}} = 3,21.$$

Следовательно, скорость реакции увеличится в 3,21 раза.

Пример 3. Константа скорости какой-то реакции при 15°С равна $2 \cdot 10^{-2}$, а при 52°С — 0,38 моль · л/сек. Определить температурный коэффициент и константу скорости реакции для 30°С.

Решение. По уравнению (111б) определяем вначале температурный коэффициент скорости этой реакции [$\Delta t = (52-15) = 37^\circ$]:

$$\lg 0,38 - \lg 0,02 = \frac{37}{10} \lg \gamma$$

или

$$\lg \gamma = \frac{\lg \frac{0,38}{0,02}}{3,7} = 0,3456,$$

откуда

$$\gamma = 2,22.$$

По найденному значению γ определяем константу скорости при 30°С [$\Delta t = (30-15) = 15^\circ$]:

$$\lg k_{30} = 1,5 \lg \gamma + \lg 0,02$$

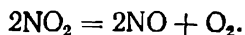
или

$$\lg k_{30} = (1,5 \cdot 0,3456 + \bar{2},3010) = \bar{2},8194,$$

откуда

$$k_{30} = 6,6 \cdot 10^{-2} \text{ моль} \cdot \text{л/сек.}$$

Пример 4. Разложение двуокиси азота на NO и O₂ идет по бимолекулярному закону:



Константа скорости этого разложения при 327°C ($T_1=600^\circ$) равна 83,9 л/моль·сек, а при 367°C ($T_2=640^\circ$) 407,0 л/моль·сек. Вычислить теплоту активации этой реакции.

Решение. Подставляя в уравнение (116) имеющиеся значения k и T , получим:

$$q_{\text{акт}} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = 2,3R \lg \frac{k_2}{k_1},$$

или

$$q_{\text{акт}} \left[\frac{(640 - 600)}{(640 \cdot 600)} \right] = 2,3 \cdot 1,987 \lg \frac{407,0}{83,9},$$

откуда

$$q_{\text{акт}} = 30\,230 \text{ кал/моль-град.}$$

ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ РЕАКЦИЙ ОТ КАТАЛИЗАТОРОВ

При отсутствии в данной системе посторонних веществ (катализаторов) почти единственным, наиболее эффективным фактором, служащим для повышения скорости химической реакции, в особенности при гомогенных процессах*, является температура: чем выше температура, тем больше активных столкновений, а следовательно, тем больше скорость химического взаимодействия веществ.

Однако в случае обратимых экзотермических реакций, которые в промышленной практике занимают ведущее место, повышение температуры снижает выход продуктов реакции (принцип Ле-Шателье). Эти два противоречащих обстоятельства температурной зависимости, т. е.: 1) желательное с увеличением температуры повышение скорости реакции и одновременно с этим 2) крайне нежелательное понижение выхода—разрешается в практике применением катализаторов.

Последние при данных температурных условиях, не оказывая никакого влияния на выход продуктов реакции, очень сильно изменяют ее скорость (как прямую, так и обратную). Сле-

* При гетерогенных процессах достаточно эффективное повышение скорости реакции достигается также путем перемешивания и увеличения поверхности соприкосновения реагирующих веществ (см. следующий параграф). Повышение скорости реакции можно также достичь увеличением числа активированных молекул путем, например, светового облучения и других факторов. Однако в производственной практике этим путем пользуются очень редко.

довательно, чем больше данный катализатор ускоряет реакцию, тем больше производительность аппарата при той же температуре.

Катализаторы бывают положительные и отрицательные: первые увеличивают скорость реакции, вторые уменьшают ее. Катализаторы для той или иной реакции подбирают главным образом экспериментальным путем. На скорость реакции сильное влияние оказывает природа самого катализатора, его структура, всевозможные добавки к нему (активаторы) и т. д., т. е. сам катализатор обуславливает очень многие факторы, ускоряющие или замедляющие данную реакцию. Кроме того, состав реагирующих веществ, посторонние примеси в них и т. п. также сильно влияют на каталитическую способность данного катализатора. Несмотря на то, что за последние годы в области катализа достигнуты значительные успехи, современные теоретические представления о катализе в настоящее время еще не являются основой для создания общей методики техно-химических расчетов каталитических процессов промышленных установок.

Основным показателем качества катализаторов является их активность, которая определяется экспериментальным путем. Если же данная реакция протекает в различных направлениях, то, кроме активности, важнейшей характеристикой катализаторов служит избирательность их действия (селективность).

Активность катализатора определяет собой степень ускорения данной реакции по сравнению с протеканием ее без катализатора при тех же условиях. Так, например, скорость окисления сернистого газа на платиновом катализаторе при $t=500-600^{\circ}\text{C}$ увеличивается в сотни тысяч раз ($\sim 10^5$ раз) по сравнению со скоростью этого процесса, протекающего без катализатора, на ванадиевых — несколько меньше, а на железных — еще меньше; реакция окисления аммиака до окиси азота без катализаторов ничтожно мала, в присутствии же платино-радиевых катализаторов она ускоряется в миллионы раз и заканчивается в десятитысячные доли секунды; если реакция синтеза аммиака при 450°C и давлении $300-500\text{ атм}$ достигает равновесного состояния без катализатора через несколько часов, то в присутствии одних катализаторов при тех же условиях равновесие наступает через несколько минут, в присутствии других — через несколько секунд, в присутствии третьих процесс синтеза заканчивается в доли секунды.

В случае гомогенных реакций скорость их пропорциональна количеству катализатора:

$$k = MA_k, \quad (118)$$

откуда

$$A_k = \frac{k}{C}, \quad (118a)$$

где k — константа скорости,

C — концентрация катализатора в г/л.

В практике гетерогенных каталитических процессов активность катализаторов оценивается временем контакта и числом активности или производительностью катализатора (A_k).

Временем контакта (τ_k) называется время в секундах, в течение которого реагируемое вещество находится в контакте с катализатором:

$$\tau_k = \frac{3600}{W_{об}} \text{ сек}, \quad (119)$$

где $W_{об}$ — объемная скорость вещества, проходящего через катализатор, выраженная в л/ч; в случае газов количество их должно быть при этом приведено к нормальным условиям (нл/час).

Числом активности или производительностью катализатора (A_k) называется практический выход продукта ($\tau_{\text{практ.}}$) с единицы поверхности (м^2), веса (кг) или объема (м^3) катализатора в единицу времени (минуту, час):

$$\begin{aligned} A_k &= \frac{\Phi_{\text{практ.}}}{\tau F_{\text{катализ.}}} \cdot \left[\frac{\text{кг}}{\text{м}^2 \cdot \text{час}} \right] = \frac{\Phi_{\text{практ.}}}{\tau \Phi_{\text{катализ.}}} \left[\frac{\text{кг}}{\text{кг} \cdot \text{ч}} \right] = \\ &= \frac{\Phi_{\text{практ.}}}{\tau v_{\text{катализ.}}} \cdot \left[\frac{\text{кг}}{\text{м}^3 \cdot \text{час}} \right]. \end{aligned} \quad (120)$$

Селективностью катализаторов называется их свойство ускорять преимущественно одну из возможных реакций, возникающих при химическом взаимодействии исходных веществ. Например, при 300°C и $150\text{—}200$ атм давления окись углерода с водородом взаимодействует на медном катализаторе — с образованием метанола ($\text{CO} + \text{H}_2 = \text{CH}_3\text{OH}$), а в присутствии цинк-хромового катализатора, активированного щелочью, при тех же условиях — с образованием синтола (смесь альдегидов, спиртов, кетонов и жирных кислот); в присутствии катализатора на основе Al_2O_3 пары этилового спирта разлагаются преимущественно на этилен и воду, а в присутствии меди — на уксусный альдегид и водород и т. д. Следовательно, Al_2O_3 обладает селективностью по отношению к реакции $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$, а медь — к реакции $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = \text{CH}_3\text{COH} + \text{H}_2$.

Пример 1. На опытной установке по окислению аммиака на платиновом катализаторе получено в сутки 720 кг HNO_3 ;

вес платиновой сетки (катализатора) 32 г. Из этих данных активность катализатора определится [см. уравнение (120)]

$$A_k = \frac{720 \text{ кг}}{0,032 \text{ кг} (24 \cdot 60) \text{ мин}} = 16 \text{ кг/кг-мин.}$$

Пример 2. Через колонку синтеза аммиака пропускается 30 000 $\text{нм}^3/\text{час}$ азото-водородной смеси. Количество катализатора в колонке — 1200 л ($1,2 \text{ м}^3$); производительность ее — 90 т аммиака в сутки. На основании этих данных объемная скорость, время контакта и производительность (активность) катализатора определяются:

$$W_{об} = \frac{30\,000}{1,2} = 25\,000 \text{ нм}^3/\text{м}^3\text{-час.},$$

$$\tau_k = \frac{3600}{25\,000} = 0,144 \text{ сек.},$$

$$A_k = \frac{90 \cdot 1000}{1,2 \cdot 24} = 3130 \text{ кг/м}^3\text{-час.}$$

КИНЕТИКА ГЕТЕРОГЕННЫХ ПРОЦЕССОВ

Значительное количество наиболее распространенных в промышленной практике химических реакций и физико-химических процессов протекает в гетерогенной среде. Так, например, гетерогенный характер носят:

а) большинство осуществляемых в промышленности каталитических процессов (производство серной кислоты контактным способом, синтез аммиака, азотной кислоты, каучука и метанола, получение искусственного жидкого топлива путем гидрирования твердого топлива и жидких нефтепродуктов и т. п.);

б) процессы гидролиза древесины и других растительных материалов (производство из древесины этилового спирта, метанола, белковых дрожжей и других продуктов);

в) процессы, лежащие в основе производства искусственного волокна;

г) все процессы растворения твердых продуктов и т. д.

В подобного рода гетерогенных системах взаимодействие компонентов происходит на поверхности раздела твердой и жидкой или твердой и газообразной фаз*. Естественно, что в этих случаях исключительную роль играют размеры и природа

* Имеется, конечно, целый ряд и таких химических реакций, осуществляемых в промышленности, которые протекают на поверхности раздела жидкой и газообразной фаз, как, например, гидрогенизация жидких нефтепродуктов, очистка (сатурация) диффузионного сахарного сока при помощи углекислого газа и др.

поверхности твердой фазы, а также характер (ламинарность или турбулентность) потока жидкости или газа у поверхности твердого тела. При этом в очень многих случаях существенную роль играют процессы диффузии («транспортирования») продуктов к поверхности или от поверхности раздела фаз, которые, как известно, обуславливают передвижение реагирующих компонентов к твердой поверхности и отвод продуктов реакции с твердой поверхности в жидкую или газообразную фазу. Поэтому кинетика подобных процессов в целом будет определяться не скоростью взаимодействия компонентов (химической реакции или растворения твердого тела), а соотношением этой скорости и скорости диффузии. Если, например, скорость химической реакции (или растворения) меньше, чем скорость диффузии продуктов реакции с поверхности твердой фазы в жидкую или газообразную фазу, то она и будет определять собой кинетику процесса в целом и, наоборот, при большей скорости реакции (растворения) кинетика всего процесса будет определяться скоростью диффузии. Из рассмотрения процессов, протекающих на поверхности раздела твердой и жидкой фаз*, видно, что скорость всего процесса, как правило, будет определяться скоростью диффузии или: а) с поверхности твердой фазы в раствор тех продуктов, которые получаются в результате взаимодействия жидкой и твердой фаз, или же б) к поверхности твердой фазы реагирующих компонентов, так как эта диффузия обычно протекает очень медленно.

Скорость диффузии ($v_{\text{дифф.}}$), всякого процесса определяется следующим уравнением:

$$v_{\text{дифф.}} = \frac{dx}{d\tau} = \frac{-FD}{\delta V} (a - x) \quad (121)$$

или после интегрирования

$$D = \frac{2,3\delta V}{\tau F} \lg \frac{a}{a-x}, \quad (121a)$$

где F — площадь поверхности раздела фаз в см^2 ;

δ — толщина насыщенного слоя на поверхности раздела фаз, через который происходит диффузия (в см);

a — концентрация реагирующего компонента в объеме жидкой или, соответственно, газообразной фазы (обычно выражают в г-моль/л);

V — объем жидкой или газообразной фазы в мл ;

x — количество компонента, прореагировавшее за время от начала реакции (в г-моль/л);

* Например, процессы растворения твердых тел, гидролиз древесины, процессы химической переработки целлюлозы в искусственное волокно и др.

D — коэффициент диффузии, который, в случае жидкой фазы, зависит от температуры и вязкости жидкой фазы и других факторов; для большинства жидкостей коэффициент диффузии имеет порядок величины 10^{-3} — 10^{-4} $\text{см}^2/\text{мин}$ *.

Толщина слоя (δ), через который протекает диффузия для каждого конкретного процесса при данных условиях, постоянна. Отсюда кинетическое уравнение диффузии (118а), отнесенное к единице площади ($F=1 \text{ см}^2$) и объема ($V=1 \text{ мл}$), примет вид уравнения для мономолекулярного процесса:

$$\frac{D}{\delta} = k = \frac{2,3}{\tau} \lg \frac{a}{a-x}. \quad (122)$$

В случае диффузии газов из поверхности твердого катализатора через ламинарную пленку газа вышеуказанное уравнение при технических расчетах приводится обычно к следующему виду:

$$\varphi_A = -DF_\tau \frac{da}{dl}, \quad (123)$$

где φ_A — количество кг-моль компонента A , переносимое к поверхности катализатора в 1 м^3 контактного объема;

F — наружная поверхность зерен (сетки) катализатора в этом объеме (м^2);

τ — время в часах;

da — изменение концентрации реагирующих компонентов в турбулентной части газового потока (a_1) и у поверхности зерен катализатора (a_2): $\Delta a = (a_1 - a_2)$ $\text{кг-моль}/\text{м}^3$;

l — расстояние от поверхности зерен катализатора в метрах;

D — коэффициент диффузии, $\text{м}^2/\text{час}$, который может быть вычислен по уравнению

$$D = \frac{1,55 \cdot 10^{-3} T \sqrt{\frac{T}{M_A + M_B}}}{P \left(\sqrt[3]{V_A} + \sqrt[3]{V_B} \right)^2} \text{ м}^2/\text{час},$$

где

T — абсолютная температура,

P — общее давление газа, атм ;

V_A и V_B — молекулярные объемы газов;

M_A и M_B — молекулярные веса газов.

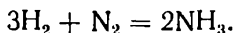
* Для процессов, протекающих в газовой фазе, коэффициент диффузии равен $0,1$ — $1,0 \text{ см}^2/\text{сек}$, а для процессов в твердой фазе — от $1 \text{ см}^2/\text{год}$ до $1 \text{ см}^2/\text{сек}$.

Из этого далеко не полного изложения основного уравнения кинетики гетерогенных процессов следует, что процессы диффузии занимают очень большое место в расчетах технологических процессов химических производств и составляют специальный раздел курса процессов и аппаратов химической технологии и специальных ее курсов. Поэтому в данном пособии на расчетах, связанных с процессами диффузии, мы останавливаться не будем.

ПРИМЕРЫ РАСЧЕТОВ

Пример 1. При каких соотношениях азота и водорода скорость их химического взаимодействия при синтезе аммиака будет максимальной независимо от условий синтеза?

Решение. Реакция при синтезе NH_3 :



Скорость химического взаимодействия водорода с азотом равна:

$$v = k [\text{H}_2]^3 \cdot [\text{N}_2].$$

Обозначим молекулярную концентрацию H_2 через x , а N_2 — через y . Тогда уравнение скорости реакции примет следующий вид:

$$v = kx^3y.$$

Приняв объем всей азото-водородной смеси за единицу (например, 1 л), имеем:

$$x + y = 1 \quad \text{или} \quad y = 1 - x.$$

Отсюда

$$v = kx^3(1 - x) = k(x^3 - x^4).$$

Чтобы найти максимальное значение какой-либо функции, необходимо по правилам высшей математики решить задачу на максимум и минимум, т. е. найти максимальное значение функциональной зависимости составленного нами уравнения (в данном случае максимум скорости реакции v в зависимости от отношения $\frac{x}{y}$ или от x). Для этого находим первую производную от скорости по x и приравниваем ее нулю. Затем, решая полученное равенство обычным алгебраическим путем, подсчитываем значение x .

Дифференцируя уравнение скорости реакции по x , находим первую производную $\frac{dv}{dx}$:

$$\frac{dv}{dx} = d[k(x^3 - x^4)] = 3x^2 - 4x^3.$$

Приравниваем $\frac{dv}{dx}$ нулю (находим максимальное значение этой функции):

$$3x^2 - 4x^3 = 0,$$

откуда

$$3 - 4x = 0; \quad x = \frac{3}{4} \quad \text{и} \quad y = \frac{1}{4}.$$

Таким образом, максимальная скорость указанной реакции будет в том случае, если водорода в смеси втрое больше, чем азота, т. е. если состав смеси: $3\text{H}_2 + \text{N}_2$.

Пример 2. Исследование активности радиоактивного препарата показало, что за 20 дней активность его уменьшилась на 8,5%. Определить константу скорости распада этого препарата, период полураспада и подсчитать, через какой промежуток времени он разложится на 95%.

Решение. Процессы радиоактивного распада являются реакциями первого порядка (мономолекулярными). Следовательно, константа скорости этих процессов подсчитывается по уравнению (111), в которое вместо концентрации следует подставить количество вещества. Примем начальное количество препарата на 100% ($a = 100$). Тогда величина x в уравнении (111) составит, по условию задачи, 8,5%, а $\tau = 20$ дней.

Подставляя эти значения в уравнение (111), получим:

$$k = \frac{2,3}{20} \lg \frac{100}{100 - 8,5},$$

откуда

$$k = 0,00444 \text{ дня}^{-1}.$$

По уравнению (114) определяем период полураспада исследуемого препарата:

$$\tau_{1/2} = \frac{0,693}{0,00444} = 156 \text{ дней}.$$

Промежуток времени, в течение которого препарат разложится на 95%, определится из уравнения (111), в котором x будет равным 95%, а $k = 0,00444$:

$$0,00444 = \frac{2,3}{\tau} \lg \frac{100}{100 - 95},$$

откуда

$$\tau = \frac{2,3}{0,00444} \lg 20,$$

или

$$\tau = 651,4 \text{ дня}.$$

Пример 3. Константа скорости окисления сернистого газа в серный ангидрид, вычисленная по экспериментальным данным проведения этой реакции на платиновом катализаторе, при 525° С, оказалась равной 0,48, а при 665°—1,90. Подсчитать энергию активации процесса окисления на этом катализаторе и температурную зависимость константы скорости.

Решение. По уравнению (117) имеем:

$$2,3 \lg \frac{k_2}{k_1} = \frac{q_{\text{акт.}}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

Подставляя сюда $k_1=0,48$, $k_2=1,90$, $R=1,987$, $T_1=(273+525)$ и $T_2=(273+665)$, получим:

$$q_{\text{акт.}} = 2,3 \cdot 1,987 \cdot \left(\frac{798 \cdot 938}{938 - 798} \right) \lg \frac{1,90}{0,48},$$

откуда

$$q_{\text{акт.}} = 14\,650 \text{ кал/моль.}$$

По уравнению (117а) подсчитываем постоянную C для выражения температурной зависимости константы скорости окисления сернистого газа на изучаемом платиновом катализаторе:

$$\lg k = - \frac{14\,650}{4,576T} + C.$$

Подставляя в это уравнение $k=0,48$ и, соответственно, $T=798^\circ$ или $k=1,90$ и, соответственно, $T=938^\circ$, получим:

$$\lg 0,48 = - \frac{14\,650}{4,576 \cdot 798} + C_1$$

или

$$\lg 1,90 = - \frac{14\,650}{4,576 \cdot 938} + C_2.$$

Отсюда

$$C_1 = -1,681 + 4,027 = +3,708;$$

$$C_2 = 0,278 + 3,407 = +3,686$$

или

$$C_{\text{средн.}} = 3,697.$$

Из этих данных получаем общую температурную зависимость константы скорости окисления SO_2 на данном платиновом катализаторе (по уравнению 117б):

$$\lg k = - \frac{14\,650}{4,576 \cdot T} + 3,697$$

или

$$\lg k = - \frac{3210}{T} + 3,697.$$

Пример 4. Серия опытов по изучению скорости окисления сернистого газа на платиновом катализаторе показала, что константа скорости этого процесса при 665°C равна $3,36 \text{ сек}^{-1}$. Подсчитать постоянный множитель K_0 в уравнении Аррениуса, если энергия активации этой реакции на данном катализаторе равна 15 ккал/моль .

Решение. Для решения этой задачи пользуемся уравнением (112):

$$2,3 \lg K = 2,3 \lg K_0 - E_{\text{акт.}}/RT$$

или

$$\lg K_0 = \lg K + \frac{E_{\text{акт.}}}{2,3RT}.$$

Подставляя сюда приведенные данные, получим:

$$\lg K_0 = \lg 3,36 + \frac{15\,000}{2,3 \cdot 1,987 \cdot (665 + 273)}$$

или

$$\lg K_0 = 0,8669 + 3,380 = 4,2463,$$

откуда

$$K_0 = 1,76 \cdot 10^3.$$

Пример 5. Исходное вещество A в конце первой секунды прореагировало наполовину. Подсчитать, какая часть его останется к концу второй секунды, если реакция протекает по мономолекулярному закону. Определить то же самое для реакции второго порядка, если начальная смесь взята в стехиометрическом отношении.

Решение. Для реакции первого порядка. Обозначим концентрацию исходного вещества через a г-моль, а конечную, по истечении 2 сек , — через x . Тогда константа скорости реакции будет равна:

$$k = \frac{2,3}{2} \lg \frac{a}{a-x}.$$

С другой стороны, время полураспада исходного вещества по условиям задачи равно 1 сек . По уравнению (114) имеем:

$$\tau_{1/2} = \frac{0,693}{k} = 1 \text{ сек},$$

откуда

$$k = 0,693 \text{ сек}.$$

Подставляем полученное значение k в уравнение константы скорости реакции

$$0,693 = 1,15 \lg \frac{a}{a-x},$$

откуда

$$\lg \frac{a}{a-x} = 0,602 \quad \text{или} \quad \frac{a}{a-x} = 1 - \frac{x}{a} = 4,0.$$

Величина $1 - \frac{x}{a}$ представляет собой ту часть молекул исходного вещества, которая осталась непрореагировавшей к концу второй секунды; ее значение равно:

$$1 - \frac{x}{a} = \frac{a-x}{a} = \frac{1}{4,0} = 0,25.$$

Для реакции второго порядка. По предыдущему имеем [см. уравнение (1136)]:

$$k\tau = \frac{1}{a-x} - \frac{1}{a}$$

или для времени 2 сек

$$\text{а) } 2k = \frac{1}{a-x} - \frac{1}{a}.$$

Кроме того, из уравнения полупериода «жизни» для бимолекулярной реакции имеем [по уравнению (115)]:

$$\text{б) } \tau_{1/2} = \frac{1}{a} = 1 \text{ сек, или } k = \frac{1}{a}.$$

Из уравнений (а) и (б) получим:

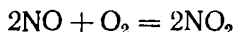
$$2 \cdot \frac{1}{a} = \frac{1}{a-x} - \frac{1}{a}, \quad \text{или} \quad 2 = \frac{a}{a-x} - 1.$$

Отсюда определяем часть молекул $\left(1 - \frac{x}{a}\right)$, непрореагировавших к концу второй секунды:

$$\frac{a}{a-x} = 3, \quad \text{или} \quad \frac{a-x}{a} = 1 - \frac{x}{a} = \frac{1}{3} = 0,333.$$

Пример 6. Окись азота в газовой смеси состава: 9,0% NO, 8,0% O₂ и 83,0% N₂ подвергается окислению при атмосферном давлении и температуре 30° С. Подсчитать степень окисления и состав газовой смеси через 10 сек от начала реакции, если константа скорости окисления NO при указанных условиях равна $1,59 \cdot 10^6 \text{ г-моль/мин.}$

Решение. Окисление окиси азота



является реакцией третьего порядка, т. е. протекает по тримолекулярному закону. Константа скорости ее определяется уравнением (1056)

$$k = \frac{1}{\tau(b-a)^2} \left\{ \frac{(b-a)x}{(a-x)a} + 2,3 \lg \frac{(a-x)a}{(b-x)a} \right\},$$

где (для данных условий задачи):

k — константа скорости, равная $1,59 \cdot 10^6$ г-моль/мин, или

$$\frac{1,59 \cdot 10^6}{60} = 2,65 \cdot 10^4 \text{ г-моль/сек};$$

τ — время реакции, равное 10 сек;

a — половина концентрации окиси азота*, выраженной в г-моль/л;

b — концентрация кислорода в газовой смеси, выраженная в тех же единицах;

x — уменьшение концентрации кислорода (г-моль/л) в результате взаимодействия его с NO или, что то же, половинное количество образующейся двуокиси азота $\left(\frac{\text{NO}_2}{2} \text{ г-моль/л} \right)$ или прореагировавшей окиси азота $\left(\frac{\text{NO}}{2} \text{ г-моль/л} \right)$.

Пользуясь уравнением (33), подсчитаем значения a и b в г-моль/л (температура реакции 30°C , давление 1 ата):

$$a = \frac{[\text{NO}]}{2} \left(\frac{1}{8,21T} \right),$$

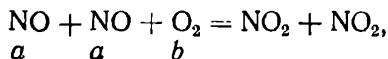
или

$$a = \frac{4,5}{8,21 \cdot 303} = 1,81 \cdot 10^{-3} \text{ г-моль/л}.$$

Подсчитаем так же величину b :

$$b = \frac{8,0}{8,21 \cdot 303} = 3,22 \cdot 10^{-3} \text{ г-моль/л}.$$

* Для того, чтобы яснее представить себе значение величины a , напишем уравнение реакции окисления в следующем виде:



откуда видно, что a действительно равно половине измеряемой концентрации NO.

Подставляя полученные данные в выражение для константы скорости, получим:

$$2,65 \cdot 10^4 = \frac{10^6}{10(3,22 - 1,81)^2} \left\{ \frac{10^{-3}(3,22 - 1,81)x}{(1,81 \cdot 10^{-3} - x)1,81 \cdot 10^{-3}} + 2,3 \lg \frac{(1,81 \cdot 10^{-3} - x)3,22 \cdot 10^{-3}}{(3,22 \cdot 10^{-3} - x)1,81 \cdot 10^{-3}} \right\},$$

или после сокращения

$$\frac{0,779x}{0,00181 - x} + 2,3 \lg \frac{1,779(0,00181 - x)}{0,00322 - x} = 0,525.$$

Решая полученное уравнение методом последовательных подстановок, получим:

$$x = 0,00100 \text{ г-моль/л.}$$

Отсюда степень окисления NO равна

$$a = \frac{0,00100}{0,00181} = 0,554, \text{ или } 55,4\%.$$

Примечание. Подобное выражение можно получить, исходя также из объемных концентраций реагирующих компонентов (NO и O_2). При этом, однако, необходимо размерность константы скорости выразить в соответствии с этими значениями концентраций, а именно:

$$k = \frac{2,65 \cdot 10^4}{(100RT)^2} = \frac{2,65 \cdot 10^4}{(100 \cdot 0,821 \cdot 303)^2},$$

откуда

$$k = 0,00429\% \text{ в } 1 \text{ ссек.}$$

Подставляя в уравнение для константы скорости объемные концентрации реагирующих компонентов ($\frac{N}{2}$ и O_2), а также соответствующее им значение k , получим:

$$0,00429 = \frac{1}{10(8,0 - 4,5)^2} \left\{ \frac{(8,0 - 4,5)x'}{(4,5 - x')4,5} + 2,3 \lg \frac{(4,5 - x')8,0}{(8,0 - x')4,5} \right\}$$

или после упрощения

$$\frac{0,779x'}{4,5 - x'} + 2,3 \lg \frac{1,779(4,5 - x')}{8,0 - x'} = 0,525.$$

Решая это уравнение методом подстановок, получим $x = 2,5\%$, или

$$x = \frac{2,5}{8,21 \cdot 303} = 0,0010 \text{ г-моль/л.}$$

Таким образом, газовая смесь через 10 сек от начала окисления NO в NO₂ имеет состав:

Концентрация в		
	г-моль/л	% объёмн.)
NO	$2(1,81 \cdot 10^{-3} - 1,00 \cdot 10^{-3}) = 1,62 \cdot 10^{-3}$	$\frac{162}{39,21} = 4,1$
NO ₂	$2 \cdot 1,00 \cdot 10^{-3} = 2,00 \cdot 10^{-3}$	$\frac{200}{39,21} = 5,1$
O ₂	$(3,22 - 1,00) \cdot 10^{-3} = 2,22 \cdot 10^{-3}$	$\frac{222}{39,21} = 5,6$
N ₂	$\frac{83,0}{8,21 \cdot 303} - 1,00 \cdot 10^{-3} = 33,37 \cdot 10^{-3}$	$\frac{3337}{39,21} = 85,2$
Итого 39,21 · 10 ⁻³		100,0

Реакция окисления окиси азота имеет очень большое промышленное значение. Однако, как видно из приведенного примера, подсчет степени окисления NO, а следовательно, и состава конечных продуктов этой реакции, очень сложный и требует затраты довольно значительного времени. Для упрощения этих подсчетов нами приводится номограмма II, пользование которой совершенно исключает почти всякую вычислительную работу.

Номограмма состоит из пяти шкал и бинарного поля: на шкале I нанесены концентрации кислорода (O₂ г-моль/л), на шкалах II и III — половинные концентрации окиси азота ($\frac{NO}{2}$ г-моль/л)*, на шкале IV — константы скорости окисления NO или соответствующие им значения температуры в °С, на шкале V — время в мин и сек и на бинарном поле — значения степени окисления α .

Пользуясь номограммой, подсчитаем степень окисления NO при условиях, указанных в данном примере, $a = 1,81 \times 10^{-3}$ г-моль/л, $b = 3,32 \cdot 10^{-3}$ г-моль/л, $\tau = 10$ сек и $t = 30^\circ \text{C}$.

* В случае необходимости на этих шкалах можно нанести полную концентрацию NO в газовой смеси, для чего все значения шкал II и III следует увеличить вдвое. Результаты подсчета от этого не изменятся.

Соединяем прямой линией 1 точку 3,32 шкалы I ($b \cdot 10^{-3}$) с точкой 1,81 шкалы II ($a \cdot 10^{-3}$) до пересечения ее со шкалой III. Затем соединяем прямой линией 2 точку 1,81 шкалы III с точкой 30 температурной шкалы IV (или, что то же, с точкой 2,65 значений $\kappa \cdot 10^4$ на той же шкале) и к полученной линии 2 из точки 10 ($\tau = 10$ сек) шкалы V проводим перпендикуляр 3.

После этого из точки пересечения линии 1 со шкалой III проводим параллельную оси абсцисс линию 4 до пересечения ее с перпендикуляром 3 и из полученной точки пересечения n опускаем перпендикуляр (линия 5) параллельно оси ординат на шкалу a бинарного поля. На последней отложилось деление 0,56. Следовательно, степень окисления NO при данных условиях равна 0,56 (56,0%) *.

Пример 7. Газ, содержащий 5,0% NO, 6,2% O₂ и 88,8% N₂, имеет температуру 90°С. Подсчитать: а) через сколько времени NO при этих условиях окислится на 80%; б) состав газа к этому моменту времени.

Решение. При решении воспользуемся номограммой 11, переводя предварительно объемную концентрацию $\frac{NO}{2}$ и O₂ в г-моль/л:

$$a = \frac{\frac{5,0}{2}}{8,21 \cdot (273 + 90)} = 0,84 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л,}$$

$$b = \frac{6,2}{8,21 \cdot (273 + 90)} = 2,08 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Соединяем точку 2,08 шкалы I с точкой 0,84 шкалы II прямой линией 1' до пересечения ее со шкалой III. Из полученной точки пересечения проводим прямую линию 2', параллельную оси абсцисс, до пересечения ее с линией 0,8 бинарного поля (точка P), на котором нанесены значения степени окисления a . Затем соединяем прямой линией 3' точку 0,84 шкалы III с точкой 90 температурной шкалы IV. К полученной линии 3' через точку P восстанавливаем перпендикуляр 4' до пересечения его со шкалой V; на последней отложилось время, равное 200 сек (3 мин 20 сек). Таким образом, время, необходимое для окисления 80% NO в NO₂ при указанных выше условиях, равно 3 мин 20 сек.

Подсчитаем состав окисленного газа к этому моменту (расчет ведем, исходя из объемного состава газовой смеси, т. е. в литрах каждого компонента на 100 л исходного газа):

* Расхождение на 0,6% с вычислениями, сделанными выше, произошло в результате негочности отсчетов значений a , b , τ и t на соответствующих им шкалах. В расчетной практике подобная ошибка вполне допустима.

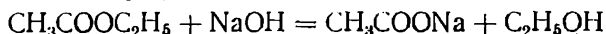
Окислилось NO	$5,0 \cdot 0,8 = 4,0$ л
Израсходовано O ₂ на окисление NO	$\frac{4,0}{2} = 2,0$ »
Получено NO ₂	4,0 »

Отсюда на 100 л исходной смеси получается конечного газа:

NO	$5,0 - 4,0 = 1,0$ л или $\frac{1 \cdot 100}{98,0} = 1,0\%$
O ₂	$6,2 - 2,0 = 4,2$ » » $\frac{4,2 \cdot 100}{98,0} = 4,3\%$
NO ₂	4,0 » » $\frac{4,0 \cdot 100}{98,0} = 4,1\%$
N ₂	88,8 » » $\frac{88,8 \cdot 100}{98,0} = 90,6\%$
Итого . . .	98,0 л 100,0%

ЗАДАЧИ

1. При омылении уксусноэтилового эфира едкой щелочью при 10° С



во время реакции отбирали отдельные порции реакционной смеси, которые титровали 0,056 *н.* соляной кислотой. При этом до начала реакции ($\tau=0$) пошло на титрование 100 мл смеси 47,6 мл HCl, а через 10,37 мин после начала реакции 32,6 мл HCl. Кроме того, в конце реакции на титрование избытка NaOH израсходовано 11,48 мл HCl. Подсчитать константу скорости, считая, что реакция идет по бимолекулярному закону.

Ответ. 1,871 л/г-моль · мин.

2. Вещества А и В вступают между собой в химическое взаимодействие. Определить порядок реакции, пользуясь следующими данными:

Время от начала реакции . . .	0,0	10,0 мин	30,0 мин
% прореагировавших веществ . . .	19,8	46,7 »	77,0 »

Ответ. Реакция первого порядка.

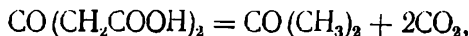
3. Константа скорости бимолекулярной реакции равна 0,1095 л/моль-сек. Подсчитать время, необходимое для того, чтобы начальная концентрация вещества, равная 0,0835 г-моль/л, понизилась до 0,0418 г-моль/л. Принять при этом, что реагирующие компоненты взяты в стехиометрическом соотношении.

Ответ. 1 мин. 49 сек.

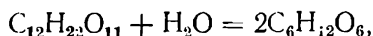
4. Реакция между веществами А и В протекает по бимолекулярному закону и через 10 мин завершается на 25%. Через сколько времени завершится эта реакция на 50%, если исходные вещества в том и другом случае взять в стехиометрическом соотношении.

Ответ. Через 30 мин 18 сек.

5. Определить теплоту активации: а) разложения ацетондикарбоновой кислоты:



если константа скорости этой реакции при 0°C равна $2,46 \cdot 10^{-5}$, при 40°C $5 \cdot 76 \cdot 10^{-3}$; б) гидролиза разбавленного раствора сахарозы



если константа скорости гидролиза при 21°C равна $4,42 \cdot 10^{-4}$, а при 41°C $73,5 \cdot 10^{-4}$. Обе реакции протекают как реакции первого порядка.

Отв. а) 23100 кал/г-моль ; б) 25900 кал/г-моль .

6. Практика показывает, что энергия активации реакции окисления сернистого газа в серный ангидрид на промышленных катализаторах, как правило, равно примерно 17000 кал/моль , а постоянный множитель (в уравнении Аррениуса) скорости этой реакции на платинированном асбесте, содержащем 0,2% платины, равен $6,1 \cdot 10^4$. Подсчитать константу скорости этой реакции на платинированном асбесте при температурах а) 400°C , б) 525°C и в) 600°C .

Отв. а) 1,84, б) 13,5 и в) $34,8 \text{ сек}^{-1}$.

7. Производительность контактной установки, работающей на ванадиевом катализаторе, равна 60 т моногидрата H_2SO_4 в сутки. Количество катализатора, загружаемого в контактный аппарат, составляет 14 м³. Подсчитать активность катализатора.

Отв. $2,5 \text{ кг/л-час}$.

8. Константа скорости разложения вещества А в водном растворе при 10°C равна $k_{10} = 1,10 \cdot 10^{-4}$, а при 60°C $k_{60} = 5,5 \cdot 10^{-2} \text{ сек}^{-1}$. Подсчитать: а) энергию активации этой реакции и б) температурную зависимость константы скорости.

Отв. а) $19,4 \text{ ккал/моль}$, б) $\lg k = -\frac{5340}{T} + 1,406$.

ЗАКОНЫ ЭЛЕКТРОХИМИИ И ЭЛЕКТРОТЕРМИИ

В основе технохимических расчетов электрохимических процессов лежат законы Фарадея и электродвижущих сил, а основой расчетов электротермических процессов служит закон Джоуля об эквивалентности тепловой и электрической энергии.

ЗАКОНЫ ФАРАДЕЯ

Первый закон. При прохождении через электролит постоянного электрического тока количество выделяющегося при этом вещества пропорционально количеству прошедшего электричества.

Второй закон. При прохождении одного и того же количества электричества через различные электролиты количество веществ, выделяющихся при этом на электродах, пропорционально их эквивалентным весам.

При этом установлено, что для выделения 1 грамм-эквивалента любого вещества из раствора какого-либо его соединения требуется затратить одно и то же количество электричества, равное 96500 кулонам*.

* Точнее 96494 кулонов.

Величина 96500 кулонов носит название числа Фарадея (F). Таким образом, оба закона Фарадея могут быть выражены следующим образом:

$$\frac{G}{z} = \frac{C}{96\,500} = \frac{i \tau}{96\,500}, \quad (124)$$

где G — количество граммов вещества, выделившееся на одном из электродов;

z — эквивалентный вес выделившегося вещества;

C — количество кулонов электричества, прошедшее через данный электролит за время τ сек;

i — сила тока в амперах;

96500 — число Фарадея.

В технических расчетах число Фарадея обычно выражают в ампер-часах. Так как 1 а-ч равен 3600 кулонам, то 1 фарадей = $\frac{96500}{3600} = 26,8$ а-ч.

Уравнение (124) можно представить иначе. Как известно, 1 кулон электричества соответствует заряду в $6,24 \cdot 10^{18}$ электронов. Если при электролизе на 1 электрон выделяется на электродах m частиц продуктов электролиза, то 1 кулон, т. е. $6,24 \cdot 10^{18}$ электронов, даст $m \cdot 6,24 \cdot 10^{18}$ частиц или

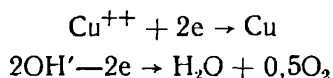
$$\frac{m \cdot 6,24 \cdot 10^{18}}{6,023 \cdot 10^{23}} = m \cdot 1,036 \cdot 10^{-5} = \frac{m}{96\,500} = n \text{ г-моль.}$$

Следовательно, если через данный раствор проходит C кулонов или, что то же, $i\tau$ а-сек электричества, то они могут дать продуктов электролиза*:

$$\frac{mC}{96\,500} = \frac{mi\tau}{96\,500} = n \text{ г-моль.} \quad (125)$$

В практике электролиза количество выделившегося из электролита вещества всегда бывает меньше, чем это получается вычислением по уравнениям (124) или (125), так как при электролизе всегда в той или иной степени протекают побочные процессы, наличие и влияние которых зависит от чистоты электролита, характера примесей в нем, от режима работы электролитической установки, от концентрации рассола, подаваемого на электролиз,

* Например, при электролизе медного купороса



на каждый электрон выделяется $1/2$ атома (частицы) меди и $1/4$ молекулы (частицы) кислорода, т. е. в данном случае $m=3/4$.

и т. д. Поэтому о степени использования подаваемого на электролиз количества электричества судят по так называемому коэффициенту использования тока (расходному коэффициенту тока) или, что то же, по «выходу по току» (η). Последний представляет собой отношение практически полученного количества продукта при электролизе к теоретически вычисленному количеству его по уравнению (147), т. е.

$$\eta = \frac{G_{\text{практ.}}}{G_{\text{теорет.}}} \quad (126)$$

Величину η обычно выражают в процентах:

$$\eta = \frac{100 \cdot G_{\text{практ.}}}{G_{\text{теорет.}}} \% \quad (127)$$

Таким образом, выход по току дает возможность судить о том, насколько полно основной процесс электролиза освобожден от всякого рода побочных реакций. Об этих побочных процессах при электролизе нетрудно также судить по химическому анализу рассолов, подаваемых в электролитическую ванну, и продуктов электролиза (см. гл. VIII, стр. 390)

Пример 1. Через раствор CuSO_4 пропущено 5 *а-ч* электрического тока. При этом на электроде (катоде) выделилось 5,6 г меди ($G_{\text{практ.}} = 5,6$). Определить выход по току.

Решение. Эквивалентный вес меди $= \frac{63,5}{2} = 31,8$. При электролизе затрачено $\frac{5}{26,8} = 0,1865$ *фарадея*, или $96500 \times 0,1865 = 17910$ *кулонов* электричества. Следовательно, теоретически должно было получиться меди:

$$Q_{\text{теорет.}} = 31,8 \cdot 0,1865 = 5,93 \text{ г.}$$

Те же результаты получим непосредственно по уравнению (124), где $C = 17910$ *кулонов*, $z = 31,8$;

$$G_{\text{теорет.}} = \frac{17910 \cdot 31,8}{96500} = 5,93 \text{ г меди.}$$

Отсюда выход меди по току составит:

$$\eta = \frac{G_{\text{практ.}}}{G_{\text{теорет.}}} \cdot 100 = \frac{100 \cdot 5,6}{5,93} = 94 \%$$

Пример 2. Через раствор медного купороса проходит ток силой в 1,5 *а*. Определить теоретический выход меди в течение 1 часа.

Решение. Количество пропущенного через раствор тока равно: $1,5 \cdot 1 = 1,5$ а-ч, или $1,5 \cdot 3600 = 5400$ кулонов; эквивалентный вес меди в медном купоросе 31,8. Следовательно, по уравнению (124) имеем:

$$G_{\text{теорет.}} = \frac{5400 \cdot 31,8}{96500} = 1,78 \text{ г Cu.}$$

ЭЛЕКТРОДВИЖУЩИЕ СИЛЫ

При погружении металла в раствор любого электролита на границе между металлом (электродом) и раствором возникает разность потенциалов, которая носит название потенциала электрода. Это же явление наблюдается и на границе соприкосновения растворов двух электролитов. Величина электродного потенциала E между металлом и электролитом определяется уравнением Нернста

$$E_c = E_0 + \frac{RT}{n_0 F} \ln c, \quad (128)$$

где E_c — электродный потенциал в вольтах, соответствующий данной концентрации ионов в растворе при температуре $T^\circ\text{K}$;

E_0 — так называемый нормальный электродный потенциал;

R — газовая постоянная, выраженная в джоулях ($R = 8,316 \text{ Дж}$);

n_0 — заряд ионов электролита;

c — концентрация ионов металла в растворе.

Нормальный электродный потенциал E_0 представляет собой потенциал, возникающий между металлом и раствором его ионов с концентрацией, равной 1 г-экв в литре*.

Заменяя в уравнении (128) R и F их числовыми значениями и переходя к десятичным логарифмам, получаем следующее выражение для величины электродного потенциала:

$$E_c = E_0 + \frac{0,0002}{n_0} T \lg c \quad (129)$$

или при температуре 25°C ($T = 298^\circ\text{K}$), принятой в настоящее время как «стандартная» температура, имеем:

$$E_c = E_0 + \frac{0,058}{n_0} \lg c. \quad (130)$$

Электродвижущая сила электрической цепи, как известно, определяется разностью потенциалов или, что то же, напряжени-

* Точнее с активностью, равной единице.

ем между полюсами (в случае электролитов — между электродами). Следовательно, если между электродами и раствором электролита возникают потенциалы $E_{c'}$ и $E_{c''}$, то электродвижущая сила (э. д. с.) гальванической цепи без учета диффузионного потенциала (см. ниже), будет равна:

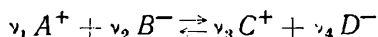
$$E = E_{c'} - E_{c''} = (E_0' - E_0'') + 0,02T \left(\frac{\lg c'}{n_0'} - \frac{\lg c''}{n_0''} \right)^*, \quad (131)$$

где n_0' и n_0'' , c' и c'' , E_0' и E_0'' — соответственно валентности ионов, их концентрации у электродов и нормальные электродные потенциалы.

Если в качестве электродов служит один и тот же металл ($E_0' + E_0''$) и заряд ионов у каждого из электродов одинаков ($n_0' - n_0'' = n_0$), то уравнение (166) примет следующий вид:

$$E = \frac{0,0002T}{n_0} \lg \frac{c'}{c''} \text{ вольт.} \quad (132)$$

При электролизе на катоде протекает разряд катионов, т. е. восстановительный процесс, а на аноде — разряд анионов, т. е. процесс окислительный. Следовательно, любую разность потенциалов между электродами можно рассматривать как потенциал данного окислительно-восстановительного процесса. Следовательно, если этот процесс протекает по схеме



то нормальный потенциал его определяется по уравнению

$$E = \frac{0,02}{n_0} T \lg \frac{[C^+]^{\nu_3} \cdot [D^-]^{\nu_4}}{[A^+]^{\nu_1} \cdot [B^-]^{\nu_2}}. \quad (133)$$

Для того чтобы при электролизе произвести разряд анионов (на катоде) и катионов (на аноде), необходимо извне приложить минимальную э. д. с. (E), численно равную алгебраической сумме разности электродных потенциалов:

$$E = E_{c'} - E_{c''} = \frac{0,058}{n_0} \lg \frac{c'}{c''},$$

где $E_{c'}$ и $E_{c''}$, c' и c'' — соответственно потенциалы катода и анода и концентрации ионов у катода (c') и анода (c'').

Эта минимальная или, что то же, *теоретическая* э. д. с. называется потенциалом разложения электроли-

* Значения $E_{c'}$ и $E_{c''}$ должны быть взяты каждое со своим знаком.

т а. Согласно законам термодинамики, э. д. с. гальванической цепи определяется также следующим уравнением:

$$E = - \frac{A}{n_0 F}, \quad (134)$$

где E — э. д. с. цепи в вольтах;

A — работа тока, выраженная в джоулях;

F — число Фарадея, равное 96500 кулонам.

Выражая работу A в больших калориях ($1 \text{ Дж} = 2,39 \times 10^{-4} \text{ ккал}$) и подставляя $F = 96500$ кулонам, получим:

$$E = - \frac{A}{n_0 \cdot 2,39 \cdot 10^{-4} \cdot 96500} = - \frac{A}{23,04 n_0}. \quad (135)$$

Если же работу данного химического процесса при электролизе выразить через его тепловой эффект или изменение свободной энергии, то согласно второму закону термодинамики получим:

$$E = \frac{Q}{23,04 n_0} + T \frac{dE}{dT}, \quad (136)$$

или

$$E = \frac{Q}{23,04 n_0} + k \Delta T, \quad (137)$$

или

$$E = - \frac{\Delta F}{23,04 n_0}. \quad (138)$$

В этих уравнениях:

Q — тепловой эффект и ΔF — изменение свободной энергии химического процесса при электролизе, выраженные в ккал на 1 г-моль вещества;

k — так называемый температурный коэффициент, который зависит от природы электролита. Так, например, для процесса электролиза хлористого натрия

$k = - 0,0004$, а для сульфатов двухвалентных металлов

$k = - 0,0001$ (на 1° повышения температуры).

Примечание. Для процессов электролиза, протекающих при сравнительно низких температурах, значение потенциала разложения электролита очень часто в практике подсчитывают по уравнению

$$E = \frac{Q}{23,04 n_0}, \quad (139)$$

так как в уравнении (136а) величина $k \Delta T$ при этом очень мала по сравнению с первым ее членом.

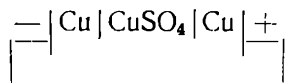
Практически при электролизе в электролите возникает так называемый диффузионный потенциал, вследствие того

что концентрация ионов электролита при этом в анодном и катодном пространствах изменяется, в результате чего между образующимися вновь растворами возникает добавочная разность (скачок) потенциалов. Эта добавочная разность потенциалов (диффузионный потенциал) или, как ее называют, обратная электродвижущая сила концентрационной поляризации электролита, может быть выражена следующим уравнением:

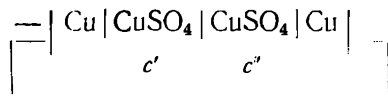
$$e_i' = \frac{l_{\text{Кат.}} - l_{\text{Ан.}}}{l_{\text{Кат.}} + l_{\text{Ан.}}} \cdot \frac{0,02T}{n_0} \lg \frac{c''}{c'}, \quad (173)$$

где $l_{\text{Кат.}}$ и $l_{\text{Ан.}}$ — соответственно подвижности катионов и анионов (ионные электропроводности);
 c'' — концентрация более концентрированного и
 c' — менее концентрированного раствора ($c' < c''$).

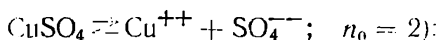
Рассмотрим, например, электролиз медного купороса с медными электродами



В процессе электролиза концентрация CuSO_4 у катода убывает, а у анода возрастает. Тогда цепь будет представлена в таком виде ($c' < c''$):



При этом за счет разности c' и c'' в растворе возникает диффузионный потенциал, а следовательно, появляется электродвижущая сила поляризации, величина которой определится (в данном случае



$$e_i' = \frac{0,02}{2} T \lg \frac{c''}{c'}. \quad (141)$$

Кроме концентрационной поляризации, иногда при электролизе возникает химическая поляризация e_i'' , вызванная недостаточной скоростью процессов и побочными реакциями, протекающими у электродов.

В процессах электролиза, протекающих с выделением газа, кроме диффузионного потенциала и химической поляризации, возникает так называемое перенапряжение, обусловленное задержкой газа на поверхности электрода при его выделе-

нии из раствора. Так, например, если электролиз серной кислоты производится на платиновых электродах, то величина потенциала разложения здесь будет меньше, чем при электролизе H_2SO_4 , на свинцовых электродах. Это объясняется тем, что образующиеся в процессе электролиза водород и кислород с поверхности свинцовых электродов удаляется в виде элементарных H_2 и O_2 гораздо труднее, чем с платиновых.

Практически перенапряжением называют разность между фактической и теоретической величиной потенциала разложения электролита. В технике большое значение имеет перенапряжение водорода, так как оно достигает иногда очень большой величины.

Так, например, при плотности тока 10 а/см^2 перенапряжение водорода на платиновом электроде равно $0,82 \text{ в}$, а при $0,1 \text{ а/см}^2$ перенапряжение равно: для платины $0,5 \text{ в}$, для железа и серебра $0,88 \text{ в}$, для углерода $1,1 \text{ в}$ и т. д.

Перенапряжение других газов не играет существенной роли в процессах промышленного электролиза. Перенапряжение водорода зависит от силы поляризующего тока и от материала электродов. Оно может быть вычислено по эмпирической формуле

$$e_i''' = a + b \lg i_0, \quad (142)$$

где i_0 — плотность тока при электролизе (сила тока в амперах на 1 см^2 поверхности электрода);
 a и b — эмпирические коэффициенты.

Из изложенного ясно, что фактическая электродвижущая сила V для разложения электролита всегда больше теоретической E на величину e_i , т. е.

$$V = E + e_i.$$

Отсюда сила тока во время электролиза определяется по уравнению:

$$i = \frac{V}{r_1 + r_2} = \frac{E + e_i}{r_1 + r_2}, \quad (143)$$

где V — внешняя электродвижущая сила, т. е. напряжение на клеммах ванны;

E — теоретическая э. д. с., т. е. теоретический потенциал разложения электролита;

e_i — э. д. с. поляризации и перенапряжения ($e_i = e_i' + e_i'' + e_i'''$);

r_1 — сопротивление внешней цепи;

r_2 — сопротивление электролита.

Таким образом, в практике электролиза напряжение на зажимах ванны, а следовательно, и динамомашин, всегда бывает

больше теоретической э. д. с., расходуемой только на работу разложения электролита. Эта избыточная часть работы электрического тока расходуется:

а) на преодоление внутреннего сопротивления электролизера, которое зависит от формы и материала диафрагм, проводимости и площади сечения электролита, расстояния между электродами, силы тока и т. п.;

б) на преодоление перенапряжения на электродах, которое зависит главным образом от материала электродов и плотности тока на них;

в) на компенсацию поляризационных явлений в электролите, которые зависят от характера процесса электролиза. Теоретический подсчет этого расхода электроэнергии по п. п. «а», «б» и «в» является довольно сложным вопросом специальной части технической электрохимии, и мы здесь на нем останавливаться не будем.

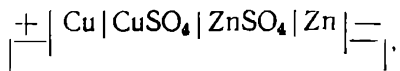
В целях уменьшения поляризационных явлений и внешнего перенапряжения водорода и других газов в практике работы промышленных установок обычно применяют перемешивание электролита, добавление в ванны деполяризаторов и т. п.

Таким образом, при расчетах и характеристике работы электролитических установок различают:

а) выход по току, который характеризует степень использования количества электричества независимо от напряжения тока и зависит от наличия побочных реакций при электролизе, и

б) расход электроэнергии на единицу получаемой продукции, который определяется не только количеством затраченного электричества, но и напряжением, и зависит от системы электролизера и других указанных выше факторов. Отношение теоретически необходимого на разложение электролита количества электроэнергии (работы) к практическому расходу ее в электролизере носит название коэффициента использования электроэнергии или к. п. д. электролизера (установки).

Пример 1. Нормальный потенциал меди при 25°C равен $E'_0 = +0,34$ в, а цинка $E''_0 = -0,760$ в. Вычислить для 25°C э. д. с. цепи без учета диффузионного потенциала



если: а) концентрация CuSO_4 равна 150 г/л, а ZnSO_4 — 50 г/л;

б) степень диссоциации CuSO_4 указанной концентрации $\alpha_1 = 0,25$; для ZnSO_4 $\alpha_2 = 0,42$.

Решение. Определим концентрацию ионов меди у медного электрода и цинка у цинкового электрода (мол. вес $\text{CuSO}_4 = 159,6$; мол. вес $\text{ZnSO}_4 = 161,5$):

$$c_{\text{Cu}^{++}} = 0,25 \frac{150}{159,6} = 0,235 \text{ г-ион/л};$$

$$c_{\text{Zn}^{++}} = 0,42 \frac{50}{161,5} = 0,130 \text{ г-ион/л}.$$

Отсюда по уравнению (130) получим (валентность меди и цинка $n_0 = 2$):

а) потенциал медного электрода в растворе CuSO_4 указанной концентрации

$$E_{\text{Cu}} = +0,340 + \frac{0,058}{2} \lg 0,235 = +0,312 \text{ в};$$

б) потенциал цинкового электрода в растворе ZnSO_4

$$E_{\text{Zn}} = -0,760 + \frac{0,058}{2} \lg 0,130 = -0,786 \text{ в}.$$

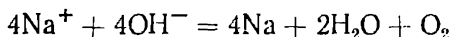
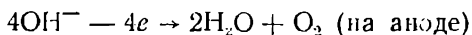
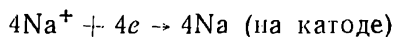
Электродвижущая сила определяется по уравнению (131)

$$E = E_{\text{Cu}} - E_{\text{Zn}} = +0,312 - (-0,786) = 1,098 \text{ в} (\sim 1,1 \text{ в}),$$

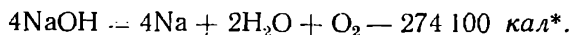
Ток в цепи идет от Cu к Zn ($E_{\text{Cu}} > E_{\text{Zn}}$), т. е. медь здесь будет служить положительным, а цинк отрицательным электродом.

Пример 2. Подсчитать потенциал разложения NaOH при выделении из него металлического натрия путем электролиза расплавленного едкого натра при температуре 300°C (573°K).

Решение. Электролиз расплавленного едкого натра теоретически протекает по следующей схеме:



или



Подсчитаем потенциал разложения NaOH

* Тепловой эффект реакции вычислен по закону Гесса на основании теплот образования H_2O и NaOH.

а) по уравнению (139) *

$$E = \frac{274,1 \frac{\text{ккал}}{\text{г}}}{23,04 \frac{\text{ккал}}{\text{г}} \cdot 4} = 2,97 \text{ в};$$

б) по более точному уравнению (137), (принимая K равным порядка — 0,0002):

$$E = \frac{274,1}{23,04 \cdot 4} + 0,0002(573 - 20) = 2,86 \text{ в};$$

а) по уравнению 138.

Изменение свободной энергии реакции разложения NaOH определится (см. табл. 21):

$$\Delta F = (\Delta F_{\text{O}_2} - 2\Delta F_{\text{H}_2\text{O}} + 4\Delta F_{\text{Na}}) - 4(\Delta F_{\text{Na}^+} + \Delta F_{\text{OH}^-}),$$

$$\Delta F = (0 + 2 \cdot 56,8 + 0) - 4(-32,26 - 62,58) = 266\,000 \text{ кал.}$$

Отсюда

$$E = \frac{266,0}{23,04 \cdot 4} = 2,88 \text{ в.}$$

ЗАКОНЫ ЭЛЕКТРОТЕРМИИ

Если через проводник проходит электрический ток, то при этом происходит выделение тепла, т. е. нагревание проводника. По закону Джоуля количество тепла (Q), которое развивает электрический ток в проводнике, будет зависеть от мощности тока W и времени прохождения его через проводник, т. е.

$$Q = 2,39 \cdot 10^{-4} W \tau,$$

где Q — количество тепла, выделяющееся в проводнике, в больших калориях;

W — мощность тока в ваттах;

τ — время прохождения тока через проводник в секундах;

$2,39 \cdot 10^{-4}$ — тепловой эквивалент работы электрического тока. **

В случае постоянного тока ($W = V_i = ri^2$) величина Q определяется по уравнению

$$Q = 2,39 \cdot 10^{-4} Vi \tau = 2,39 \cdot 10^{-4} ri^2 \tau, \quad (144)$$

где V — напряжение в проводнике в вольтах;

i — сила тока в амперах;

r — сопротивление проводника в омах.

* В данном случае $n_0=4$ (при реакции разложения участвуют 4 электрона). Не следует забывать, что Q и ΔF в уравнениях (136)—(139) выражены в ккал/г-моль.

** В технических расчетах величину теплового эквивалента работы электрического тока обычно принимают равной $2,4 \cdot 10^{-4}$.

При переменном токе ($W = Vi \cos \varphi$) величина Q равна:

$$Q = 2,39 \cdot 10^{-4} Vi \tau \cos \varphi, \quad (145)$$

где $\cos \varphi$ — коэффициент мощности.

Эти уравнения и служат основой расчета всякого электротермического процесса.

При расчете сопротивления нагревателя применяют формулу

$$r = \frac{\rho L}{S},$$

где r — сопротивление проводника в омах;

ρ — удельное его сопротивление;

L — длина проводника (обычно в метрах);

S — площадь поперечного сечения проводника в мм^2 .

Пример 1. В 500 мл воды опущена проволока, имеющая сопротивление 30 ом. Через сколько времени вода нагреется до 80°C , если первоначальная ее температура была 20°C , а сила тока, проходящего через проволоку, равна 3 а. Теплотери в окружающую среду не учитывать.

Решение. Для нагрева 500 мл воды от 20° до 80°C требуется тепла (теплоемкость воды равна 1,0):

$$Q = 500 \cdot 1,0(80 - 20) = 30\,000 \text{ кал (или 30 ккал)}.$$

Это тепло должно быть передано воде, греющей проволокой. Таким образом, последняя при прохождении через нее тока силой в 3 а должна выделить 30 000 кал в течение τ сек. Согласно закону Джоуля

$$Q = 2,39 \cdot 10^{-4} ri \tau \text{ ккал}.$$

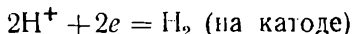
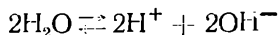
Подставляя сюда $r=30$ ом, $i=3$ а и $Q=30$ ккал, получим:

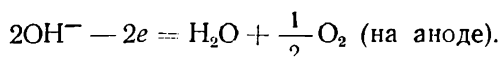
$$\tau = \frac{30}{2,39 \cdot 10^{-4} \cdot 30 \cdot 3^2} = 465 \text{ сек (7 мин 45 сек)}.$$

ПРИМЕРЫ РАСЧЕТОВ

Пример 1. Ток силой в 10 а пропускают в течение 1 часа через воду, подкисленную серной кислотой. Определить, сколько при этом выделится сухого газа на обоих электродах, если барометрическое давление окружающего воздуха 740 мм рт. ст. и температура 27°C .

Решение. Процесс электролиза подкисленной воды протекает по уравнениям





Таким образом, на каждый электрон выделяется на электродах $\frac{1}{2}$ *г-моль* H_2 и $\frac{1}{4}$ *г-моль* O_2 , а всего $\frac{3}{4}$ *г-моль* обоих газов ($m = \frac{3}{4} = 0,75$). Отсюда общее количество выделяющегося газа (приведенного к нормальным условиям) определяется по уравнению (125)

$$n = \frac{0,75 \cdot 10 \cdot 60 \cdot 60}{96\,500} = 0,280 \text{ г-моль } (\text{H}_2 + \text{O}_2).$$

Это составит при 740 мм рт. ст. и 27° С (по уравнению Менделеева — Клапейрона)

$$V = 0,280 \cdot 0,0821 \cdot 300 \cdot \frac{760}{740} = 7,007 \text{ л.}$$

Пример 2. При помощи электролиза воды требуется получить 0,6 л гремучего газа при температуре 20° С и давлении 740 мм рт. ст. Сколько для этого потребуется времени, если сила тока при электролизе равна 2 а?

Решение. Гремучий газ состоит из 2 объемов водорода и 1 объема кислорода. Следовательно, 0,6 л его состоят из 0,4 л H_2 и 0,2 л O_2 .

Определяя по формуле Менделеева — Клапейрона вес того и другого газа, получим:

$$G_{\text{H}_2} = \frac{2,0 \cdot 740 \cdot 0,4}{760 \cdot 0,0821 \cdot 293} = 0,0325 \text{ г } \text{H}_2,$$

$$G_{\text{O}_2} = \frac{32,0 \cdot 740 \cdot 0,2}{760 \cdot 0,0821 \cdot 293} = 0,2591 \text{ г } \text{O}_2.$$

Определим по уравнению (124) время, необходимое для получения 0,6 л гремучего газа (эквив. вес $\text{H}_2 = 1,0$; $\text{O}_2 = \frac{16,0}{2} = 8,0$; $i = 2$ а):

$$\tau = \frac{96\,500 \cdot G}{zi},$$

или

$$\tau = \frac{96\,500 \cdot 0,0325}{1,0 \cdot 2} = 1560 \text{ сек (26 мин),}$$

или, что то же, (проверяем по кислороду)

$$\tau = \frac{96\,500 \cdot 0,2591}{8,0 \cdot 2} = 1560 \text{ сек (26 мин).}$$

Пример 3. Железная проволока помещена в качестве катода в раствор соли цинка. Длина погруженной в раствор части проволоки равна 1 м; диаметр ее 4 мм. Ток плотностью в 2 а на 1 дм² проходил через нее в течение 40 мин. Какова толщина отложившегося слоя цинка на проволоке, если цинк распределился на ней равномерно (уд. вес цинка 7,1)?

Решение. Площадь поверхности проволоки, погруженной в раствор, равна:

$$F = \pi dL,$$

где $\pi = 3,14$; $d = 4 \text{ мм} = 0,4 \text{ см}$, $L = 1,0 \text{ м}$ (100 см).

Отсюда

$$F = 3,14 \cdot 0,4 \cdot 100 = 125,6 \text{ см}^2 \text{ (1,256 дм}^2\text{)}.$$

Плотность тока на 1 дм² равна 2 а. Следовательно, сила тока в проводнике $i = 1,256 \cdot 2 = 2,512 \text{ а}$. Отсюда количество отложившегося цинка на поверхности проволоки за 40 мин. (2400 сек) составит (эквив. вес цинка $z = \frac{65,4}{2} = 32,7$):

$$G = \frac{i \tau z}{96500} = \frac{2,512 \cdot 2400 \cdot 32,7}{96500} = 2,04 \text{ г Zn}.$$

Объем, занимаемый этим количеством цинка, равен:

$$V = \frac{2,04}{7,1} = 0,288 \text{ см}^3.$$

При площади в 125,6 см² толщина слоя цинка равна:

$$b = \frac{0,288}{125,6} = 0,0023 \text{ см (23 м)}.$$

Пример 4. Металлический предмет необходимо покрыть слоем никеля толщиной в 0,3 мм. Поверхность покрываемого предмета равна 100 см². Уд. вес никеля 9,0. Сколько времени требуется пропускать ток через раствор соли никеля силой в 3 а, если выход по току равен 90%?

Решение. Количество никеля, которое требуется отложить на металлическом предмете, равно:

$$100 \cdot 0,03 = 3 \text{ см}^3, \text{ или } 3 \cdot 9,0 = 27 \text{ г Ni}.$$

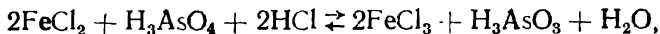
По уравнению (126) определим $G_{\text{теорет.}}$:

$$G_{\text{теорет.}} = \frac{27}{0,9} = 30 \text{ г Ni}.$$

Отсюда по уравнению (124) время, необходимое на покрытие, составит (эквив. вес никеля $z = \frac{58,7}{2} = 29,35$):

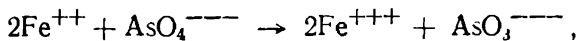
$$\tau = \frac{96500 \cdot 30}{29,35 \cdot 3} = 32890 \text{ сек (9 час 8 мин 6 сек)}.$$

Пример 5. Подсчитать нормальный потенциал окислительно-восстановительной реакции



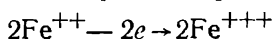
если константа равновесия ее равна $1,46 \cdot 10^{-5}$.

Решение. Константа равновесия данного окислительно-восстановительного процесса определится:



$$K = \frac{[\text{Fe}^{+++}]^2 [\text{AsO}_3^{---}]}{[\text{Fe}^{++}]^2 [\text{AsO}_4^{---}]} = 1,46 \cdot 10^{-5}.$$

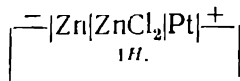
Значение n_0 в этой реакции равно двум



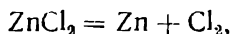
Отсюда по уравнению (133) получим

$$E = \frac{0,0002 \cdot 291}{2} \lg 1,46 \cdot 10^{-5} = 0,141 \text{ в.}$$

Пример 6. Имеется гальваническая цепь



Подсчитать стандартное изменение свободной энергии при разложении хлористого цинка



если электродный потенциал цинка в 1 н растворе ZnCl_2 при 25°C равен $-0,762$ в, а хлора $+1,358$ в.

Решение. Разность потенциалов данной цепи определяется по уравнению

$$E = E_1 - E_2, \text{ или } E = 1,358 - (-0,762) = +2,120 \text{ в.}$$

По уравнению (138) имеем:

$$\Delta F = -23,04 \cdot 2,120 \cdot 2 = -97,69 \text{ ккал на 1 моль } \text{Cl}_2.$$

ЗАДАЧИ

1. Через подкисленную воду при температуре 24°C и барометрическом давлении 740 мм рт. ст. проходит ток силой 1,5 а. Подсчитать, сколько потребуется времени для получения 50,0 мл гремучего газа, с учетом в нем водяных паров, парциальное давление которых при данных условиях составляет 19 мм рт. ст.

Ответ. 2 мин, 47 сек.

2. В течение 5 час через разбавленный раствор H_2SO_4 пропускают ток силой в 1,54 а. Определить объем выделившегося при этом водорода, если температура во время электролиза равна $18^\circ C$ и давление 737 мм рт. ст.

Ответ. 3,50 л.

3. Через раствор $CuCl_2$ проходит ток силой в 1,5 а. При этом через 5 час было получено 8,0 г меди. Определить: а) выход по току; б) сколько за это время должно теоретически разложиться электролита ($CuCl_2$).

Ответ. а) 91,2%; б) 18,84 г.

4. Ток силой 50 а за 5 час выделил 281 г рафинированной меди. Определить выход по току.

Ответ. 95,0%.

5. Металлическая пластинка общей поверхностью 300 см^2 должна быть покрыта слоем серебра толщиной в 0,015 мм; уд. вес серебра 10,5. Подсчитать, сколько времени нужно пропускать ток силой в 0,5 а через раствор серебряной соли.

Ответ. 2,26 часа.

6. Железо получается электролизом сернокислой закиси железа $FeSO_4$. Подсчитать, какое количество железа теоретически выделяет 1 а-ч электро-энергии и какое минимальное напряжение требуется для электролиза.

Ответ. а) 1,05 г электролитического железа; б) 2,5 в.

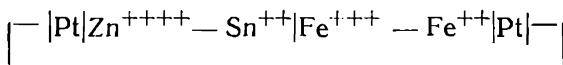
7. При электролизе медного купороса с медными электродами получено 0,3 г меди. Перед электролизом концентрация раствора у анода составляла 1,214 г/л Cu , а после электролиза 1,430 г/л. Подсчитать величину чисел переноса: а) ионов меди; б) сульфат-ионов при данных условиях.

Ответ: а) 0,28; б) 0,72.

8. При измерении потенциала раствора сульфата кадмия получены следующие результаты: при силе тока 0,11 а величина потенциала равна 2,6 в, а при 0,192 а она составляет 3,0 в. Подсчитать потенциал разложения сульфата кадмия.

Ответ. 2,07 а.

9. Имеется окислительно-восстановительная гальваническая цепь, в которой концентрация соответствующих ионов у электродов равна 1 м:



Потенциал электрода $Sn^{++++} - Sn^{++}$ при $25^\circ C$ равен $E_1 = +0,130$ в, а $Fe^{+++} - Fe^{++}$ при тех же условиях $E_2 = +0,748$ в. Определить: а) какой из полюсов будет отрицательным; б) э. д. с. цепи; в) стандартное изменение свободной энергии системы.

Ответ. а) Платиновый электрод в растворе солей олова является отрицательным; б) 0,618 в; в) 28480 кал.

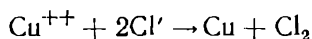
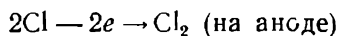
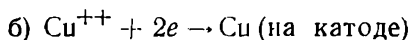
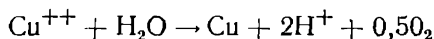
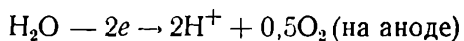
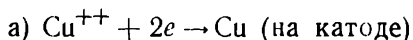
10. Подсчитать: а) потенциал разложения поваренной соли при электролизе с ртутным катодом, если теплота образования амальгамы натрия равна 1900 кал. Определить также: б) сколько килограмм хлора; в) едкого натри; г) водорода дает 1 кв-ч электро-энергии при электролизе поваренной соли, если напряжение у ванны 3,6 в, а выход по току 90%.

Ответ. а) 3,4 в; б) 0,340 кг Cl_2 ; в) 0,356 кг $NaOH$; г) 0,0159 кг H_2 .

11. Определить: а) теоретическую работу тока для получения 1 кг натрия при электролизе расплавленного едкого натра и б) к. п. д. установки, если напряжение на зажимах ванны равно 5,0 в и выход по току 40%.

Ответ. а) 3,45 кв-ч на 1 кг Na ; б) 23,7%.

12. Какое минимальное напряжение должно быть при электролизе
а) CuSO_4 б) CuCl_2 , если основные реакции, протекающие при этом, будут:



Ответ: вычислено по уравнению (38): а) 0,89 в, б) 1,02 в.

13. В термостате имеется 850 л воды, подогретой до 25°C . Однако вследствие теплопотерь в окружающую среду вода в термостате охлаждается и через 1 час температура ее снижается до $24,8^\circ\text{C}$. Для поддержания постоянной температуры (25°C) воду в термостате подогревают электрическим током. В качестве нагревателя служит обмотка из никелина длиной в 2,6 м с сопротивлением в 8,14 ом/м. Подсчитать, какой силы электрический ток необходимо пропускать через обмотку для поддержания постоянной температуры термостата.

Ответ: 0,21 а.

14. Требуется нагреть 5 л воды от температуры 20° до 100°C при помощи тока силой в 4 а. В качестве нагревателя служит обмотка из нихромовой проволоки, длина которой 2 м и сопротивление 65 ом/м. Сколько потребуется времени на нагревание воды (тепловыми потерями в окружающую среду пренебречь)?

Ответ: 13 мин 20 сек.

РАСЧЕТЫ ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ ПРОЦЕССОВ

Несмотря на большое разнообразие химических производств, большинство процессов химической переработки сырья и полупродуктов производства осуществляется: а) методами «термической» обработки* исходных материалов (обжиг, плавка, крекинг, термическое разложение и т. п.), б) каталитическим путем (синтез, контактное окисление и т. п.), в) электрохимическим путем (электролиз растворов и расплавленных солей), г) физико-химическими методами (выщелачивание и кристаллизация, сжижение и ректификация, экстрагирование и перегонка и т. п.), д) сочетанием одного из указанных методов с другим (каталитический крекинг, гидрирование жидкого топлива и полимеризация и т. п.).

Получение почти любого товарного продукта химической технологии включает в себя несколько стадий производства. Однако каждая из этих стадий осуществляется каким-либо одним из указанных выше методов обработки исходных материалов. Так, например: 1) коксохимическое производство включает в себя

* В строгом смысле под термической обработкой материалов обычно понимается механическая обработка их при высоких температурах, т. е. такая обработка, при которой обрабатываемый материал не подвергается химическим изменениям.

следующие основные стадии *: а) коксование угля методом термической его обработки, б) выделение из прямого газа надсмольной воды, сырого бензола и каменноугольной смолы путем его конденсации, в) переработку надсмольной воды, сырого бензола и каменноугольной смолы путем физико-химической их обработки (отгонка аммиака из надсмольных вод, фракционированная перегонка смолы и т. д.); 2) контактное производство серной кислоты осуществляется при помощи следующих основных химических процессов: а) обжига железного колчедана или других сернистых руд, б) контактное окисление полученного при этом сернистого газа в серный ангидрид, в) абсорбции последнего водным раствором серной кислоты и т. д. Очень многие химические производства в отдельных своих стадиях имеют совершенно тождественные категории процессов. Так, например: а) производство свинца, цинка, чугуна, олова и фосфора в стадии «термической» обработки сырья основано на тождественных процессах восстановительной плавки; б) в основе производства азота, кислорода и гелия из воздуха или получения водорода и углеводородов из коксового или искусственного нефтяного газа лежат: метод глубокого охлаждения и последующая ректификация сжиженной смеси указанных газов; в) производство бензина, керосина и масел из нефти, а также выделение товарных продуктов (этилового спирта, ацетона, молочной кислоты и др.), получаемых в результате биохимической обработки растительного сырья или сахаров при гидролизе древесины, осуществляется методом дробной перегонки исходных материалов и т. д.

Отсюда естественно, что и методика техно-химических расчетов каждой одноименной категории производственных процессов более или менее однотипна независимо от рода производства. В каждом случае здесь может только: а) несколько усложняться или, наоборот, упрощаться эта методика в зависимости от состава исходных продуктов и характера побочных процессов, сопровождающих основной процесс; б) изменяться порядок цифр в расчетах в зависимости от величины тех или иных констант, участвующих в данном процессе компонентов и т. п.

Принцип расчета любого одноименного процесса всякий раз остается одним и тем же. Так, например: а) подвергается ли электролизу поваренная соль, производится ли электролитическое рафинирование меди, получается ли металлический алю-

* Каждая из основных стадий химического производства включает в себя также целый ряд подготовительных процессов (операций) механического, а в отдельных случаях физико-химического характера, как, например, измельчение твердых видов сырья и полуфабрикатов, очистка исходных материалов и т. п.

миний электролизом бокситов и т. п., — во всех аналогичных случаях стадия электролиза каждого из указанных производств рассчитывается на основе законов Фарадея и соответствующих стехиометрических уравнений, б) подвергаются ли ректификации сжиженные газы или простой дробной перегонки смеси жидкостей. — во всех случаях расчет основывается на законах равновесия жидкой и газообразной фаз этих смесей и т. д.

Поэтому мы здесь не будем останавливаться на всем многообразии расчетов производственных процессов в химической промышленности. Рассмотрим лишь типовые и наиболее распространенные в промышленной практике материальные и тепловые расчеты производственных процессов, как то: а) «термическую» обработку некоторых видов органического и минерального сырья (газификация и коксование угля, газификация торфа, обжиг железного колчедана, электротермическое получение карбида кальция, ферросилиция и окиси азота), б) каталитические процессы синтеза и окисления аммиака, конверсии окиси углерода и окисления сернистого газа, в) электрохимические производства, г) один из наиболее сложных физико-химических методов промышленной переработки сырья — сжижение и ректификацию газовых смесей в (частности воздуха). Приведенные расчеты производственных процессов охватывают собой значительную и наиболее сложную и важную часть процессов химической технологии. Освоение этих расчетов дает возможность технологу методически правильно подойти к расчету материального и теплового баланса почти любого химического производства.

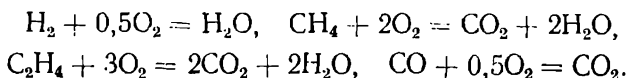
УГОЛЬ, ЕГО СЖИГАНИЕ И ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА

Примеры расчетов

Пример 1. Сухой коксовый газ имеет состав (по объему): 56,0% H_2 , 25,5% CH_4 , 2,5% тяжелых углеводородов (C_nH_m), 7,0% CO , 2,6% CO_2 , 0,7% O_2 и 5,7% N_2 . Подсчитать: а) количество сухого воздуха для полного сгорания этого газа, если коэффициент избытка воздуха $\alpha = 1,1$; б) состав продуктов сгорания.

Решение. Расчет ведем на 100 м³ или 100 кг-моль газа; при этом принимаем тяжелые углеводороды за этилен C_2H_4 .

Реакции при полном сгорании составных частей коксового газа выражаются уравнениями:



Отсюда потребное количество кислорода для сгорания коксового газа составит:

$$56,0 \cdot 0,5 + 25,5 \cdot 2 + 2,5 \cdot 3 + 7,0 \cdot 0,5 - 0,7 = 89,3 \text{ м}^3,$$

или, что то же, 89,3 кг-моль кислорода на 100 кг-моль коксового газа.

Воздух содержит $\frac{79}{21} = 3,76 \text{ м}^3$ азота на 1 м^3 кислорода; поэтому теоретический расход сухого воздуха составит:

$$89,3 + 3,76 \cdot 89,3 = 425,1 \text{ м}^3,$$

или при коэффициенте избытка его $\alpha = 1,1$:

$$1,1 \cdot 425,1 = 467,6 \text{ м}^3 \quad (467,6 \cdot 1,293 = 603,6 \text{ кг}).$$

Количество продуктов сгорания составит:

CO ₂ —от сгорания CH ₄		25,5 м ³
» » C ₂ H ₄	. 2,5 · 2 =	5,0 »
» » CO		7,0 »
с коксовым газом		2,6 »
Итого		40,1 м ³
H ₂ O—от сгорания H ₂		56,0 м ³
» CH ₄		25,5 · 2 = 51,0 »
» C ₂ H ₄		2,5 · 2 = 5,0 »
Итого		112,0 м ³
N ₂ —с воздухом		1,1 · 3,76 · 89,3 = 369,3 м ³
» коксовым газом		5,7 »
Итого		375,0 м ³
O ₂ —введено с избытком воздуха		0,1 · 89,3 = 8,9 м ³
Всего		536,0 м ³

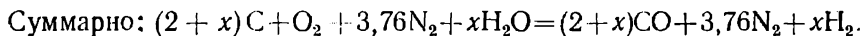
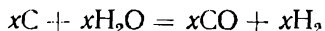
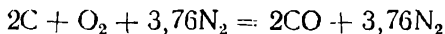
Таким образом, на 100 м³ сгоревшего газа получается 536,0 м³ влажных или 536,0 — 112,0 = 424,0 м³ сухих продуктов сгорания. Отсюда сухие продукты сгорания имеют состав:

CO ₂	$\frac{40,1 \cdot 100}{424,0} = 9,5\%$
N ₂	$\frac{375,0 \cdot 100}{424,0} = 88,4\%$
O ₂	$\frac{8,9 \cdot 100}{424,0} = 2,1\%$
Итого	. . . 100,0%

Пример 2. Подсчитать, какой должен быть состав паровоздушной смеси, чтобы окиси углерода и водорода ($\text{CO} + \text{H}_2$) в продуктах газификации было втрое больше, чем азота.

Решение. Расчет ведем на 1 кг-моль кислорода или, что то же, на $(1 + 3,76)$ кг-моль воздуха.

Обозначив количество водяного пара через x кг-моль, на 1 кг-моль кислорода, получим:



Таким образом, в продуктах газификации содержится:

CO	.	2 + x	кг-моль (или объемов)
N ₂	.	3,76	» » »
H ₂	.	x	» » »

По условию задачи азот в них должен составить $\frac{1}{3}$ от $(\text{CO} + \text{H}_2)$.

Следовательно

$$3,76 = \frac{1}{3}(2 + x + x) = \frac{2 + 2x}{3}.$$

Отсюда

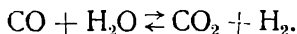
$$x = 4,64 \text{ кг-моль.}$$

На 4,76 кг-моль воздуха требуется 4,64 кг-моль H_2O , или на 1 м³ воздуха:

$$\frac{1 \cdot 4,64}{4,76} = 0,975 \text{ м}^3 \text{ водяных паров.}$$

Пример 3. Смешанный газ следующего состава: 36% CO, 5% CO₂, 33% H₂, 21,5% N₂, 4% H₂O и 0,5% CH₄, подвергается конверсии при температуре 530° С и давлении 1 атa; равновесие при конверсии равно 90%. Сколько требуется водяного пара на 100 м³ этого газа, чтобы содержание CO в сухом конвертированном газе было не более 3%?

Решение. Реакция конверсии:



Константа равновесия этой реакции при 530° С равна 0,245 (см. табл. 24, реакция 15 или рис. 18):

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

Подставляя сюда $T = 530 + 273 = 803^\circ \text{K}$, получим:

$$K = K_p = 0,245.$$

Считая, что равновесие достигает 90%, расчетное значение K составит: $0,245 \cdot 0,9 = 0,220$. Следовательно,

$$K = \frac{[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CO}_2][\text{H}_2]} = 0,220.$$

Обозначим количество водяного пара, взятого на 100 м³ сырого газа, через x м³. Тогда газ до конверсии имеет следующий состав:

CO	36 : 22,4 = 1,608 кг-моль
CO ₂	5 : 22,4 = 0,223 »
H ₂	33 : 22,4 = 1,474 »
N ₂	21,5 : 22,4 = 0,960 »
CH ₄	0,5 : 22,4 = 0,022 »
H ₂ O	($x + 4$) : 22,4 = 0,0446 x + 0,179 кг-моль

или сухого газа

$$1,608 + 0,223 + 1,474 + 0,960 + 0,022 = 4,287 \text{ кг-моль.}$$

Процесс конверсии идет без изменения объема газа. Следовательно, если в конвертированном газе осталось y кг-моль CO, то прореагировано: $(1,608 - y)$ кг-моль CO и столько же H₂O. За счет этого образуется по $(1,608 - y)$ кг-моль CO₂ и H₂.

Отсюда объем сухого конвертированного газа определится по уравнению

$$4,287 - (1,608 - y) + 2(1,608 - y) = 5,895 - y \text{ кг-моль.}$$

Окиси углерода, по условию задачи, здесь должно быть не более 3%, т. е.

$$0,03 = \frac{y}{5,895 - y}.$$

Отсюда

$$y = 0,172 \text{ кг-моль CO.}$$

Таким образом, в процессе конверсии прореагирует по $1,608 - 0,172 = 1,436$ кг-моль CO и H₂O.

За счет этого образуется по 1,437 кг-моль CO₂ и H₂. Следовательно, газ после конверсии имеет состав:

CO	0,172 кг-моль
CO ₂	0,223 + 1,436 = 1,659 »
H ₂	1,474 + 1,436 = 2,910 »
N ₂	0,960 »
CH ₄	0,022 »
H ₂ O	0,0446 x + 0,179 + 1,437 = 0,0446 x + 1,258 кг-моль

По значению константы равновесия находим x , т. е. количество водяных паров, взятых на 100 м^3 смешанного газа.

$$K = \frac{[\text{CO}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CO}_2] \cdot [\text{H}_2]} = T \frac{0,172 \cdot (0,0446x - 1,258)}{1,659 \cdot 2,910} = 0,220.$$

Отсюда

$$x = \frac{1,280}{0,00765} = 167 \text{ м}^3 \text{ Н}_2\text{О на } 100 \text{ м}^3 \text{ смешанного газа.}$$

В связи с тем, что с расчетами конверсии окиси углерода водяными парами в производственной практике приходится встречаться довольно часто, приводим номограмму (рис. 19), составленную Н. М. Жаворонковым и С. Н. Тихмисевым для этих расчетов. Номограмма состоит из 7 шкал, из которых 2 слепые.

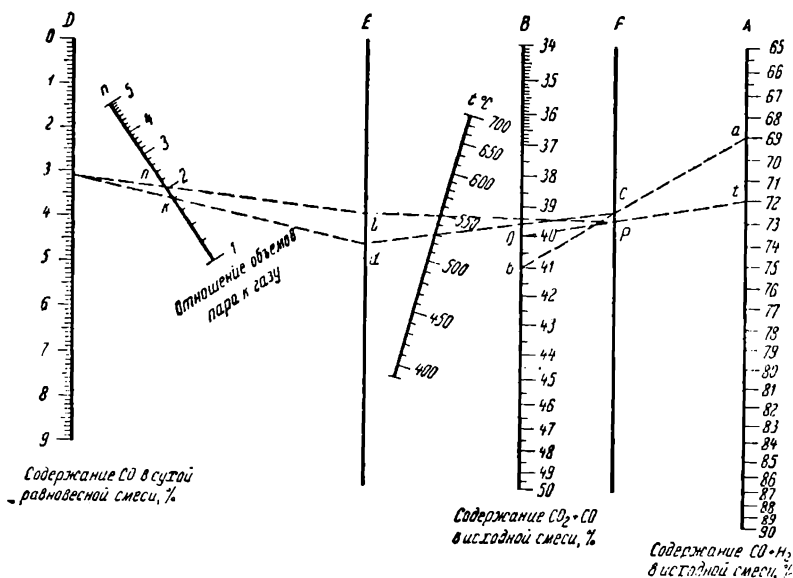


Рис. 19. Номограмма для расчета конверсии окиси углерода.

На шкале *A* номограммы откладывают процентное содержание суммы окиси углерода и водорода в исходной смеси, а на шкале *B* — суммы двуокиси и окиси углерода в ней.

На шкале $t^{\circ}\text{C}$ дается температура конверсии, на шкале D — процентное содержание окиси углерода в конвертированном газе и на шкале n — отношение объемов водяного пара к газу.

Пользуясь номограммой, подсчитаем объем водяных паров, который необходимо брать для конверсии окиси углерода, соблюдая заданные условия: а) температура конверсии 530°C ;

б) содержание СО в сухом конвертированном газе не более 3%. В исходном газе сумма $\text{CO} + \text{H}_2$ равна 69%, а сумма $\text{CO}_2 + \text{CO} = 41\%$.

Откладываем на шкале *A* значение $\text{CO} + \text{H}_2$, равное 69 (точка *a*), а на шкале *B* — значение $\text{CO}_2 + \text{CO}$, равное 41 (точка *b*). Соединяем эти точки прямой линией *ab*. При этом последняя пересекает слепую шкалу *F* в точке *c*, которую соединяем прямой линией со второй слепой шкалой *E* так, чтобы эта линия пересекала температурную шкалу $t^\circ\text{C}$ в точке заданной температуры (530°C). На слепой шкале при этом откладывается точка *d*, которую соединяем со шкалой *D* в точке *z* — процентного содержания окиси углерода в сухом конвертированном газе. При этом на шкале *n* отложилась точка *k*, значение которой равно $\sim 1,8$. Эта цифра показывает, что на 1 объем (м^3) исходного газа следует брать 1,8 объема (м^3) водяного пара.

Примечание. Расхождение с вычисленным составляет +7%; расхождение получилось вследствие того, что номограмма построена из расчета конвертированной газовой смеси в равновесном состоянии, в то время как мы при расчете исходили из 90% достигнутого равновесия. С учетом процента конверсии практическое количество водяного пара, вычисленное по номограмме, составит $0,9 \cdot 1,8 = 1,62 \text{ м}^3$ (расхождение с вычисленным около 3%).

Если конверсии подвергается газ состава: 36% CO , 30% H_2 , 4% CO_2 и 24% N_2 , при температуре 550°C и если при этом в сухом конвертированном газе должно быть окиси углерода не более 3%, то подсчет по номограмме показывает, что в данном случае необходимо брать около 2 объемов водяного пара на 1 объем исходной газовой смеси.

Пример 4. При газификации угля чистым воздухом в зоне горения развивается температура до 1500°C , что затрудняет процесс. В целях снижения температуры в генератор вместе с воздухом вдувают водяной пар. Практикой установлено, что оптимальная температура газификации равна $1000\text{—}1100^\circ\text{C}$. Подсчитать, сколько нужно водяного пара на 1 м^3 воздуха, чтобы температура при газификации была 1000°C .

Примечание. При подсчетах принимаем, что содержание углерода в топливе равняется 100% и весь углерод сгорает в CO .

Решение. Подсчитаем температуру, которая достигается в зоне горения при газификации угля, приняв при этом, что генератор теряет в окружающую среду 10% тепла. Температура горения определится из уравнения

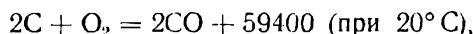
$$t = \frac{Q}{\sum mc_p},$$

где Q — алгебраическая сумма прихода тепла в зоне горения, которая составляет из суммы теплового эффек-

та реакции горения (q_1) и физического тепла, вносимого в зону горения коксом (q_2), минус теплопотери в окружающую среду (q_3) *, т. е. $Q = q_1 + q_2 - q_3$;

$\sum mc_p$ — сумма произведений из количества полученных продуктов горения на их среднюю теплоемкость.

Подсчитаем величину Q . При сгорании углерода в СО выделяется тепла (см. табл. 17):



или при 1000°C ($T = 1273^\circ \text{K}$) **

$$q_1 = 60320 - 4,298T + 3,594 \cdot 10^{-3} T^2 + 1,25 \cdot 10^{-6} T^3$$

(см. табл. 24).

Подставляя сюда значение $T = 1273^\circ \text{K}$, получим:

$$q_1 = 60320 - 4,298 \cdot 1273 + 3,594 \cdot 10^{-3} \cdot 1273^2 + 1,25 \cdot 10^{-6} \cdot 1273^3,$$

откуда

$$q_1 = 63250 \text{ ккал на 2 кг-атома (24 кг) углерода,}$$

или

$$q_1 = 31625 \text{ ккал на 1 кг-атом (12 кг) углерода.}$$

Кокс в генераторе к зоне горения подходит с температурой $\sim 1000^\circ \text{C}$. Средняя теплоемкость его (см. табл. 13) при 1000°C составит:

$$\bar{c} = 0,19025 + 0,220625 \cdot 10^{-3} \cdot 1000 + 0,050 \cdot 10^{-6} \cdot 1000^2 = 0,461 \text{ ккал/кг,}$$

или

$$\bar{c} = 0,461 \cdot 12 = 5,532 \text{ ккал/кг-атом.}$$

Отсюда теплосодержание 1 кг-атома (12 кг) кокса при 1000°C равно:

$$q_2 = 5,532 \cdot 1000 = 5532 \text{ ккал.}$$

* Теплосодержание воздуха, поступающего в генератор, не учитываем, так как оно составит незначительную долю от общего количества тепла q_1 и q_2 (см. пример 8, стр. 300).

** Здесь правильнее было бы вычислить величину q не при 1000°C , а при той температуре, которая определится ниже из уравнения $t = \frac{Q}{\sum mc_p}$. Однако при этом расчет значительно усложняется; ошибка, допускаемая при подобном подсчете температуры, не превышает 2—3%.

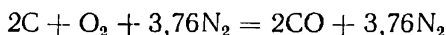
Потери тепла в окружающую среду составляют 10% от прихода его, т. е.

$$q_3 = 0,1(q_1 + q_2) = 0,1(31625 + 5532) = 3716 \text{ ккал.}$$

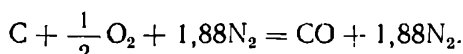
Отсюда

$$Q = q_1 + q_2 - q_3 = 31625 + 5532 - 3716 = 33440 \text{ ккал.}$$

Теоретически продукты сгорания содержат в своем составе CO, полученную за счет сгорания углерода, и азот, идущий с воздухом в количестве 3,76 кг-моль на 1 кг-моль кислорода:



или



Отсюда температура зоны горения определится из уравнения

$$t = \frac{33440}{\bar{C}_{CO} + 1,88\bar{C}_{N_2}}.$$

Так как теплоемкость CO и N₂ в свою очередь также зависит от температуры, то, подставляя сюда выражение этой зависимости, получим уравнение, которое ввиду его сложности решить трудно. Поэтому определяем t методом интерполяции. Примем t равной 1500° С. Теплосодержание указанных газов при этой температуре составит (см. табл. 16):

CO	11730 ккал
N ₂ 1,88 · 11600 = 21810 »	
Итого	$Q' = 33540 \text{ ккал.}$

Значение $Q' > Q$. Принимаем $t = 1400^\circ \text{C}$; при этой температуре теплосодержание (CO + 1,88 N₂) (см. табл. 16) будет равно:

CO	10890 ккал
N ₂ 1,88 · 10760 = 20230 »	
Итого	$Q'' = 31120 \text{ ккал}$

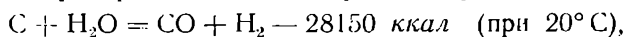
Следовательно, $Q'' < Q$. Таким образом, имеем:

$$\begin{array}{ll} 1500 - 1400 = 100^\circ \text{C} & 33540 - 31120 = 2420 \text{ ккал} \\ t - 1400 = \Delta t & 33440 - 31120 = 2320 \text{ »} \end{array}$$

Отсюда

$$\Delta t = \frac{2320 \cdot 100}{2420} = 96^\circ \text{C} \text{ или } t = 1400 + 96 = 1496^\circ \text{C}.$$

Следовательно, при газификации угля чистым воздухом можно достичь внутри генератора температуры 1496°C . Нами же в условиях задачи принято, что температура газификации должна быть 1000°C . Снижение температуры можно достичь вдуванием в генератор не чистого воздуха, а паровоздушной смеси:



или 28 100 ккал при 1000°C (см. табл. 24, уравнение 10).

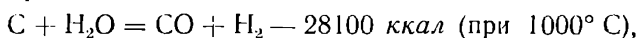
Выше мы определили, что при вдувании в генератор 0,5 кг-моль $\text{O}_2 + 1,88$ кг-моль N_2 , т. е. 2,38 кг-моль воздуха (на 1 кг-атом углерода) в зоне горения выделится 33 440 ккал тепла. Принимая температуру отходящих газов (CO и N_2) равной 1000°C , находим, что теплосодержание их при этой температуре равно (см. табл. 16):

CO	7554 ккал
N_2	$1,88 \cdot 7471 = 14050$ ккал
Итого	21600 ккал

Таким образом, в генераторе получается 33 440 ккал тепла на 1 кг-атом углерода; продукты горения при этом уносят с собой 21 600 ккал тепла. Отсюда избыток тепла составит:

$$\Delta Q = 33440 - 21600 = 11840 \text{ ккал.}$$

Это тепло должно быть использовано на реакцию разложения воды углеродом:



а также на компенсирование тепла, которое уносят с собой продукты этой реакции, т. е. 1 кг-моль CO и 1 кг-моль H_2 (на 1 кг-моль водяных паров, вдуваемых в генератор).

Количество этого тепла определится (при 1000°C) (см. табл. 16):

CO	7554 ккал
H_2	7121 »
Итого	14675 ккал*

Отсюда расход тепла на 1 кг-моль вдуваемого водяного пара, или, что то же, расход на 1 кг-атом углерода, сгорающего за счет водяного пара (при 1000°C), равен:

$$q' = 14680 + 28100 = 42780 \text{ ккал.}$$

Или с учетом физического тепла водяного пара в количестве 4250 ккал **.

$$q' = 42780 - 4250 = 38530 \text{ ккал.}$$

* В дальнейших расчетах эту цифру округляем до 14680.

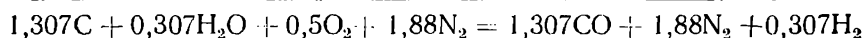
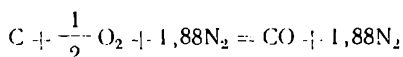
** Принимаем, что водяной пар вдувается перегретым до 500°C .

Избыток же тепла нами был определен в количестве 11 840 ккал (на 2,38 кг-моль воздуха).

Следовательно, чтобы обеспечить в зоне горения генератора температуру 1000° С, необходимо вдвуть: $\frac{11840}{38530} = 0,307$ кг-моль водяных паров на 2,38 кг-моль воздуха, или на 1 м³ воздуха:

$$\frac{0,307}{2,38} = 0,121 \text{ м}^3 \text{ водяных паров.}$$

Таким образом, для обеспечения в генераторе температуры 1000° С вдвух паровоздушную смесь в отношении пар : воздух = 0,121 : 1,0. При этом в зоне горения протекают следующие реакции:



Отсюда: а) состав газа:

CO	1,307 кг-моль, или 37,4%
N ₂	1,880 » » 53,8%
H ₂	0,307 » » 8,8%
Итого	3,494 кг-моль или 100%

б) на 1,307 кг-атом углерода должно подаваться паровоздушной смеси 0,5 + 1,88 + 0,307 = 2,687 кг-моль.

Следовательно, на 1 кг угля требуется паровоздушной смеси:

$$\frac{2,681 \cdot 22,4}{1,307 \cdot 12,0} = 3,85 \text{ м}^3.$$

В составе смеси содержится водяных паров:

$$\frac{0,307 \cdot 18,0}{1,307} = 4,2 \text{ кг.}$$

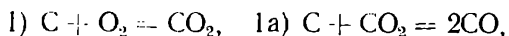
Примечание. В данном расчете нами принималось во внимание, что реакция горения угля и в чистом воздухе и с водяным паром идет до конца; равновесное состояние реакции горения при этом не учитывалось.

Пример 5. Подсчитать расходные коэффициенты и состав генераторного газа при работе газогенератора на паровоздушной смеси. Температура газификации 1000° С; потери тепла в окружающее пространство нижней частью генератора равны

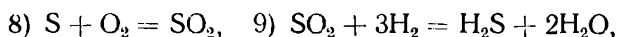
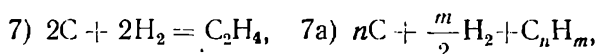
20%. Состав рабочего угля*: 72,0% С, 5,6% Н₂, 9,0% О₂, 2,0% N₂, 1,5% S, 4,3% золы и 5,6% влаги.

Решение. Процесс, протекающий в генераторе при газификации угля, может быть примерно представлен следующими реакциями**:

в нижних частях генератора (на колосниках).



в верхних частях генератора



В верхних частях генератора, кроме того образуются продукты сухой перегонки (смола, NH₃, уксусная кислота и др.), количество которых зависит от вида, сорта и состава топлива.

При расчете газогенераторного процесса пользуются либо методом, предложенным проф. В. Е. Грум-Гржимайло, либо методом проф. Н. Н. Доброхотова, либо методом чл.-корр. АН СССР А. Б. Чернышева. Первый из этих методов дает наиболее надежные результаты при расчете процессов газификации каменного угля и главным образом металлургического кокса. Метод Н. Н. Доброхотова используется при расчетах газификации как каменных, так и бурых углей. При расчете газогенераторного процесса на торфе и других видах низкосортного топлива наиболее точным является метод А. Б. Чернышева.

При всех этих методах расчет процесса газификации ведется отдельно по обоим стадиям: а) стадии сухого разложения (в верхних частях генератора) и б) собственно процесса газификации (в нижних частях генератора).

* Рабочим топливом называется топливо, которое, не подвергаясь подсушке, идет непосредственно потребителю. Состав такого топлива называется рабочим составом. Кроме того, различают воздушно-сухое и абсолютно-сухое топливо. Воздушно-сухим топливом называется такое топливо, которое после хранения его на воздухе в лабораторных условиях содержит постоянное количество влаги; абсолютно-сухим топливом называется топливо, высушенное в атмосфере воздуха при 105°С до постоянного веса.

** В действительности процессы, имеющие место в генераторе, гораздо сложнее. Однако для практических расчетов обычно пользуются приведенной здесь схемой генераторного процесса.

Отличительной особенностью указанных методов расчета является то, что при каждом из них, исходя из практических данных, задаются распределением отдельных элементов топлива между составными частями генераторного газа и тем самым определяют состав и количество последнего. Кроме того, при расчетах газификации каменного угля и кокса по методу Грум-Гржимайло в состав топлива обычно вводят поправку Дюлонга, которая заключается в том, что весь кислород угля предполагается соединенным с соответствующим количеством водорода в жидкую воду. Это правило хотя и не соответствует действительности, но при расчетах состава генераторного газа дает достаточно точные результаты. Для сравнения сделаем в данном примере расчет состава генераторного газа по методам Грум-Гржимайло и Доброхотова*.

Расчет по методу проф. Грум-Гржимайло. При расчете газогенераторного процесса по этому методу принимается, что:

а) от $\frac{1}{10}$ до $\frac{1}{4}$ всего углерода топлива переходит в CO_2 ;

б) от $\frac{1}{30}$ до $\frac{1}{15}$ углерода топлива переходит в CH_4^{**} ;

в) остальной углерод топлива переходит в CO ;

г) вся сера угля переходит в генераторный газ в форме H_2S , причем половина ее выгорает в верхних частях и половина в нижних частях генератора.

На основании этого подсчитывается количество CO_2 , CH_4 , CO и H_2S , образующихся в верхних частях генератора (в трубопроводе). Затем, обозначая через x количество водяных паров, вступивших в реакцию под колосниками ($\text{C} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + \text{H}_2$), подсчитывают баланс водорода на колосниках и в газопроводе.

Количество азота определяют по расходу кислорода на образование продуктов сгорания составных частей топлива (CO_2 , CO , SO_2 и FeSiO_3)***. Отсюда определяют состав сухого генераторного газа (выраженный через величину x), в котором при данном методе расчета принимают содержание водяных паров равным $30-60 \text{ г/м}^3$. Затем на основании реакции составляется тепловой баланс (также выраженный через x) зоны газификации топлива, из которого уже определяется величина x , а отсюда состав генераторного газа и все расходные коэффициенты при газификации.

Для простоты и удобства расчетов выразим состав угля в кг-моль на 100 кг угля.

* Расчет газогенераторного процесса на торфе по методу А. В. Чернышева см. стр. 296.

** При расчетах газификации металлургического кокса образование CH_4 обычно не учитывается.

*** При этом принимается, что поступающий в трубопровод из верхней части генератора газ не содержит свободного кислорода.

Состав	% (вес)	Число кг-моль	
		без поправки Люлонга	с поправкой Дюлонга
C	72,0	72,0 : 12,0 = 6,000	6,000
O ₂	9,0	9,0 : 32,0 = 0,281	—
H ₂	5,6	5,6 : 2,0 = 2,800	2,800 — 2,0 · 281 = 2,238
H ₂ O	5,6	5,6 : 18,0 = 0,311	0,311 + 2,0 · 281 = 0,873
N ₂	2,0	2,0 : 28,0 = 0,071	0,071
S	1,5	1,5 : 32,0 = 0,047	0,047
Зола	4,3	—	—
Итого . . .	100,0	9,510	9,229

Расчет CO₂ (в верхних частях генератора). Положим, что на образование CO₂ израсходована 1/8 всего углерода. Тогда количество CO₂ составит:

$$\frac{6,000}{8} = 0,750 \text{ кг-моль.}$$

Расчет CH₄. Принимаем, что на образование CH₄ пойдет 1/20 всего углерода. Следовательно, количество CH₄ будет равно:

$$\frac{6,000}{20} = 0,300 \text{ кг-моль.}$$

Расчет CO. Остальная часть углерода переходит в окись углерода, количество которой определится:

$$6,000 - (0,750 + 0,300) = 4,950 \text{ кг-моль.}$$

Из них на колосниках образуется:

$$6,000 - 0,300 = 5,700 \text{ кг-моль CO,}$$

так как метан в количестве 0,300 кг-моль образуется в верхней части генератора за счет углерода угля, а CO₂ (0,750 кг-моль) за счет угля, идущего с колосников.

Расчет H₂S и SO₂. В нижнюю часть генератора поступает 1/2 всей серы. Следовательно, здесь образуется

$$\frac{0,047}{2} = 0,024 \text{ кг-моль SO}_2.$$

В верхней части генератора вся сера угля переходит в сероводород, количество которого составит

$$0,047 \text{ кг-моль H}_2\text{S.}$$

Расчет N_2 . Обозначим количество водяного пара, вступившего в реакцию под колосниками, через x кг-моль. Тогда баланс водорода выразится:

Приход H_2	
образуется на колосниках по реакции	
$C + H_2O = CO + H_2$	x кг-моль
образуется в верхней части генератора по реакции	
$CO + H_2O = CO_2 + H_2$	. 0,750 »
поступает с углем	. 2,238 »
Итого .	$x + 2,988$ кг-моль
Расход H_2	
на образование метана $C + 2H_2 = CH_4$	. 0,600 кг-моль
на восстановление SO_2 ($SO_2 + 3H_2 = H_2S + 2H_2O$) . . .	. 0,141 »
Итого	0,741 кг-моль

Следовательно, в верхней части генератора (в трубопроводе) количество водорода составит

$$x + 2,988 - 0,741 = x + 2,247 \text{ кг-моль } H_2.$$

Расчет N_2 . Количество азота определится из количества кислорода, расходуемого в процессе газификации.

Расход O_2	
на образование CO (количество CO 5,700 кг-моль, из которых x кг-моль получается за счет разложения H_2O в зоне газификации)	$\frac{5,700 - x}{2}$ кг-моль
на образование SO_2 в верхней части генератора	. 0,024 »
на образование SO_2 и $FeSiO_3$ в нижней части генератора	. 0,036 »
Итого	$2,910 - 0,5x$ кг-моль

Отсюда количество поступающего в генератор (под колосниками) азота составит

$$3,76(2,910 - 0,5x) = 10,942 - 1,88x \text{ кг-моль } N_2,$$

а с учетом содержания 0,071 кг-моль N_2 в угле количество его, поступающего в газопровод, будет равно

$$10,942 - 1,88x + 0,071 = 11,013 - 1,88x \text{ кг-моль } N_2.$$

Количество воздуха, поступающего в генератор (под колосниками):

$$4,76(2,910 - 0,5x) = 13,852 - 2,38x \text{ кг-моль}.$$

Таким образом, количество сухого генераторного газа составит:

	На колосниках, кг-моль	В газопроводе, кг-моль
CO ₂	—	0,770
CH ₄	—	0,300
CO	5,700	4,950
SO ₂	0,024	—
H ₂ S . .	—	0,047
H ₂ . . .	x	x + 2,247
N ₂	10,942—1,88x	11,013—1,88x
Итого	16,666—0,88x	19,307—0,88x

Расчет H₂O. Принимаем, что в генераторном газе содержится 40 г/м³ H₂O, что составит:

$$\frac{40}{18,0 \cdot 100} = 0,00222 \text{ кг-моль H}_2\text{O на 1 м}^3 \text{ сухого газа.}$$

Таким образом, баланс H₂O определится так:

Приход H ₂ O	
поступает с топливом	0,873 кг-моль
за счет восстановления SO ₂ по реакции	
SO ₂ + 3H ₂ = H ₂ S + 2H ₂ O	0,094 »
Итого	0,967 кг-моль
Расход H ₂ O	
с генераторным газом	0,00222 · 22,4 (19,37 — 0,88x) = 0,960 —
	— 0,044x кг-моль
для процесса газификации в нижней	
части генератора по реакции	
C + H ₂ O = CO + H ₂	x »
для конверсии CO в верхней части	
генератора по реакции	
CO + H ₂ O = CO ₂ + H ₂	0,750 »
Итого	1,710 + 0,956x кг-моль

Следовательно, требуется дать с паро-воздушной смесью *

$$1,710 + 0,956x - 0,967 = 0,743 + 0,956x \text{ кг-моль H}_2\text{O.}$$

На колосниках разлагается x кг-моль H₂O. Отсюда неразложившиеся здесь водяные пары составят

$$0,743 + 0,956x - x = 0,743 - 0,044x \text{ кг-моль H}_2\text{O.}$$

* При расчете количества H₂O мы не учитываем количество водяных паров, идущих в генератор с воздухом; но это в конечном итоге значительной ошибки не дает.

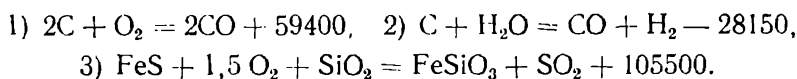
Таким образом, количество влажного газа определится:

	На колосниках, кг-моль	В газопроводе, кг-моль
CO ₂	—	0,750
CH ₄	—	0,300
CO	5,700	4,950
SO ₂	0,024	—
H ₂ S	—	0,047
H ₂	x	$2,247 + x$
N ₂	$10,942 - 1,88x$	$11,013 - 1,88x$
H ₂ O	$0,743 - 0,044x$	$0,960 - 0,044x$
Итого	$17,403 - 0,924x$ кг-моль	$20,267 - 0,924x$ кг-моль

Определим величину x , т. е. количество водяного пара, разложенного на колосниках. Для этого воспользуемся уравнением теплового баланса зоны горения (нижней части генератора), имея в виду, что температура здесь 1000°C и что приход тепла составит из: а) теплового эффекта реакций нижней части генератора (q_1) и б) физического тепла, т. е. теплосодержания угля, идущего сюда из верхней части генератора (q_2). Расход тепла в нижней части генератора: в) тепло, уносимое газами в верхнюю часть генератора при 1000°C (q_3) и г) потери тепла в окружающее пространство (q_4), величину которых мы приняли равной 20% от всего прихода тепла.

Таким образом, приход и расход тепла определится следующим образом.

Приход тепла. а) Тепло в нижней части генератора получается в результате следующих реакций:



Указанные тепловые эффекты даны при 20°C . Подсчитаем их для температуры процесса газификации, т. е. при 1000°C ($T = 1273^{\circ}\text{K}$).

Для первой реакции (см. табл. 24):

$$q'_1 = 60320 - 4,298T + 3,594 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 1,25 \cdot 10^{-6} \cdot T^3,$$

или

$$q'_{1(1273)} = 63280 \text{ ккал на } 2 \text{ кг-моль сгоревшего углерода.}$$

Для второй реакции:

$$q''_1 = -26853 - 5,269T + 2,719 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 0,546 \cdot 10^{-6} \cdot T^3,$$

или

$$q''_{1(1273)} = -28060 \text{ ккал на } 1 \text{ кг-моль разложенной } \text{H}_2\text{O}.$$

В виду того что содержание серы в угле незначительно, теплота выгорания ее в общем балансе большой роли играть не будет. Поэтому пересчет теплового эффекта третьей реакции для 1000°C производить не будем. Это вызовет ошибку не более 0,01%.

Таким образом, тепловой эффект третьей реакции принимаем:

$$q'''_{3(1273)} = 105500 \text{ ккал на 1 кг-моль сгоревшего FeS,}$$

или, что то же, на 1 кг-моль S.

Всего в 100 кг угля содержится 6,00 кг-моль углерода, из которых на колосники поступает 5,70 кг-моль; по второй реакции его сгорело x кг-моль, т. е. столько же, сколько разложено водяных паров. Следовательно, по первой реакции сгорело углерода $(5,70 - x)$ кг-моль.

Отсюда суммарная теплота реакций в нижней части генератора определится:

По реакции 1	$(5,70 - x) \frac{63280}{2} = 180350 - 31640x \text{ ккал}$	
» » 2	$-x \cdot 28060 = -28060x \text{ »}$	
» » 3	$0,024 \cdot 105500 = 2530 \text{ »}$	
Итого	$q_1 = 182880 - 59700x \text{ ккал}$	

б) Теплоемкость угля (точнее, углерода) равна 0,461 ккал/кг (см. табл. 13). Следовательно, теплосодержание углерода, идущего в зону газификации из верхней части генератора при 850°C *, определится:

$$q_2 = 73,45 \cdot 0,461 \cdot 850 = 28800 \text{ ккал.}$$

Примечание. Здесь при подсчете взято не 100 кг угля, поступающего в генератор, а 73,45 кг, которые представляют собой сумму углерода, золы и половины серы минус углерод, пошедший на образование метана в количестве $0,3 \cdot 12,0$ кг, т. е.

$$G = 72 + 4,3 + \frac{1,5}{2} - 0,30 \cdot 12 = 73,45 \text{ кг,}$$

так как предполагается, что все остальные составные части угля и половина серы в нем ($\text{FeS}_2 = \text{Fe} + \text{S}$) были удалены в верхней части генератора (в зоне подсушки и удаления летучих веществ).

Таким образом, общий приход тепла:

$$Q_{\text{прих.}} = 182880 - 59700x + 28800 = 211680 - 59700x \text{ ккал}^{**}.$$

* Принимаем, что уголь в верхней части генератора до температуры газификации, т. е. до 1000°C , нагреться не успеет. Поэтому принимаем температуру его равной 850°C .

** Здесь в общем приходе тепла не учтено тепло, вносимое в генератор водяным паром и воздухом (физическое тепло их). При составлении общего теплового баланса (для всего генератора) эти статьи прихода тепла учитываются (см. пример б); они составляют 0,4—0,5% общего прихода.

Расход тепла: в) С отходящими из зоны газификации газами (состав их см. выше; теплосодержание при 1000°С см. табл. 16):

CO	5,700 · 7554 = 43060	ккал
SO ₂	0,024 · 12064 = 290	»
H ₂	x · 7121 = 7121x	»
N ₂	(10,942 — 1,88x) 7471 = 81800 — 14040x	»
H ₂ O	(0,743 — 0,044x) 9194 = 6830 — 404x	»

Итого $q_3 = 131980 - 7320x$ ккал

г) Теплотери q_4 составляют 20% от прихода тепла, ($Q_{\text{прих.}}$), т. е. $q_4 = 0,20 \cdot (211680 - 59700x) = 42330 - 11940x$ ккал.

Общий расход тепла:

$$Q_{\text{расх.}} = 131980 - 7320x + 42330 - 11940x = 174310 - 19260x \text{ ккал.}$$

Приравнивая приход тепла расходу его, получим:

$$Q_{\text{прих.}} = Q_{\text{расх.}}, \text{ или } 211680 - 59700x = 174310 - 19260x.$$

Отсюда

$$x = 0,924.$$

Таким образом, определив значение x , получаем следующий состав влажного газа:

Состав	На колосниках		В газопроводе		
	кг-моль	%	кг-моль	кг	объем. %
CO ₂	—	—	0,750	0,750 · 44 = 33,0	3,85
CH ₄	—	—	0,300	0,300 · 16 = 4,8	1,5
CO	5,700	34,4	4,950	4,950 · 28 = 138,5	25,4
SO ₂	0,024	0,1	—	—	—
H ₂ S	—	—	0,047	0,047 · 34 = 1,6	0,25
H ₂	0,924	5,6	3,171	3,171 · 2 = 6,3	16,3
N ₂	9,205	55,7	9,276	9,276 · 28 = 259,7	48,0
H ₂ O	0,702	4,2	0,919	0,919 · 18 = 16,6	4,7
Итого . . .	16,555	100,0	19,413	460,5	100,0

Объем влажного газа определится:

$$19,413 \cdot 22,4 = 436 \text{ м}^3.$$

Количество поступающего в генератор воздуха определится из следующего. Азота под колосниками поступает 9,205 кг-моль.

Это соответствует:

$$\frac{9,205 \cdot 100}{79} = 11,650 \text{ кг-моль воздуха,}$$

из которых $11,650 - 9,205 = 2,445$ кг-моль составляет кислород. Отсюда весовое количество воздуха будет:

$$9,205 \cdot 28 + 2,445 \cdot 32 = 336 \text{ кг.}$$

Водяного пара на 100 кг угля расходуется:

$$0,743 + 0,956 \cdot 0,924 = 1,626 \text{ кг-моль,}$$

или

$$1,626 \cdot 18 = 29,3 \text{ кг.}$$

Количество получаемого сухого газа равно:

$$(19,413 - 0,919) \cdot 22,4 = 414,2 \text{ м}^3.$$

Отсюда расходные коэффициенты составят:

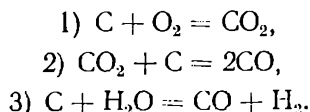
$$\begin{aligned} \text{для угля} \dots\dots\dots & \cdot \frac{100}{414,2} = 0,241 \text{ кг на } 1 \text{ м}^3 \text{ сухого газа} \\ \text{» воздуха} \dots\dots\dots & \cdot \frac{338,0}{414,2} = 0,816 \text{ » } \text{ » } \\ \text{» водяного пара} \dots\dots\dots & \cdot \frac{29,2}{414,2} = 0,070 \text{ » } \text{ » } \end{aligned}$$

Сведем материальный баланс генератора в таблицу

Приход		Расход	
статья прихода	кг	статья расхода	кг
1. Уголь	100,0	1. Генераторный газ . .	460,5
2. Воздух	336,0	2. Зола	4,3
3. Водяной пар	29,3	3. Невязки баланса . .	0,5
Итого	465,3	Итого	465,3

Расчет по методу проф. Доброхотова. Расчет газогенераторного процесса по методу проф. Доброхотова разбивается на две стадии. Вначале подсчитывается количество газа, полученного за счет сухого разложения (сухой перегонки) угля в верхних частях генератора. При этом, исходя из практических данных, задаются распределением содержащихся в топливе углерода, кислорода и водорода между составными частями генераторного газа. Затем подсчитывают количество CO , H_2 , CO_2 и H_2O в газе,

полученном по основному генераторному процессу (при паровоздушном дутье) в нижних частях генератора. При этом процессе протекают следующие реакции:

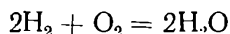


Подсчет количества продуктов, образовавшихся при сухом разложении угля (в верхней части генератора); расчет ведем на 100 кг угля.

а) Расчет H_2O . Количество водяных паров при сухом разложении топлива составляется из влаги топлива (гигроскопической воды) и воды, полученной за счет взаимодействия кислорода и водорода топлива. При расчете состава генераторного газа по методу Грум-Гржимайло применялось правило Дюлонга, т. е. предполагалось, что в процессе газификации весь кислород топлива переходит в водяные пары H_2O . Однако при нормальном режиме генератора (время пребывания топлива в последнем 8 — 10 час) практически в воду уходит около 50% всего кислорода. И чем меньше время пребывания топлива в генераторе, т. е. чем быстрее ход генератора, тем меньшее количество кислорода топлива переходит в водяные пары. Так, например, при 4-часовом ходе генератора переходит в H_2O около 40% кислорода, при 16-часовом — около 60% и т. д. Принимаем, что в воду перейдет 50% кислорода, содержащегося в топливе. На 100 кг топлива это составит:

$$0,281 \cdot 0,5 = 0,140 \text{ кг-моль } \text{O}_2.$$

По реакции



на указанное количество O_2 расходуется $0,281 \cdot 0,5 \cdot 2 = 0,281 \text{ кг-моль } \text{H}_2$ и получается 0,281 кг-моль H_2O .

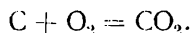
Таким образом, баланс угля по H_2O определяется так:

Расход	
Кислорода	0,140 кг-моль
Водорода	0,281 »
Итого	0,421 кг-моль
Приход	
Водяных паров от сухого разложения угля .	0,281 кг-моль
Водяных паров от испарения влаги угля .	0,311 »
Итого	0,592 кг-моль

б) Расчет CO_2 . Чем топливо более кислое, тем больше получается CO_2 при сухом его разложении, т. е. тем большее коли-

чество O_2 переходит в CO_2 . Так, например, при газификации торфа в углекислый газ переходит около 40% кислорода, при газификации дерева — около 30%, бурого угля — около 20%, каменного угля — около 10% и т. д.

Примем, что 10% кислорода топлива дадут при сухом разложении углекислый газ по реакции



Отсюда баланс угля по CO_2 :

Расход	
Кислорода	$0,1 \cdot 0,281 = 0,028$ кг-моль
Углерода	0,028 »
Итого	0,056 кг-моль
Приход	
Углекислого газа	0,028 кг-моль

в) Расчет CH_4 . Определить количество метана расчетом чрезвычайно трудно. По методу Доброхотова принимается, что при сухом разложении торфа в метан переходит около 5% водорода, содержащегося в торфе, при сухом разложении дров — около 15%, бурого угля — около 25%, каменного угля — около 35%.

Принимая количество H_2 , переходящего в метан, равным 35%, получим баланс угля по метану:

Расход	
Водорода	$2,800 \cdot 0,35 = 0,980$ кг-моль
Углерода по реакции $C + 2H_2 = CH_4$	0,490 »
Итого	1,470 кг-моль
Приход	
Метана	0,490 кг-моль

г) Расчет C_2H_4 и C_nH_m (этилен и другие углеводороды). Принимаем, что около 5% водорода, содержащегося в угле, переходит в этилен и эквивалентное ему количество C_nH_m .

Отсюда баланс углерода по C_2H_4 :

Расход	
Водорода	$2,800 \cdot 0,05 = 0,140$ кг-моль
Углерода	0,140 »
Итого	0,280 кг-моль
Приход	
Этилена	0,070 кг-моль

д) Расчет N_2 . Азот при газификации топлива почти весь выделяется в виде элементарного N_2 . Таким образом:

Расход	
Азота . . .	. . 0,071 кг-моль
Приход	
Азота . . .	. . 0,071 кг-моль

е) Расчет S. По данному методу расчета генераторного процесса принимается, что около 20% серы остается в золе угля; остальные 80% S переходят в газ в виде H_2S по реакции $H_2 + S = H_2S$.

Таким образом, баланс угля по сере определится так:

Расход	
Серы	. 0,047 · 0,8 = 0,038 кг-моль
Водорода	0,038 »
Итого	0,076 кг-моль
Приход	
Сероводорода	. . 0,038 кг-моль

ж) Расчет H_2 . Расход водорода при сухом разложении угля определится из следующих данных:

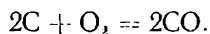
на образование воды пошло	0,0281 кг-моль
» » CH_4 »	0,0980 »
» » C_2H_4 »	0,140 »
» » H_2 »	0,038 »
Итого	1,439 кг-моль

Всего в угле содержится 2,800 г-моль H_2 . Следовательно, остальные 2,800—1,439 = 1,361 кг-моль H_2 уходят в виде элементарного водорода.

з) Расчет CO. Кислорода при сухом разложении угля было израсходовано:

На образование воды	0,140 кг-моль
» » CO_2	0,028 »
Итого	0,168 кг-моль

Всего в угле содержится 0,281 кг-моль O_2 . Отсюда остаток кислорода в количестве 0,281—0,168 = 0,113 кг-моль идет на образование CO:



Таким образом, баланс угля по CO определится:

Расход	
Кислорода	0,113 кг-моль
Углерода	0,226 »
Итого	0,339 кг-моль
Приход	
Окси углерода	0,226 кг-моль

и) Расчет углерода в золе. Принимая содержание углерода в золе в количестве 8% от веса золы, получим:

$$4,3 \cdot 0,08 = 0,344 \text{ кг},$$

или

$$\frac{0,344}{12,0} = 0,029 \text{ кг-моль углерода.}$$

к) Расчет углерода. Остальной углерод идет в нижнюю часть генератора, где и подвергается газификации паро-воздушным дутьем, т. е. основному газогенераторному процессу.

При сухом разложении угля было израсходовано углерода:

На образование CO_2		0,028	кг-моль
» » CH_4		0,490	»
» » C_2H_4		0,140	»
» » CO		0,226	»
Ушло в золу		0,029	»
Итого		0,913	кг-моль

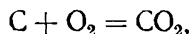
Остальной углерод в количестве $6,000 - 0,913 = 5,087$ кг-моль, т. е. $\frac{5,087 \cdot 100}{6,000} = 85\%$, идет в нижние слои генератора.

Итак, количество газа, полученного в зоне сухой перегонки угля, составляет:

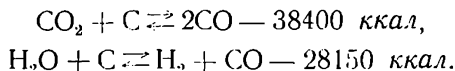
CO_2		0,028	кг-моль
CO		0,226	»
H_2O		0,592	»
H_2		1,361	»
H_2S		0,038	»
CH_4		0,490	»
C_2H_4		0,070	»
N_2		0,071	»
Итого		2,876	кг-моль

Подсчет количества продуктов, полученных при основном процессе газификации (в нижней части генератора).

При вдувании в генератор паро-воздушной смеси вначале на колосниковой решетке происходит сгорание углерода до CO_2 :



после чего топливо подвергается основному процессу газификации:

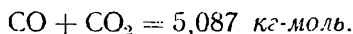


При сгорании углерода 1 кг-моль его дает или 1 кг-моль CO, или 1 кг-моль CO₂:

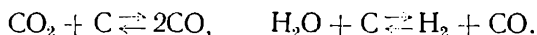


Таким образом, безразлично, сгорает ли углерод в CO или в CO₂, сумма их (в кг-моль) всегда будет равна общему количеству сгоревшего углерода (выраженному также в кг-моль).

В нашем примере в зоне газификации сгорает 5,087 кг-моль углерода (см. выше). Следовательно, сумма CO и CO₂ в газе, полученном в этой зоне, составит 5,087 кг-моль, т. е.



В процессе газификации устанавливается подвижное равновесие:



Константы этих равновесных состояний определяются уравнениями (см. табл. 24):

$$K' = \frac{[\text{CO}]^2}{[\text{CO}_2]}; \quad K'' = \frac{[\text{H}_2] \cdot [\text{CO}]}{[\text{H}_2\text{O}]}.$$

Не подсчитывая указанных констант равновесия генераторного процесса, их отношение при расчете по методу Доброхотова берут в пределах от 1,7 до 2,5, т. е.

$$K = \frac{K'}{K''} = \frac{[\text{CO}]^2 \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CO}_2] \cdot [\text{H}_2] \cdot [\text{CO}]} = \frac{[\text{CO}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CO}_2] \cdot [\text{H}_2]} = \text{от } 1,7 \text{ до } 2,5.$$

Значение K принимается тем большим, чем меньше ход генератора. Примем величину K равной 2,0:

$$\frac{[\text{CO}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CO}_2] \cdot [\text{H}_2]} = 2,0^*.$$

* Подсчитывая значение K для реакции $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$ при 1000° С (см. табл. 24, реакция 15), получим:

$$K_{\text{равн.}} = \frac{[\text{CO}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CO}_2] \cdot [\text{H}_2]} = 1,80$$

или при достижении равновесия на 90%

$$K_{\text{действ.}} = \frac{1,80}{0,9} = 2,0.$$

Для дальнейшего подсчета величины $[CO]$, $[H_2O]$, $[CO_2]$ и $[H_2]$ при данном методе задаются количеством водяного пара, вдуваемого с паро-воздушной смесью, и количеством углерода, сгорающего на 1 *кг-моль* поступающего в генератор азота, или, что то же, на $\frac{100}{79}$ *кг-моль* воздуха.

Примем, что водяного пара вдувается 22,5% от веса угля, т. е. на 100 *кг* последнего берется $\frac{22,5}{18,0}$ 1,256 *кг-моль* водяного пара.

При разложении 1 *кг-моль* H_2O получаем 1 *кг-моль* H_2 , так как если часть H_2O не разложится, то все равно сумма $(H_2O + H_2)$ должна быть равна количеству паров H_2O , вдуваемых в генератор, т. е.

$$H_2O + H_2 = 1,256 \text{ кг-моль.}$$

При расчетах газа на чисто-воздушном дутье в данном методе принимают также, что на 100 *кг-моль* азота, вдуваемого в генератор, сгорает от 50 до 52,7 *кг-моль* углерода, на паро-воздушном (холодном) дутье — от 60 до 63 *кг-моль* C и на паро-воздушном дутье, подогретом до $250^\circ C$, — от 62 до 65 *кг-моль* C . Но так как количество сгорающего углерода всегда равно сумме полученных $CO + CO_2$ (см. выше), то это можно математически выразить следующим образом:

$$\begin{aligned} \text{Чисто-воздушное дутье} \quad \dots \quad \frac{C}{N_2} &= \frac{CO + CO_2}{N_2} = \\ &= \text{от } 0,50 \text{ до } 0,527 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Паро-воздушное} \quad \gg \quad \frac{C}{N_2} &= \frac{CO + CO_2}{N_2} = \\ &= \text{от } 0,60 \text{ до } 0,63 \end{aligned}$$

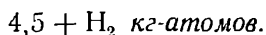
$$\begin{aligned} \text{То же (с подогревом)} \quad \frac{C}{N_2} &= \frac{CO + CO_2}{N_2} = \\ &= \text{от } 0,62 \text{ до } 0,65 \end{aligned}$$

Примем это соотношение равным 0,60, т. е. на 1 *кг-моль* вдуваемого в генератор азота, или, что то же, на $1 + \frac{21}{79} = 1,266$ *кг-моль* воздуха, сгорает 0,60 *кг-моль* углерода. Из предыдущего известно, что последнего сгорает всего 5,087 *кг-моль*. Следовательно, для этого требуется азота

$$N_2 = \frac{5,087}{0,60} = 8,466 \text{ кг-моль.}$$

Так как в воздухе на 1 кг-моль азота приходится $\frac{21}{79} = 0,266$ кг-моль, или, что то же, $0,266 \cdot 2 = 0,532$ кг-атомов кислорода, то с 8,466 кг-моль N_2 будет поступать $8,466 \cdot 0,532 = 4,5$ кг-атомов кислорода, которые и пойдут на горение углерода.

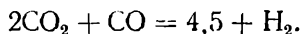
Кроме того, при разложении водяных паров кислород последних также вступает в реакцию с углеродом, причем на 1 кг-моль водорода (полученного в результате этого разложения) освобождается 1 кг-атом кислорода. Следовательно, всего вступает в реакцию с углеродом угля кислорода:



В полученном же газе содержится кислорода (связанного)



Приравнявая эти выражения, получим:



Таким образом, мы получим 4 уравнения с четырьмя неизвестными:

$$\begin{array}{ll} 1) CO + CO_2 = 5,087; & 3) H_2O + H_2 = 1,25; \\ 2) \frac{CO \cdot H_2O}{CO_2 \cdot H_2} = 2,0; & 4) 2CO_2 + CO = 4,5 + H_2. \end{array}$$

Складывая третье и четвертое уравнения и вычитая из них первое уравнение, получим:

$$2CO_2 + CO + H_2O + H_2 - CO - CO_2 = 4,5 + H_2 + 1,25 - 5,087,$$

откуда

$$5) CO_2 = 0,663 - H_2O.$$

Вычитая из первого уравнения пятое, находим:

$$6) CO = 4,424 + H_2O.$$

Из третьего уравнения:

$$7) H_2 = 1,25 - H_2O.$$

Подставляя выражение (5—7) в уравнение (2), получим:

$$\frac{(4,424 + H_2O) \cdot H_2O}{(0,663 - H_2O) \cdot (1,25 - H_2O)} = 2,0, \text{ или } (H_2O)^2 - 8,25H_2O + 1,658 = 0.$$

Отсюда находим значение H_2O , т. е. содержание водяных паров в газе:

$$H_2O = 0,208 \text{ кг-моль.}$$

Таким образом, количество газа, полученного при основном процессе газификации 100 кг-моль угля, составит:

$$\begin{aligned} \text{CO}_2 & \quad .0,663 - 0,208 = 0,455 \text{ кг-моль} \\ \text{CO} & \quad .4,424 + 0,208 = 4,632 \text{ »} \\ \text{H}_2 & \quad .1,250 - 0,208 = 1,042 \text{ »} \\ \text{H}_2\text{O} & \quad . \quad .0,208 \text{ »} \\ \text{N}_2 & \quad . \quad .8,466 \text{ »} \end{aligned}$$

Сведем в таблицу результаты расчета.

Состав	Получено газа				Состав в объемных %	Расхожде- ние с расчетом по методу Грум- Гржинайло в %
	От сухого разло- жения кг·моль	от горения углерода кг·моль	всего			
			кг·моль	кг		
CO ₂	0,028	0,455	0,483	0,483·44=21,2	2,7	-1,15
CH ₄	0,490	—	0,490	0,490·16=7,8	2,8	+1,30
CO	0,226	4,632	4,858	4,858·28=136,0	27,5	+2,10
H ₂ S	0,038	—	0,038	0,038·34=1,3	0,2	-0,05
H ₂	1,361	1,042	2,403	2,403·2=4,8	13,7	-2,60
N ₂	0,071	8,466	8,537	8,537·28=239,0	48,2	-0,20
H ₂ O	0,592	0,208	0,800	0,800·18=14,4	4,5	-0,20
C ₂ H ₄	0,070	—	0,070	0,070·28=1,96	0,4	+0,40
Итого	2,876	14,803	17,679	426,5	100,0	

Расход воздуха на 100 кг угля составит:

$$\frac{8,466 \cdot 100}{79} = 10,70 \text{ кг-моль}$$

или

$$8,466 \cdot 28 + (10,70 - 8,466) \cdot 32 = 308,6 \text{ кг.}$$

Расход водяного пара, как было указано выше, равен 22,5 кг на 100 кг угля.

Сухого газа получаем:

$$(17,679 - 0,800) \cdot 22,4 = 378 \text{ м}^3 \text{ (при } 0^\circ\text{C и } 760 \text{ мм рт. ст.)}$$

Расходные коэффициенты на 1 м³ сухого газа равны:

$$\begin{aligned} \text{Угля} & \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad \frac{100}{378} = 0,265 \text{ кг} \\ \text{Воздуха} & \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad \frac{308,6}{378} = 0,816 \text{ »} \\ \text{Водяного пара} & \quad . \quad . \quad . \quad \frac{22,5}{378} = 0,060 \text{ »} \end{aligned}$$

Расхождения в расходных коэффициентах, полученных по первому методу (Грум-Гржимайло) (стр. 283), являются результатом того, что нами при расчете по методу Доброхотова взято недостаточное количество водяных паров. Поэтому, если по вычисленному составу газов подсчитать температуру в генераторе, то она получится значительно выше 1000° С.

При расчете по методу Доброхотова, как это видно из приведенного здесь примера, приходится задаваться и количеством азота (а следовательно, и воздуха), и количеством водяного пара, вдуваемых в генератор на 100 кг сжигаемого угля, и константой равновесия конверсии окиси углерода. При расчете по методу Грум-Гржимайло эти величины выводятся в процессе самих вычислений.

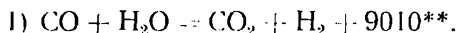
Пример 6. На основании материального баланса предыдущего примера подсчитать температуру газа на выходе из генератора и составить тепловой баланс его. Потерю тепла в окружающее пространство всем генератором принять равной 40%* от общего прихода его.

Решение. Расчет ведем на 100 кг угля; цифры берем из данных расчета по методу Грум-Гржимайло. Температура генераторного газа определится из количества тепла q , которое он уносит с собой из генератора. Значение же q найдем из разности между общим приходом и расходом тепла (см. пример 4).

Приход тепла. а) Теплота реакций в нижней части генератора ($x = 0,924$):

$$q_1 = 182880 - 59700 \cdot 0,924 = 127700 \text{ ккал.}$$

б) Теплота реакций, протекающих в верхней части генератора:



По этой реакции образуется 0,750 кг-моль CO_2 . Следовательно, $q_2 = 9010 \cdot 0,750 = 6758 \text{ ккал.}$



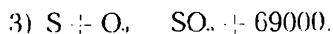
По этой реакции образуется 0,024 кг-моль S.

* Сюда входят также потери со шлаком.

** Тепловой эффект (9010 ккал) подсчитан по уравнению 115 (см. табл. 24); при этом температура в верхней части генератора принята $t = 1000^\circ \text{C}$.

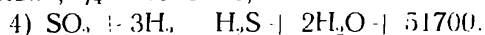
*** Подсчитано по закону Г. И. Гесса, исходя из табличных данных теплоты образования FeS_2 и FeS (см. табл. 17). Ввиду того что за счет этой и следующих двух реакций выделяется незначительное количество тепла, мы пересчет величин q в зависимости от температуры не делаем. Это несколько не отзовется на общем тепловом балансе.

Следовательно, $q_3 = -12400 \cdot 0,024 = -298$ ккал.



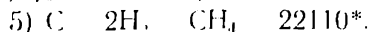
По этой реакции сгорает 0,024 кг-моль S.

Следовательно, $q_4 = 69000 \cdot 0,024 = 1656$ ккал.



По этой реакции восстанавливается 0,047 кг-моль SO_2 .

Следовательно, $q_5 = 51700 \cdot 0,047 = 2430$ ккал.



По этой реакции образуется 0,300 кг-моль CH_4 .

Следовательно, $q_6 = 22100 \cdot 0,3 = 6630$ ккал.

в) Тепло, вносимое в генератор воздухом при температуре $20^\circ C$ (температура в цехе); теплоемкость воздуха равна 6,82 ккал/кг-моль (см. табл. 8); подается его 11,7 кг-моль.

Следовательно, $q_7 = 6,82 \cdot 11,7 \cdot 20 = 1596$ ккал.

г) Тепло, вносимое в генератор водяным паром; температуру пара принимаем $120^\circ C$; теплоемкость его равна 7,94 (см. табл. 8); количество пара равно 1,626 кг-моль.

Следовательно, $q_8 = 7,94 \cdot 120 \cdot 1,626 = 1550$ ккал.

д) Тепло, вносимое в генератор каменным углем при $20^\circ C$; теплоемкость угля при этой температуре $\approx 0,2$ ккал/кг; количество его 100 кг. Следовательно, $q_9 = 100 \cdot 20 \cdot 0,2 = 400$ ккал.

Отсюда общий приход тепла в генератор:

$$\begin{aligned} Q_{\text{прих.}} &= q_1 + q_2 + q_3 + q_4 + q_5 + q_6 + q_7 + q_8 + q_9 \\ &= 127700 + 6758 + (-298) + 1656 + 2430 + 6630 + 1596 \\ &\quad + 1550 + 400, \end{aligned}$$

или

$$Q_{\text{прих.}} = 148400 \text{ ккал.}$$

Расход тепла. а) Потери в окружающее пространство (40% прихода):

$$q_{10} = 0,40 \cdot 148400 = 59360 \text{ ккал.}$$

б) Расход на испарение влаги каменного угля; количество испаряющейся влаги равно 0,873 кг-моль, или $0,873 \cdot 18 = 15,71$ кг; теплота испарения H_2O 538,9 ккал/кг (см. табл. 15). Следовательно,

$$q_{11} = 538,9 \cdot 15,71 = 8468 \text{ ккал.}$$

* В этой реакции мы принимаем углерод аморфным $C_{\text{аморф.}}$. Переход от $C_{\text{граф.}}$ к $C_{\text{аморф.}}$ характеризуется следующим термохимическим уравнением:

$$C_{\text{граф.}} = C_{\text{аморф.}} - 3500.$$

в) Тепло, уносимое из генератора газом, равно q ккал. Итого расход тепла составит:

$$Q_{\text{расх.}} = 59360 + 8468 + q = 67830 + q \text{ ккал.}$$

Приравниваем приход тепла к расходу его:

$$Q_{\text{прих.}} = Q_{\text{расх.}} \text{ или } 148400 = 67830 + q.$$

Отсюда

$$q = 80570 \text{ ккал.}$$

Температуру газа определяем методом интерполяции по теплосодержанию составных частей его (теплосодержание газов см. табл. 16).

Состав	Теплосодержание, ккал	
	при 600° С	при 500° С
CO ₂	0,750 · 6512 = 4880	0,750 · 5292 = 3970
CH ₄	0,300 · 7284 = 2190	0,300 · 5756 = 1730
CO	4,950 · 4370 = 21630	4,950 · 3604 = 17840
H ₂ S	0,047 · 5189 = 240	0,047 · 4253 = 200
H ₂	3,171 · 4210 = 13350	3,171 · 3498 = 11092
N ₂	9,276 · 4331 = 40170	9,276 · 3575 = 33160
H ₂ O	0,919 · 5189 = 4780	0,919 · 4253 = 3920
Итого	$q' = 87240$	$q'' = 71910$

Интерполируем:

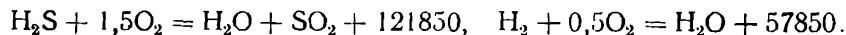
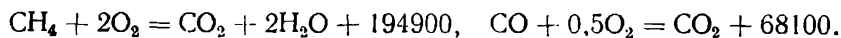
$$q' - q'' = 87240 - 71910 = 15330 \text{ ккал; } 600 - 500 = 100;$$

$$q - q'' = 80570 - 71910 = 8660 \text{ ккал; } t - 500 = \Delta t.$$

Отсюда

$$\Delta t = \frac{866000}{15330} = 56^\circ\text{C; } t = 556^\circ\text{C.}$$

Теплотворная способность сухого генераторного газа*:



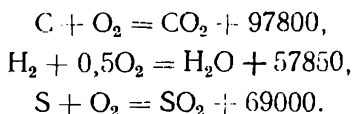
* Теплота сгорания составных частей генераторного газа подсчитаны на основании закона Г. И. Гесса; теплоты образования взяты по табл. 17.

Следовательно, при сгорании генераторного газа

CH ₄ выделит	.0,300 · 194900 = 58470	ккал
CO »	.4,950 · 68100 = 337100	»
H ₂ S »	.0,047 · 121850 = 5720	»
H ₂ »	.3,171 · 57850 = 183000	»

Итого . . . (потенциальная энергия газа) 584290 ккал

Теплотворная способность (потенциальная энергия) угля:



Следовательно, при сгорании угля

C выделит	.6,000 · 97800 = 586800	ккал
H ₂ »	.2,238 · 57850 = 129470	»
S ₂ »	.0,047 · 69000 = 3240	»

Итого 719510 ккал

Сведем тепловой баланс газогенератора в таблицу:

Таблица теплового баланса газогенератора

Приход			Расход		
статья прихода	количество, ккал	%	статья расхода	количество ккал	%
1. Теплосодержание каменного угля	400	0,1	1. Теплосодержание генераторного газа	80580	11,1
2. Потенциальная энергия каменного угля	719510	99,5	2. Потенциальная энергия генераторного газа	584290	80,7
3. Теплосодержание воздуха	1600	0,2	3. Потери тепла шлаками, через лучеиспускание генератора и т. п. . .	59360	8,2
4. Теплосодержание водяного пара . .	1560	0,2			
Итого . . .	722300	100,0		724230	100,0
Невязки	—1160			+1160	

Пример 7. Произвести по методу Чернышева расчет первой стадии газификации торфа, т. е. стадии сухой перегонки его в верхних слоях генератора *.

Газификации подвергается торф следующего состава:

	Рабочее топливо %	Сухая масса %
C .	39,95	57,07
H	3,79	5,42
O	23,10	33,0
N	0,88	1,26
S .	0,18	0,25
Зола	2,10	3,00
Влага (гигроскопическая)	30,0	—
Итого	100,00	100,00

Состав сухого полукоксового газа (по объему) **: 40,8% CO₂, 16,0% CO, 19,5% CH₄, 1,7% C₂H₄, 20,0% H₂, 0,5% H₂S, 1,5% N₂. Плотность его равна 1,208 кг/м³ ***.

Примечание. Расчет генераторного процесса по методу проф. Чернышева так же, как и по методу проф. Доброхотова, разбивается на две стадии: а) расчет процесса сушки и сухой перегонки топлива в верхней части генератора; б) расчет собственно процесса газификации (в зоне газификации). В то время как расчет второй стадии процесса по тому и другому методам идентичен, расчет первой стадии, т. е. процесса сухого разложения топлива, различен по количеству распределения углерода между продуктами сухой перегонки. При этом метод Чернышева рассматривает главным образом газификацию битуминозного топлива.

Решение. Производя расчет по этому методу, принимаем следующий выход продуктов сухой перегонки от веса сухой массы ****:

Полукоксового газа	32,0%
Пирогенетической влаги	16,0%
Смолы	11,0%
Полукокса	41,0%
Итого	100,0%

* Расчет второй стадии производится так же, как и по методу Доброхотова (см. пример 5). Поэтому здесь на этом расчете мы останавливаться не будем.

** Т. е. газа, полученного в верхних слоях генератора при сухой перегонке торфа.

*** Подсчет плотности газа см. стр. 53.

**** Величину уноса топлива с газами в данном примере не учитываем, так как она составляет незначительную долю в общем балансе.

Элементарный состав смолы: 81,2% С, 9,5% Н₂, 0,8% N₂. Выход аммиака определим по балансу азота топлива (приход) и азота, содержащегося в смоле и полукоксовом газе (расход), т. е.

$$1,26 - \left(0,008 \cdot 11 + 0,015 \cdot 1,251 \frac{32,0}{1,208} \right) = 0,675 \text{ кг N}_2^*,$$

что составляет 53,5% от азота, содержащегося в сухой массе торфа.

Таким образом, на 100 кг сухой массы торфа получается аммиака:

$$0,675 \cdot \frac{17,0}{14,0} = 0,820 \text{ кг.}$$

Выход уксусной кислоты принимаем равным 1,35% **, т. е. 1,35 кг на 100 кг сухой массы торфа.

Примечание. Образование уксусной кислоты и аммиака при расчете обычно (условно) относят по материальному балансу сухой перегонки за счет пирогенетической влаги.

Для дальнейших расчетов пересчитаем элементарный состав топлива в кг-моль. При этом получаем следующее количество всех элементов, участвующих в генераторном процессе (на 100 кг рабочего торфа):

С	$\frac{39,95}{12,0} = 3,3292$	кг-моль
Н ₂	$\frac{3,79}{2,0} = 1,8950$	»
О ₂	$\frac{23,10}{32,0} = 0,7219$	»
N ₂	$\frac{0,88}{28,0} = 0,0314$	»
S	$\frac{0,18}{32,0} = 0,0056$	»
Влага гигроскопическая	$\frac{30,0}{18,0} = 1,6667$	»

Итого . 7,6498 кг-моль

Зола . 2,10 кг

* 1,251 — плотность азота, 1,208 — плотность полукоксового газа в кг/м³.

** Выход уксусной кислоты при этом методе расчета принимают равным 1,2 - 1,5%.

Определим выход продуктов газификации по отношению к рабочему топливу, т. е. к торфу, с содержанием 30% гигроскопической влаги.

Имеем на 100 кг рабочего топлива:

Полукоксового газа . .	$32,0 \cdot 0,7 = 22,4$	кг
Пирогенетической влаги	$16,0 \cdot 0,7 = 11,2$	»
Смолы	$11,0 \cdot 0,7 = 7,7$	»
Полукокса	$41,0 \cdot 0,7 = 28,7$	»
Аммиака	$0,820 \cdot 0,7 = 0,574$	»

Так же, как и при методе Доброхотова, определим выход отдельных составных частей газа по балансу элементов, участвующих в генераторном процессе.

1. Водяные пары. Гигроскопической влаги получено 1,6667 кг-моль. Выход пирогенетической влаги на 100 кг рабочего топлива за вычетом уксусной кислоты и аммиака, образование которых мы условно отнесли за счет пирогенетической влаги, составит:

$$11,2 - (1,35 + 0,82) \cdot 0,7 = 9,681 \text{ кг или } \frac{9,681}{18,0} = \\ = 0,5378 \text{ кг-моль.}$$

Отсюда имеем:

Приход	
пирогенетической влаги	0,5378 кг-моль
Расход	
водорода	0,5378 кг-моль
кислорода	0,2689 »

2. Углекислый газ. Содержание CO_2 в полукоксовом газе 40,8%, что составит:

$$\frac{0,408 \cdot 44,0}{22,4} = 0,801 \text{ кг на } 1 \text{ м}^3 \text{ полукоксового газа.}$$

Получено полукоксового газа 32 кг, или на 100 кг сухого торфа:

$$\frac{32}{1,208} = 26,49 \text{ м}^3,$$

что составит $26,49 \cdot 0,7 = 18,54 \text{ м}^3$ на 100 кг рабочего торфа. Отсюда общее содержание CO_2 в полукоксовом газе равно:

$$0,801 \cdot 18,54 = 14,906 \text{ кг } \text{CO}_2, \text{ или } 14,906/44,0 = \\ = 0,3386 \text{ кг-моль } \text{CO}_2.$$

* 1,208 — плотность полукоксового газа (см. выше).

Таким образом, по углекислому газу имеем (на 100 кг рабочего топлива):

	Приход
CO ₂	.0,3386 кг-моль
	Расход
Углерода	.0,3386 кг-моль
Кислорода	.0,3386 »

3. Окись углерода. Содержание CO в полукоксовом газе 16,0%. Отсюда

	Приход
CO = $\frac{0,16 \cdot 18,54}{22,4} = 0,16 \cdot 0,828$ кг-моль = 0,1324 кг-моль	
	Расход
Углерода .	.0,1324 кг-моль
Кислорода	.0,0662 »

4. Метан. Содержание метана в полукоксовом газе 19,5%. Отсюда:

	Приход
CH ₄	.0,195 · 0,828 = 0,1612 кг-моль
	Расход
Углерода	.0,1612 кг-моль
Водорода	0,3224 »

5. Этилен. Содержание C₂H₄ в полукоксовом газе 1,7%. Отсюда:

	Приход
C ₂ H ₄	.0,017 · 0,828 = 0,0141 кг-моль
	Расход
Углерода	.0,0282 кг-моль
Водорода	.0,0282 »

Подобным образом* рассчитаем расход элементов других продуктов сухой перегонки (H₂S, NH₃, смолы, уксусной кислоты, H₂ и N₂). После этого, суммируя расход одноименных элементов на образование продуктов газификации и вычитая полученные результаты из общего их содержания в топливе, получим остаток, поступающий с полукоксом в зону газификации (в кг-моль на 100 кг рабочего топлива).

* См. также пример 5, расчет по методу Доброхотова.

Состав	кг-моль	кг	Элементарный состав полукокс, %
C	3,3292—1,2128=2,1164	25,4	88,50
H	1,8950—1,5064=0,3886	0,78	2,72
O	0,7219—0,7101=0,0118	0,38	1,29
N	0,0314—0,0314= 0,0	—	—
S	0,0056—0,0042=0,0014	0,04	0,17
Влага гигроскопической Зола	1,6667—1,6667 0,0 —	— 2,1	— 7,32
Итого	—	28,70*	100,00

Таким образом, материальный баланс процесса сухой перегонки торфа в верхних его слоях при газификации представится в следующем виде (в кг на 100 кг рабочего топлива):

Наименование статей	Количество элементов, кг							Итого, кг
	C	H	O	N	S	Зола	Влага	
Приход								
1. Торф	39,95	3,79	23,10	0,88	0,181	2,10	30,0	100,0
Расход								
1. Полукоксовый газ	7,93	1,045	12,95	0,348	0,132	—	—	22,405
2. Полукокс	25,40	0,782	0,370	—	0,048	2,10	—	28,700
3. Смола	6,252	0,732	0,655	0,061	—	—	—	7,70
4. Аммиак	—	0,102	—	0,472	—	—	—	0,574
5. Уксусная кислота	0,378	0,063	0,504	—	—	—	—	0,945
6. Влага в газе:								
а) гигроскопическая	—	—	—	—	—	—	30,0	30,0
б) пирогенетическая	—	1,075	8,605	—	—	—	—	9,68
Итого	39,96	3,799	23,084	0,881	0,18	2,10	30,0	100,006
Невязки	—0,01	—0,009	+0,016	0,00	0,00	0,00	0,00	—0,006

Пример 8. При испытании газогенератора, работающего на донецком длиннопламенном угле, состава: 58,7% C, 4,1% H,

* Получилось то же количество, которое было вычислено выше. — $41 \cdot 0,7 = 28,7$ кг.

9,1% O, 1,2% N, 2,9% S, 14,0% золы и 10,0% влаги, получены следующие данные:

а) состав получаемого смешанного генераторного газа: 7,2% CO₂, 23,3% CO, 14,1% H₂, 3,0% CH₄, 0,4% C₂H₄, 0,7% H₂S и 51,3% N₂;

б) при газификации получено 6% смолы (от веса топлива) состава: 90% C и 10% H₂;

в) потери топлива (от веса загружаемого в газогенератор): 3,5% в провале* и 2% — унос с газами в виде угольной пыли; состав уноса: 80% углерода и 20% золы;

г) температура подаваемого воздуха 20° C, пара 110° C, паро-воздушной смеси 58° C, газа 500° C и воды, идущей на охлаждение генератора, 40° C.

Исходя из этих данных, составить материальный и тепловой баланс газогенератора. Расчет вести на 100 кг загружаемого топлива.

Решение.

Материальный баланс

Приходные статьи:

1. Топливо. 100 кг, из которых 90 кг составляет сухая часть и 10 кг — влага.

2. Воздух. Количество подаваемого в генератор воздуха определяется по уравнению

$$V_{\text{возд.}} = \frac{100 \left(N_{\text{г}} V_{\text{с. газ}} - \frac{22,4 N}{28,0} \right)}{79,0},$$

где $N_{\text{г}}$ — процентное содержание азота в газе;

$V_{\text{с. газ}}$ — выход сухого газа, т. е. количество получаемого сухого газа на 1 кг топлива;

N — процентное содержание азота в топливе.

Определим выход сухого газа. Потеря углерода с провалом (принимая, что все горючее в провале состоит из углерода)

$$C_{\text{пр.}} = 3,5 \text{ кг};$$

потеря углерода со смолой

$$C_{\text{см.}} = 6 \cdot 0,9 = 5,4 \text{ кг};$$

потеря углерода с уносом

$$C_{\text{ун.}} = 2 \cdot 0,8 = 1,6 \text{ кг}.$$

* Провалом называется часть топлива, содержащаяся в шлаке.

Отсюда выход сухого газа определится:

$$V_{\text{с. газ}} = \frac{\frac{22,4}{12,0} [C - (C_{\text{пр.}} + C_{\text{см.}} + C_{\text{ун.}})]}{\text{CO}_2 + \text{CO} + \text{CH}_4 + 2\text{C}_2\text{H}_4} \text{ м}^3$$

или

$$V_{\text{с. газ}} = \frac{1,865 [58,7 - (3,5 + 5,4 + 1,6)]}{7,2 + 23,3 + 3,0 + 2,0 \cdot 0,4} = 2,70 \text{ м}^3$$

на 1 кг топлива.

Количество подаваемого в генератор воздуха (на 100 кг топлива):

$$V_{\text{возд.}} = \frac{100}{79,0} \left(51,3 \cdot 2,70 - \frac{22,4}{28,0} \cdot 1,2 \right) = 174 \text{ м}^3.$$

Это составит (вес 1 м³ воздуха равен 1,2928 кг; см. табл. 5) воздуха:

$$G = 174 \cdot 1,2928 = 225 \text{ кг.}$$

3. Водяной пар. Температура паро-воздушной смеси 58° С. При этой температуре насыщенный водяными парами воздух должен содержать 0,175 кг Н₂О в 1 м³ сухого газа. Следовательно, на 100 кг топлива вводится водяного пара:

$$174 \cdot 0,175 = 30,4 \text{ кг.}$$

Расходные статьи:

1. Расход сухого газа 270 м³. Плотность его:

$$\rho = \frac{1}{22,4} (0,072 \cdot 44 + 0,233 \cdot 28,0 + 0,141 \cdot 2,0 + 0,03 \cdot 16,0 + \\ + 0,004 \cdot 28,0 + 0,007 \cdot 34,0 + 0,503 \cdot 28,0),$$

или

$$\rho = \frac{24,89}{22,4} = 1,111 \text{ кг/м}^3.$$

Отсюда вес сухого газа:

$$G_{\text{с. газ}} = 270 \cdot 1,111 = 300,0 \text{ кг.}$$

2. Количество влаги в газе определим по балансу водорода в нем. Внесено водорода:

$$\text{с топливом} \dots 4,1 + \frac{10 \cdot 2,0}{18,0} = 5,21 \text{ кг;}$$

$$\text{с водяными парами} \dots \frac{30,4 \cdot 2,0}{18,0} = 3,38 \text{ кг;}$$

всего 8,59 кг.

Переходит водорода в сухой газ:

$$\frac{2,70}{22,4} (\text{H}_2 + 2\text{CH}_4 + 2\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2) \text{ кг-моль}$$

или

$$2,0 \cdot \frac{2,70}{22,4} (14,1 + 6,0 + 0,8 + 0,7) = 5,20 \text{ кг.}$$

Следовательно, переходит водорода во влагу генераторного газа:

$$8,59 - 5,20 = 3,39 \text{ кг,}$$

что составляет:

$$\frac{3,39 \cdot 18,0}{2,0} = 30,5 \text{ кг влаги.}$$

3. Смола — 6 кг.

4. Унос — 2 кг, в которых содержится $0,8 \cdot 2 = 1,6$ кг углерода и $0,2 \cdot 2 = 0,4$ кг золы.

5. Шлак. В 100 кг топлива содержится 14 кг золы. Уносится зола с пылью 0,4 кг. Наряду с этим в шлаке содержится 3,5 кг углерода в форме провала. Отсюда количество шлака составит

$$14 - 0,4 + 3,5 = 17,1 \text{ кг.}$$

Сведем полученные данные в таблицу материального баланса:

Приход			Расход		
статья прихода	кг	%	статья расхода	кг	%
1. Сухое топливо . .	90,0	25,4	1. Сухой газ . . .	300,0	84,3
2. Влага топлива . .	10,0	2,9	2. Влага газа . . .	30,5	8,6
3. Воздух	225,0	61,3	3. Смола	6,0	1,7
4. Водяной пар . . .	30,4	8,6	4. Унос	2,0	0,6
			5. Шлак	17,1	4,8
Итого	355,4	100,0	Итого	355,6	100,0
Невязки	-0,2			+0,2	

Тепловой баланс

Приход (теплоемкости H_2O и воздуха берем из табл. 10).

1. Теплотворная способность топлива по формуле Менделеева

$$[81\text{C} + 300\text{H} - 26(\text{O} - \text{S})] = 5824 \text{ ккал/кг,}$$

или на 100 кг топлива

$$q_1 = 100 \cdot 5824 = 582400 \text{ кал.}$$

2. Теплосодержание топлива. Принимаем удельную теплоемкость топлива равной 0,3:

$$i_1 = 100 \cdot 0,3 \cdot 20 = 600 \text{ ккал.}$$

3. Теплосодержание водяных паров. Количество пара 30,4 кг, температура его 58° С; теплоемкость воды 1,0 ккал/кг, теплота испарения воды 538,9 ккал/кг (см. табл. 15); средняя теплоемкость H₂O между 0° и 100° С $\frac{7,91}{18,0} = 0,44$ ккал/кг:

$$i_2 = 30,4 (58 + 538,9 + 0,44 \cdot 58) = 18920 \text{ ккал.}$$

4. Теплосодержание воздуха. Количество поступающего в генератор воздуха равно 225 кг; средняя его теплоемкость в пределах температур 0—100° С равна $\frac{6,90}{28,8} = 0,240$ ккал/кг.

Отсюда

$$i_3 = 0,240 \cdot 225 \cdot 58 = 3230 \text{ ккал.}$$

Итого приход тепла:

$$\Sigma(q + i)_{\text{прих.}} = 582400 + 600 + 18920 + 3230 = 605150 \text{ ккал.}$$

Расход

1. Теплотворная способность сухого газа. Количество сухого газа на 100 кг угля равно 270 м³; из них горючих составных частей:

CO	$\cdot \frac{270 \cdot 0,233}{22,4}$	кг-моль
H ₂	$\cdot \cdot \cdot \frac{270 \cdot 0,141}{22,4}$	»
CH ₄	$\cdot \frac{270 \cdot 0,03}{22,4}$	»
C ₂ H ₄	$\cdot \cdot \cdot \frac{270 \cdot 0,004}{22,4}$	»
H ₂ S	$\cdot \frac{270 \cdot 0,007}{22,4}$	»

Теплота сгорания составных частей газа (см. табл. 18):

CO	67620	ккал/кг-моль
H ₂	68310	»
CH ₄	212790	»
C ₂ H ₄	332000	»
H ₂ S	138380	»

Отсюда теплотворная способность газа определится:

$$q_1 = \frac{270}{22,4} (0,233 \cdot 67620 + 0,141 \cdot 68310 + 0,03 \cdot 212790 + \\ + 0,004 \cdot 332000 + 0,007 \cdot 138380) = 410600 \text{ ккал.}$$

2. Теплосодержание сухого газа. Количество газа 270 м³, температура его 500°С; теплосодержание составных частей его берем из табл. 16:

$$i_4 = \frac{270}{22,4} (0,072 \cdot 5292 + 0,233 \cdot 3604 + 0,141 \cdot 3498 + 0,03 \times \\ \times 5756 + 0,004 \cdot 7450 + 0,007 \cdot 4253 + 0,513 \cdot 3575) = 45500 \text{ ккал.}$$

3. Теплосодержание влаги газа. Количество влаги 30,5 кг; средняя удельная теплоемкость Н₂О при 500°С равна $\frac{8,51}{18,0} = 0,472$ ккал/кг:

$$i_5 = 30,5 (100 + 539 + 0,472 \cdot 500) = 26690 \text{ ккал.}$$

4. Теплотворная способность смолы (определяем по формуле Менделеева)

$$q_3 = 81C + 300H = 81 \cdot 90 + 300 \cdot 10 = 10290 \text{ ккал/кг.}$$

Следовательно, 6 кг смолы уносят потенциальной тепловой энергии

$$6,0 \cdot 10290 = 61740 \text{ ккал.}$$

5. Теплосодержание смолы. Удельную теплоемкость смолы принимаем 0,5 ккал/кг и теплоту испарения 80 ккал/кг:

$$i_6 = (80 + 0,5 \cdot 500) \cdot 6 = 1980 \text{ ккал.}$$

6. Теплотворная способность уноса. Углерода в уносе 1,6 кг. Потери с углеродом составляют

$$q_4 = 8100 \cdot 1,6 = 12960 \text{ ккал.}$$

7. Теплосодержание уноса. При температуре 500°С и теплоемкости уноса 0,2 ккал/кг теплосодержание 2 кг его составит:

$$q_7 = 2 \cdot 0,2 \cdot 500 = 200 \text{ ккал.}$$

8. Теплотворная способность шлака. В шлаке содержится 3,6 кг углерода, которые при сгорании выделяют тепла:

$$q_5 = 8100 \cdot 3,6 = 29160 \text{ ккал.}$$

9. Теплосодержание шлака. Количество шлака 17,1 кг. Принимая температуру, с которой удаляется шлак из генератора, равной 350°С и теплоемкость его равной 0,2, получим:

$$q_8 = 17,1 \cdot 0,2 \cdot 350 = 1200 \text{ ккал.}$$

10. Тепло, затрачиваемое на получение водяного пара в кожухе. Количество пара, получаемое в кожухе, составляет:

$$30,4 \cdot 0,7 = 21,3 \text{ кг.}$$

Средняя удельная теплоемкость H_2O при 110°C равна $\frac{7,9}{18,0} = 0,439 \text{ ккал/кг}$. Тепло, затрачиваемое на получение этого количества пара при температуре его 110°C и температуре питательной воды 40°C , равно:

$$i_9 = (100 + 539 + 0,44 \cdot 110) \cdot 21,3 - 21,3 \cdot 40 = 13790 \text{ ккал.}$$

11. Потери тепла в окружающую среду определяются по разности между приходом и остальными статьями расхода его, т. е.

$$q_6 = \Sigma(q + i)_{\text{прих.}} - \Sigma(q + i)_{\text{расх.}};$$

$$\Sigma(q + i)_{\text{прих.}} = 605150 \text{ ккал};$$

$$\Sigma(q + i)_{\text{расх.}} = 410600 + 45500 + 26690 + 61740 + 1980 + \\ + 12960 + 200 + 29160 + 1200 + 13790 = 603820 \text{ ккал};$$

$$q_6 = 605150 - 603820 = 1330 \text{ ккал.}$$

Сведем данные прихода и расхода тепла в таблицу теплового баланса (на 100 кг рабочего топлива):

Приход			Расход		
статья прихода	ккал	%	статья расхода	ккал	%
1. Теплотворная способность топлива . .	582400	96,0	1. Теплотворная способность:		
2. Теплосодержание:			а) сухого газа	410600	68,0
а) топлива	600	0,1	б) смолы	61740	10,2
б) водяного пара	18920	3,0	в) уноса	12960	2,1
в) воздуха	3230	0,5	г) шлака	29160	4,8
			2. Теплосодержание:		
			а) сухого газа	45500	7,5
			б) влаги газа	26690	4,4
			в) смолы	1980	0,3
			г) уноса	200	0,0
			д) шлака	1200	0,2
			3. Тепло на получение		
			водяного пара	13790	2,3
			4. Теплопотери	1330	0,2
Итого	605150	100,0		605150	100,0

Пример 9. Составить материальный баланс коксовых печей, работающих на шихте с содержанием: 6,0% влаги, 5,2% O_2 , 1,2% N_2 , 1,2% S и 28% летучих. Состав сухого обратного коксового газа: 51,0% H_2 , 24,5% CH_4 , 6,5% CO , 3,0% CO_2 , 1,2% O_2 , 12,3% N_2 и 1,5% C_nH_{2n} ; выход его равен 300 м³ на 1 т угля.

Решение. Приходная часть материального баланса коксовых печей складывается из:

- 1) количества загруженной сухой шихты;
- 2) количества влаги, поступившей с шихтой;
- 3) количества продуктов горения и засосанного воздуха

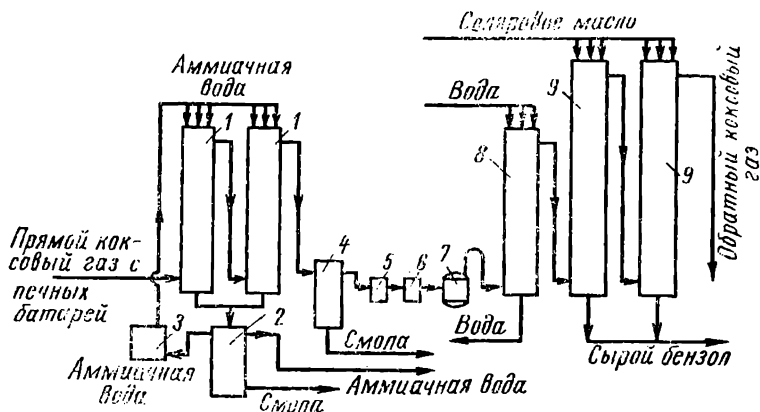


Рис. 20. Схема очистки коксового газа (к примеру 9):

1 — холодильники прямого действия; 2 — отстойник; 3 — холодильник для циркулирующей аммиачной воды; 4 — фильтр; 5 — эжектер; 6 — подогреватель; 7 — сатуратор; 8 — холодильник поверхностный; 9 — бензольные скрубберы

Расходная часть материального баланса печей состоит из следующих частей (см. схему, рис. 20):

- 1) выхода кокса (сухого);
- 2) выхода смолы;
- 3) выхода аммиака;
- 4) количества CO_2 и H_2S в надемольных водах;
- 5) выхода влаги (поступающей с шихтой и пирогенетической);
- 6) выхода сухого обратного коксового газа;
- 7) выхода ароматических углеводородов (сырого бензола);
- 8) потерь (по разности прихода и расхода продуктов).

Расчет ведем на 1 т (1000 кг) рабочей (влажной) шихты.

Пересчитаем состав обратного газа в кг-моль (1 т угля), ум-

ножая объемную долю каждого из составных частей газа на
 $\frac{300}{22,4} = 13,39:$

H_2	$13,39 \cdot 0,510$	$6,830$	<i>кг-моль</i>
CH_4	$13,39 \cdot 0,245$	$3,280$	»
CO	$13,39 \cdot 0,065$	$0,870$	»
CO_2	$13,39 \cdot 0,030$	$0,402$	»
O_2	$13,39 \cdot 0,012$	$0,161$	»
N_2	$13,39 \cdot 0,123$	$1,647$	»
C_nH_{2n}	$13,39 \cdot 0,015$	$0,200$	»
Итого		$13,390$	<i>кг-моль</i>

П р и х о д:

а) количество шихты --- 1000 кг;

б) количество влаги, поступившей с 1000 кг шихты, --- 60 кг;

в) количество продуктов горения и подсосанного воздуха.

Коксовый газ по выходе из печей кислорода не содержит. Появление кислорода в обратном газе является результатом подсоса воздуха в очистительной системе и главным образом между печами и эксгаустером. Следовательно, количество подсосанного воздуха определится из содержания кислорода в обратном газе, плюс идущий с кислородом азот в количестве $\frac{79}{21} = 3,76$ части от количества кислорода, т. е.

$$n_{\text{возд.}} = 0,161 \cdot 3,76 \cdot 0,161 = 0,766 \text{ кг-моль,}$$

или

$$G_{\text{возд.}} = 0,766 \cdot 28,96^* = 22,2 \text{ кг.}$$

При коксовании из шихты переходит азота в N_2 -газ не более 40% от веса азота в шихте. Это составит на 1 т угля (при содержании азота в шихте 1,2%):

$$G_{N_2} = 0,012 \cdot 0,4 \cdot 1000 = 4,8 \text{ кг,}$$

или

$$\frac{4,8}{28,0} = 0,171 \text{ кг-моль.}$$

Всего азота в обратном газе 1,647 кг-моль. Из них $0,161 \cdot 3,76 = 0,605$ кг-моль получено в результате подсоса воздуха после выхода газа из печей (в прямом газе) и 0,171 кг-моль за счет азота

* 28,96 — приведенный мол. вес воздуха.

шихты. Следовательно, через неплотности печей проникло в камеру азота:

$$1,647 - (0,605 + 0,171) = 0,871 \text{ кг-моль.}$$

Это составит

$$0,871 + \frac{21}{79} \cdot 0,871 = 1,103 \text{ кг-моль}$$

или

$$1,103 \cdot 28,96 = 31,9 \text{ кг воздуха.}$$

Отсюда общий расход воздуха составит:

$$31,9 + 22,2 = 54,1 \text{ кг.}$$

Из этого количества $1,103 - 0,871 = 0,232 \text{ кг-моль}$ составляет кислород, который расходуется на сгорание угля в камерах.

Таким образом, общий приход материальной части процесса коксования составит:

$$\Sigma G_{\text{прих.}} = 940 + 60 + 54,1 = 1054,1 \text{ кг.}$$

Баланс по азоту и кислороду представится в следующем виде:

По азоту	
Приход	
Подсос после выхода из печей	0,605 кг-моль
Подсос через неплотности печей	0,871 »
Подсос из шихты в виде N_2 -газа	0,171 »
Итого	1,647 кг-моль

Кроме того, $0,012 \cdot 1000 \cdot 0,6 = 7,2 \text{ кг}$, или $\frac{7,2}{28,0} = 0,257 \text{ кг-моль}$ азота шихты переходит в аммиак, теряется с промывными водами и т. д.

Расход (с обратным газом)... 1,647 кг-моль

По кислороду*

Приход	
С подсосом воздуха в печи (кислород сгорания)	0,232 кг-моль
» шихтой	$0,052 \cdot 1000 = 52 \text{ кг}$, или $\frac{52}{32,0} = 1,625$ »
Итого	1,857 кг-моль

* Кислород влаги топлива полностью уходит с влагой коксового газа.

Расход

С окисью углерода (CO) обратного газа	$0,870 \cdot 0,5 = 0,435$	кг-моль
С углекислым газом (CO ₂) обратного газа	0,402	»
Свободный O ₂ в обратном газе	0,161	»

Итого 0,998 кг-моль

Таким образом, $1,857 - 0,998 = 0,859$ кг-моль, или $0,859 \cdot 32,0 = 275$ кг кислорода уходит со смолой, переходит в пирогенетическую влагу, теряется с углекислым газом надсмольных вод и т. д.

Сводный баланс

Расход

1. Выход кокса (валового сухого, без разбивки его на металлургический, мелочь и т. д.) обычно составляет 75—80% от веса сухой шихты. Примем выход его 78%. Следовательно, количество кокса на 1 т шихты составит:

$$1000 \cdot 0,78 \cdot 0,94 = 733,2 \text{ кг.}$$

2. Выход смолы колеблется от 2 до 3% от веса сухой шихты. Примем выход смолы 3%, что составит:

$$1000 \cdot 0,03 \cdot 0,94 = 28,2 \text{ кг.}$$

3. Выход аммиака составляет обычно 0,3—0,35% от веса сухой шихты. Подсчитаем выход NH₃ по балансу азота. Принимая потери азота с промывными водами в количестве 15%, остальной азот (0,257 кг-моль, см. баланс азота) переходит в аммиак. Это составит:

$$0,257 \cdot 17 = 0,15 \cdot 0,257 \cdot 17 = 3,7 \text{ кг.}$$

4. Ароматические углеводороды (сырой бензол). Ароматических углеводородов, кипящих до 180° С, получается от 0,8 до 1,3% от веса сухой шихты. Примем их выход равным 1,1%. Это составит:

$$0,011 \cdot 1000 \cdot 0,94 = 10,3 \text{ кг.}$$

5. Углекислый газ и сероводород (CO₂ + H₂S) надсмольных вод. Количество этих веществ зависит от схемы улавливания аммиака и колеблется от 0,1 до 0,7% от веса шихты. Так, например, при выпуске сульфата выход их составляет около 0,1%, а при выпуске аммиачной воды — 0,6—0,7%. Примем выход (CO₂ + H₂S) надсмольных вод равным 0,6%. Это составит:

$$0,006 \cdot 1000 \cdot 0,94 = 5,6 \text{ кг.}$$

6. Выход сухого обратного газа составляет 300 м³ (по условию задачи).

Плотность газа равна:

$$\rho = \frac{1}{22,4} (0,51 \cdot 2 + 0,245 \cdot 16 + 0,065 \cdot 28 + 0,03 \cdot 48 + \\ + 0,012 \cdot 32 + 0,123 \cdot 28 + 0,015 \cdot 28) = 0,556 \text{ кг/м}^3.$$

Следовательно, вес сухого обратного газа составит:

$$300 \cdot 0,556 = 166,8 \text{ кг.}$$

7. Влага. Количество влаги составляется из влаги гигроскопической и влаги пирогенетической;

а) гигроскопическая влага составляет (содержание ее в шихте 6,0%) 60,0 кг;

б) обычно считают, что в форме пирогенетической влаги связывается половина кислорода угля. Это составит:

$$0,5 \cdot 0,052 \cdot 1000 \frac{18,0}{16,0} = 29,2 \text{ кг.}$$

Примечание: Если обратный газ, например, содержит 2% влаги, то это составит на 1000 кг шихты 20 кг Н₂О. Всего в процессе коксования образуется влаги 29,2+60=89,2 кг. Таким образом, 89,2-20=69,2 кг Н₂О уходит в форме аммиачной воды. Следовательно, концентрация аммиачной воды (считая на NH₃) будет:

$$\frac{3,7 \cdot 100}{69,2 + 3,7} = 5,1 \text{ \%}.$$

8. Потери (плюс невязки) определяются по разности прихода и расхода:

$$G_{\text{потери}} = \Sigma G_{\text{прих.}} - \Sigma G_{\text{расх.}}, \quad \Sigma G_{\text{прих.}} = 1054,1 \text{ кг,}$$

$$\Sigma G_{\text{расх.}} = 733,2 + 28,2 + 3,7 + 10,3 +$$

$$+ 5,6 + 166,8 + 60 + 29,2 = 1037,0 \text{ кг.}$$

Отсюда

$$G_{\text{потери}} = 1054,1 - 1037,0 = 17,1 \text{ кг.}$$

Таким образом, общий расход материальной части составляет:

$$1037,0 + 17,1 = 1054,1 \text{ кг.}$$

Сведем данные материального баланса в таблицу (на 1 т шихты):

Приход	кг	%	Расход	кг	%
1. Сухая шихта	940	89,2	1. Кокс (валовой) . . .	733,2	69,5
2. Влага шихты (гигро- скопическая)	60	5,7	2. Смола	28,2	2,7
3. Воздух	54,1	5,1	3. Аммиак	3,7	0,4
			4. Ароматические угле- водороды	10,3	1,0
			5. CO_2 и H_2S надсмоль- ных вод	5,6	0,5
			6. Сухой газ	166,8	15,8
			7. Влага (60+29,2) . .	89,2	8,5
			8. Потери + невязки . .	17,1	1,6
Итого .	1054,1	100,0	Итого .	1054,1	100,0

Пример 10. На основе данных примера 6 составить тепловой баланс коксования. При этом принять:

а) обогрев печей производится обратным газом состава, указанного в примере 9;

б) температура коксового пирога (валового кокса) равна 1000°C ;

в) температура прямого коксового газа равна 750°C ;

г) Температура отходящих продуктов сгорания обратного газа составляет 300°C ;

д) температура шихты и воздуха, поступающих в коксовую печь, а также обратного газа, идущего на обогрев печи, равна 20°C .

Решение. Приходная часть теплового баланса коксовой печи складывается из следующих показателей:

1. Теплосодержание* шихты (q_1).

2. Теплоты сгорания обратного газа, идущего на обогрев печей (q_2).

3. Теплосодержание этого газа (q_3).

4. Теплосодержание воздуха (q_4).

Расходная часть теплового баланса составляется из статей:

1. Теплосодержание коксового пирога (q_5).

2. Теплосодержание сухого обратного газа (q_6).

3. Теплосодержание летучих продуктов коксования (q_7).

4. Теплосодержание водяных паров (q_8).

5. Теплосодержание продуктов сгорания обратного газа (q_9).

6. Теплотери + невязки (q_{10}).

* В некоторых учебных пособиях теплосодержание шихты, коксового пирога, газов и воздуха именуется физическим теплом.

Примечание. Теплоемкость газов при подсчетах берем из табл. 10, а кокса из табл. 13; теплоты сгорания — из табл. 18. Расчет ведем на 1 т рабочей шихты.

Приход:

1. Теплосодержание шихты. Эта статья прихода составит из теплоты сухой шихты и теплоты гигроскопической влаги в ней:

а) сухой шихты 940 кг; теплоемкость ее принимаем равной 0,2 (см. табл. 13). Отсюда

$$q'_1 = 940 \cdot 0,2 \cdot 20 = 3760 \text{ ккал},$$

б) гигроскопической влаги 60 кг; теплоемкость воды равна 1,0. Следовательно,

$$q''_1 = 60 \cdot 1,0 \cdot 20 = 1200 \text{ ккал}.$$

Итого

$$q_1 = q'_1 + q''_1 = 3760 + 1200 = 4960 \text{ ккал}.$$

2. Теплота сгорания обратного газа. Количество обратного газа, идущего на обогрев печей, неизвестно. Оно определится по разности прихода и расхода тепла. Подсчитаем теплотворную способность 1 м³ обратного газа.

Теплота сгорания составляет: для H₂—68310, для CO—67620, для CH₄—212790 и для C₂H₄—332000 ккал/кг-моль; содержание их в газе: 51,0% H₂, 6,5% CO, 24,5% CH₄ и 1,5% C₂H₄. Отсюда

$$q'_2 = \frac{1}{22,4} (0,51 \cdot 68310 + 0,065 \cdot 67620 + \\ + 0,245 \cdot 212790 + 0,015 \cdot 332000) = 4300 \text{ ккал/м}^3.$$

Так как теплоты сгорания даны с учетом образования жидкой воды, то внесем поправку на теплоту испарения ее. Количество образовавшейся воды при сгорании H₂—1 г-моль, CH₄—2 г-моль, C₂H₄—2 г-моль. Итого на 1 м³ обратного газа получим:

$$G = \frac{1 \cdot 18,0}{22,4} (0,51 + 0,245 \cdot 2 + 0,015 \cdot 2) = 0,83 \text{ кг H}_2\text{O}.$$

Теплота парообразования воды равна 539 ккал/кг. Следовательно, теплота сгорания 1 м³ обратного газа равна:

$$q''_2 = 4300 - 539 \cdot 0,83 = 3853 \text{ ккал}.$$

Обозначив количество сгорающего обратного газа для обогрева печей через x м³ получим:

$$q_2 = 3853x \text{ ккал}.$$

3. Теплосодержание обратного газа при 20° С. Теплоемкость газа при этой температуре равна:

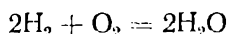
$$\bar{c} = \frac{1}{22,4} (0,51 \cdot 6,90 + 0,245 \cdot 7,99 + 0,065 \cdot 6,8 + 0,03 \cdot 9,07 + 0,012 \cdot 7,0 + 0,123 \cdot 6,78 + 0,015 \cdot 11,09) = 0,3243 \text{ ккал/м}^3.$$

Количество газа $x \text{ м}^3$, температура его 20° С. Отсюда

$$q_3 = 0,3243 \cdot 20 \cdot x = 6,49x \text{ ккал.}$$

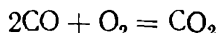
4. Теплосодержание воздуха. Количество воздуха определится на основании реакций горения составных частей газа:

для сгорания водорода



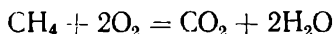
требуется $0,51 \cdot 0,5 = 0,255 \text{ м}^3 \text{ O}_2$ на 1 м^3 газа;

для сгорания окиси углерода



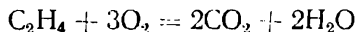
требуется $0,065 \cdot 0,5 = 0,0325 \text{ м}^3 \text{ O}_2$ на 1 м^3 газа;

для сгорания метана



требуется $0,245 \cdot 2 = 0,490 \text{ м}^3 \text{ O}_2$ на 1 м^3 газа;

для сгорания этана



требуется $0,015 \cdot 3 = 0,045 \text{ м}^3 \text{ O}_2$ на 1 м^3 газа.

Итого требуется кислорода $0,8225 \text{ м}^3$ на 1 м^3 газа.

Отсюда необходимое количество воздуха при 25-процентном избытке его составит:

$$V = 1,25 \left(0,8225 + \frac{79}{21} \cdot 0,8225 \right) = 5,00 \text{ м}^3 \text{ на } 1 \text{ м}^3 \text{ газа.}$$

Теплоемкость воздуха при 20° С равна:

$$\frac{6,84}{22,4} = 0,3053 \text{ ккал/м}^3.$$

Следовательно, теплосодержание воздуха:

$$q_4 = 0,3053 \cdot 20 \cdot 5x = 30,53x \text{ ккал.}$$

Таким образом, приход тепла в процессе коксования составит:

$$\Sigma q_{\text{прих.}} = 4960 + 3853x + 6,49x + 30,53x = 4960 + 3890x.$$

Расход:

1. Теплосодержание коксового пирога. Количество его 733,2 кг, теплоемкость 0,44 ккал/кг (см. табл. 13 и рис. 11, стр.), температура 1000°С.

Отсюда

$$q_5 = 733,2 \cdot 0,44 \cdot 1000 = 322610 \text{ ккал.}$$

2. Теплосодержание сухого коксового газа (безвоздушного и без летучих продуктов коксования) *. Обратного газа получено 300 м³. С учетом подсоса воздуха в нем количество коксового газа, поступившего из печей (за вычетом содержащихся в нем летучих продуктов коксования), составит $300 - \frac{2,22}{1,293} = 298,2 \text{ м}^3$. Температура газа 750°С, теплоемкость его при этой температуре равна 0,345 ккал/м³ (подсчет с см. статью прихода тепла). Отсюда

$$q_6 = 298,2 \cdot 0,345 \cdot 750 = 77180 \text{ ккал.}$$

3. Теплосодержание летучих продуктов коксования. Теплосодержание продуктов коксования составляется из теплоты, которую уносят содержащиеся в прямом газе: а) смола, б) ароматические углеводороды, в) CO₂ + H₂S надсмольных вод, г) аммиак. Температура их 750°С; количество их см. таблицу материального баланса.

а) Теплосодержание смолы. Количество ее 28,2 кг, теплоемкость 0,6 ккал/кг (см. табл. 15); удельная теплота парообразования 85 ккал/кг:

$$q'_7 = 28,2(750 \cdot 0,6 + 85) = 15090 \text{ ккал.}$$

б) Теплосодержание ароматических углеводородов (сырого бензола). Количество этих углеводородов 10,3 кг. Принимаем их за бензол. Теплота испарения бензола 94,9 ккал/кг, теплоемкость его 0,5 ккал/кг. Отсюда

$$q''_7 = 10,3(94,9 + 750 \cdot 0,5) = 4840 \text{ ккал.}$$

в) Теплосодержание CO₂ + H₂S в надсмольных водах. Количество их 5,6 кг, теплоемкость 0,38 ккал/кг:

$$q'''_7 = 5,6 \cdot 0,38 \cdot 750 = 1600 \text{ ккал.}$$

г) Теплосодержание аммиака. Количество его 3,7 кг, теплоемкость (при 750°С) равна $\frac{10,9}{17,0} = 0,64 \text{ ккал/кг}$. Отсюда

$$q''''_7 = 3,7 \cdot 0,64 \cdot 750 = 1770 \text{ ккал.}$$

* Теплота летучих продуктов коксования учитывается отдельно (см. статью 3 расхода).

Таким образом,

$$q_7 = 15090 + 4840 + 1600 + 1770 = 23300 \text{ ккал.}$$

4. Теплосодержание водяных паров. Количество влаги в прямом коксовом газе 89,2 кг. Теплоемкость H_2O при 750°C равна $\frac{8,82}{18,0} = 0,49 \text{ ккал/кг}$; тепло, идущее на нагревание влаги от 20°C до температуры кипения (100°C) плюс теплота испарения ее составляют $80 + 539 = 619 \text{ ккал.}$ Итого теплота водяных паров равна:

$$q_8 = 89,2(619 + 0,49 \cdot 750) = 88000 \text{ ккал.}$$

5. Теплосодержание продуктов сгорания. Температура отходящих продуктов сгорания 300°C . Количество их определится из следующих данных:

Обратный газ		Количество продуктов сгорания на 100 м ³ сухого обратного газа, м ³			
состав	количество, м ³ на 100 м ³ сухого газа	CO ₂	H ₂ O	O ₂	N ₂
H ₂	51,0	—	51,0	—	—
CH ₄	24,5	24,5	49,0	—	—
CO	6,5	6,5	—	—	—
CO ₂	3,0	3,0	—	—	—
O ₂	1,2	—	—	—	—
N ₂	12,3	—	—	—	12,3
C ₂ H ₄	1,5	3,0	3,0	—	—
Влага газа	2,0	—	2,0	—	—
Воздух для горения (см. статью 4 прихода тепла)	500 м ³ , из них 105 м ³ O ₂ и 395 м ³ N ₂ . При этом 82,25 м ³ O ₂ на сжигание горючих частей	—	—	22,75	395
Итого	—	37,0	105,0	22,75	407,3

Следовательно, на 1 м³ сгораемого газа получается продуктов сгорания: 0,37 м³ CO₂, 1,05 м³ H₂O, 0,2275 м³ O₂ и 4,073 м³ N₂. Молекулярная их теплоемкость (ккал/кг-моль) при 300°C составляет: CO₂ — 10,0, H₂O — 8,22, O₂ — 7,28 и N₂ — 7,01. Отсюда теплота продуктов сгорания:

$$q_9 = \frac{1}{22,4} 300 (0,37 \cdot 10 + 1,05 \cdot 8,22 + 0,2275 \cdot 7,28 + 4,073 \cdot 7,01) x = 574,5 x \text{ ккал.}$$

6. Тепловые потери складываются из тепловых потерь на лучеиспускание и конвекцию. Расчет этой статьи расхода производят отдельно по каждому участку печного блока (печные двери, верхняя площадка, наружные стены печи и генератора и т. д.). Затем полученные величины складывают, дополняют тепловыми потерями через излучение во время выдачи кокса и тепловыми потерями через фундамент. Общее количество тепловых потерь обычно составляет 10—11,5% общего прихода тепла. Не производя этого расчета, примем тепловые потери равными 10% от общего прихода тепла. Это составит:

$$q_{10} = 0,1 \Sigma q_{\text{прих.}} = 0,1 (4960 + 3890x) = 496 + 389x \text{ ккал.}$$

Таким образом, общий расход тепла определится:

$$\Sigma q_{\text{расх.}} = 322610 + 77180 + 23300 + 88000 + \\ + 574,5x + 496 + 389x = 511590 + 963,5x.$$

Приравняв приход тепла расходу его, получим:

$$4960 + 3890x = 511590 + 963,5x.$$

Отсюда

$$x = \frac{506630}{2926,5} = 173 \text{ м}^3.$$

Следовательно, для обогрева коксовых печей требуется сжигать 173 м³ газа на 1 т рабочего угля.

Сведем данные теплового баланса в таблицу (на 1 т шихты).

Приход	ккал	%	Расход	ккал	%
1. Теплосодержание шихты	4960	0,7	1. Теплосодержание коксового пирога .	322610	47,5
2. Теплота сгорания газа (3853·173) . . .	665020	98,0	2. Теплосодержание коксового газа .	77180	11,4
3. Теплосодержание обратного газа (6,49·173)	1120	0,2	3. Теплосодержание летучих продуктов коксования .	23300	3,5
4. Теплосодержание воздуха (30,53·173)	5280	0,8	4. Теплосодержание водяных паров .	88000	13,0
5. Невязки	1900	0,3	5. Теплосодержание продуктов коксования (574,5·173)	99390	14,6
			6. Тепловые потери (496 + 389·173)	67800	10,0
Итого	678280	100,0	Итого . . .	678280	100,0

ЗАДАЧИ

1. Определить теоретический состав газа у фурм доменной печи, если воздух идет с содержанием 1% влаги.

Ответ. 34,9% CO , 64,3% N_2 и 0,8% H_2 .

2. Состав воздуха, подводимого к доменной печи, следующий: 21,2% O_2 , 77,2% N_2 и 1,6% H_2O . Сколько требуется добавить к воздуху кислорода, чтобы содержание O_2 в нем было 25%?

Ответ. 5,1% по отношению к влажному воздуху или 5,2% — к сухому воздуху.

3. У фурм доменной печи сгорает 50 г угля в 1 час с содержанием 80% углерода. Определить количество воздуха, необходимое для горения, если содержание влаги в нем 8 г/м³, а весь углерод угля сгорает до CO .

Ответ. 2900 м³/мин.

4. Доменный газ состава: 12% CO_2 , 28% CO , 3% H_2 , 0,6% CH_4 , 0,2% C_2H_4 , 56,2% N_2 , сгорает с 20% избытка воздуха. Подсчитать: а) расход воздуха на 1 м³ доменного газа; б) состав продуктов горения.

Ответ. а) 0,99 м³; б) 29,3% CO_2 , 73,3% N_2 , 1,9% O_2 , 2,5% H_2O .

5. Каменный уголь имеет следующий состав: 72% C , 6% H_2 , 8% O_2 , 5,4% H_2O , 1,4% N_2 , 1,92% S , 5,28% золь. Подсчитать: а) теоретическое количество воздуха, необходимое для горения; б) количество продуктов сгорания.

Ответ. а) 10,2 кг воздуха на 1 кг угля; б) 11,2 кг.

6. Сжиганию подвергают нефть состава: 86,5% C , 12% H_2 и 1,5% O_2 . Подсчитать (введя при этом поправку по Дюлонгу): а) теоретически необходимое количество воздуха для сжигания 1 кг нефти; б) количество продуктов сгорания; в) теоретическую температуру горения нефти.

Ответ: а) 10,8 м³; б) 15,1 кг на 1 кг нефти; в) 2300° С*.

7. Подсчитать то же, что и в задаче 6, если сгорание нефти идет с избытком воздуха в 50% против теоретического.

Ответ. а) 16,3 м³; б) 22,2 кг; в) 1700° С*.

8. Подсчитать то же, что и в задаче 6, если сгорание идет с избытком воздуха в 50% при распылении нефти водяным паром. Расход последнего 72% от веса нефти, и воздух предварительно нагреет до 1000° С. Продукты сгорания уходят при температуре, которую требуется определить.

Ответ. а) 16,3 м³; б) 17,8 м³ на 1 кг нефти; в) 2265° С*.

9. Подсчитать температуру газификации кокса, если в генератор на 100 м³ воздуха вдувают 10 м³ водяного пара. Содержание углерода в коксе принять равным 100%, а потери тепла в окружающее пространство 10%.

Ответ. $\approx 1080^\circ\text{C}$.

10. Подсчитать температуру газификации кокса, если в генератор вдувают воздух, обогащенный кислородом, с содержанием 40% O_2 . Принять, что весь углерод сгорает до CO , а содержание C в коксе равно 100%. При расчете принять также, что уголь подходит к зоне горения с температурой 2000° С, а потери тепла составляют 42%.

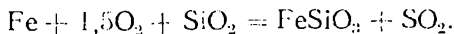
Ответ. 2300° С.

11. Определить: а) количество вдуваемого водяного пара; б) состав газов, если газификация идет с помощью воздуха, обогащенного кислородом, с содержанием 36% O_2 и если температура газификации 1000° С. Содержание углерода в топливе принять равным 100%, температуру топлива при поступлении его в зону горения 1000° С, потери тепла в окружающее пространство 10%.

Ответ. а) Отношение обогащенного воздуха к водяному пару составляет (по объему) 1:0,32; б) 16,2% H_2 , 52% CO , 31,8% N_2 .

* Действительная температура горения будет значительно ниже, так как в данных примерах не учитываются потери тепла при сгорании топлива (вследствие прямой отдачи факела и других причин).

12. Кокс имеет следующий состав: 84,23% С, 0,5% Н, 1,73% О, 1,04% S, 3,5% H₂O и 9,0% золы. Подсчитать, сколько теоретически требуется воздуха для сгорания 1 кг указанного кокса и сколько при этом получится продуктов сгорания, если принять, что: а) кислород в коксе полностью связан с водородом его в H₂O, б) углерод сгорает целиком в CO₂, а водород в воду; в) горение серы, содержащейся в коксе, протекает по уравнению



Ответ. Расход воздуха 7,6 м³ на 1 кг кокса; продуктов сгорания получится 9,9 кг (7,69 м³) на 1 кг кокса.

13. Определить: а) состав паро-воздушной смеси, подаваемой в генератор при условии, что содержание окиси углерода и водорода в продуктах газификации должно быть в 3,2 раза больше, чем содержание азота; б) температуру газификации, если весь углерод сгорает до CO; в) написать суммарное уравнение газификации. Содержание углерода в топливе принять равным 100%.

Ответ. а) 1,05 м³ H₂O на 1 м³ воздуха; б) реакция не пойдет, так как общий тепловой эффект отрицателен; газификация пойдет, если работать на воздухе, обогащенном кислородом; в) $7\text{C} + \text{O}_2 + 3,76 \text{N}_2 + 5\text{H}_2\text{O} = 7\text{CO} + 5\text{H}_2 + 3,76 \text{N}_2 - 81 \text{ КД}$.

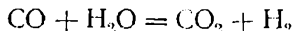
14. Подсчитать процент конверсии CO, если: а) окись углерода и водяные пары для конверсии взяты в стехиометрическом отношении и б) при избытке водяных паров по отношению к окиси углерода (до конверсии), равном б'), 100%, б'') 200%, б''') 300% и б''''') 400%. Температура конверсии 500° С; константа равновесия равна 0,15 (для всех случаев).

Ответ. а) 72%; б') 89,2%; б'') 94,4%; б''') 95,5%; б''''') 96,5 %.

15. Имеются водяной и генераторный газы следующего состава (в расчете на сухой газ):

Состав	Содержание, %	
	генераторный газ	водяной газ
H ₂	5,0	50,0
CO	25,0	42,0
CO ₂	5,0	4,0
N ₂	62,0	4,0
CH ₄	3,0	—
Итого	100,0	100,0

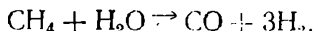
Подсчитать, в каких соотношениях надо смешивать тот и другой газ, чтобы после конверсии окиси углерода по реакции



получился газ с содержанием водорода вдвое большим, чем азота.

Ответ. Генераторного газа надо брать вдвое меньше, чем водяного.

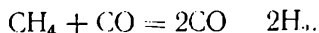
16. Подсчитать равновесный состав газа после конверсии метана с водяным паром при 750° С, если смесь CH₄ и H₂O взята в стехиометрическом соотношении



Примечание. При решении уравнения для К из обеих частей уравнения нужно извлечь квадратный корень.

Ответ. 22,9% CO, 68,7% H₂, 4,2% CH₄, 4,2% H₂O.

17. Подсчитать состав газа после конверсии метана с углекислым газом при 740°С.



Примечание. Значение K_p подсчитать по уравнению (20) табл. 24, ход решения тот же, что и в примере 16.

Ответ. 47% CO, 47% H₂, 3% CH₄ и 3% CO₂.

18. Подсчитать процент неконвертированного CO, если 1 объем газа, состоящего из 40% CO, 35% H₂ и 25% N₂, перед конверсией смешивается: а) с 1 объемом водяного пара, б) с 2 объемами, в) с 3 объемами, г) с 4 объемами его, д) с 0,4 объема, т. е. с теоретическим количеством пара. Конверсия протекает при 500°С, константа равновесия равна 0,15. Вычертить кривую хода конверсии в зависимости от избытка водяного пара в газе перед конверсией.

Ответ. а) 14,5%; б) 7,5%; в) 3,7%; г) 2,1%; д) 36,9%.

19. Имеются газы следующего состава:

Состав	Содержание, %	
	генераторный газ	водяной газ
CO	30,0	37,5
H ₂	8,0	50,0
CO ₂	3,0	5,5
CH ₄	2,0	1,5
N ₂	45,5	3,0
H ₂ O	2,5	2,5
Итого	100,0	100,0

Подсчитать: а) в какой пропорции нужно смешивать газы, чтобы после конверсии окиси углерода соотношение азота и водорода было равным H₂:N₂ = 3,1; б) каков будет состав конвертированного газа, если процент конверсии равен 90.

Ответ. а) 1 м³ генераторного газа нужно смешивать с 1,7 м³ водяного газа; б) состав сухого конвертированного газа: 2,7% CO, 51% H₂, 27,8% CO₂, 17,1% N₂, 1,4% CH₄.

20. Имеются газы следующего состава:

Состав	Содержание, %	
	генераторный газ	водяной газ
CO	29,78	35,50
H ₂	8,11	52,18
CO ₂	3,31	6,61
N ₂	55,39	0,22
H ₂ S	0,25	0,33
H ₂ O	3,16	3,16
Итого	100,0	100,0

Определить, в каких соотношениях нужно их смешивать, чтобы количество $\text{CO} + \text{H}_2$ в смеси было в 3,2 раза больше, чем N_2 .

Отв. Отношение генераторного к водяному газу составляет 1:1,566.

21. Газ состава: 1,37% CO_2 , 8,92% CO , 9,02% H_2 , 5,61% N_2 , 0,07% H_2S , 75,11% H_2O , подвергается конверсии при 530°С. Подсчитать: а) равновесный состав сухого конвертированного газа; б) с какой температурой должен идти газ на конверсию, т. е. до какой температуры он должен быть подогрет в теплообменниках; в) какова температура конвертированного газа на выходе из теплообменников, если температура неконвертированного газа при входе в теплообменники равна 95°С; г) составить тепловой баланс конвертора.

Отв. а) 29,3% CO_2 , 0,2% H_2S , 1,4% CO , 52,3% H_2 , 6,8% N_2 ; б) 450°С; в) 180°С; г) $Q = 19600$ ккал на 100 м³ сырого неконвертированного газа.

22. Подсчитать: а) состав генераторного газа, б) расходные коэффициенты; в) дать материальный баланс для процесса газификации каменного угля следующего состава: 73,5% С, 4% Н, 8,6% О, 1,8% N, 1,3% S, 5,4% H_2O , 1,0% золы. Температура газификации 1,050°С. Расход водяного пара 0,2 кг-моль на 1 кг-моль углерода. На 1 м³ азота сгорает 0,342 кг углерода; отношение

$$\frac{[\text{CO}_2] \cdot [\text{H}_2]}{[\text{CO}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]} = 0,525.$$

Отв. (решение по методу Доброхотова). а) Состав газа (сухого) 30,3% CO , 14,7% H_2 , 1,6% CO_2 , 2,8% CH_4 , 0,4% C_2H_4 , 50,0% N_2 , 0,2% H_2S ; б) расход на 100 кг угля составляет 22 кг водяного пара и 300 кг воздуха; в) получено сухого газа 373 м³ на 100 кг угля (ход решения см. пример 5).

23. Металлургический кокс состава: 79,2% С, 0,6% H_2 , 0,9% N_2 , 0,4% O_2 , 1,6% S, 6% H_2O , 11,3% золы, подвергается газификации. Подсчитать: а) состав газа в трубопроводе; б) расходные коэффициенты на 1 м³ генераторного газа; в) теплотворную способность газа.

Примечание. Расчет произвести по методу Грум—Гржимайло без поправки состава кокса по Дюлонгу, приняв при этом, что в CO_2 переходит 10% углерода кокса, а метан не образуется вовсе. Температура газификации 1000°С.

Отв. а) 3,2% CO_2 , 28,9% CO , 7,9% H_2 , 53,9% N_2 , 5,9% H_2O и 0,2% H_2S ; б) 0,23 кг кокса, 0,72 м³ воздуха, 0,09 кг пара; в) 1100 ккал/м³.

24. Каменный уголь состава: 73,5% С, 5,4% H_2 , 8,6% O_2 , 5,4% H_2O , 1,8% N_2 , 1,3% S, 4% золы, подвергаются газификации. Подсчитать: а) состав газа в трубопроводе; б) количество вдуваемого под колосники водяного пара; в) расход воздуха, г) температуру генераторного газа.

Примечание. Расчет произвести по методу Грум—Гржимайло, приняв при этом: а) поправку к составу угля по Дюлонгу; б) в CH_4 переходит $\frac{1}{30}$, а в CO_2 $\frac{1}{7}$ всего углерода; в) половина серы выгорает до SO_2 и половина уходит в виде паробразной серы; г) потери тепла на колосниках равны 20%. Ход расчета см. пример 5.

Отв. а) 1,5% CH_4 , 4,35% CO_2 , 15,6% H_2 , 0,01% S, 0,1% SO_2 , 48,5% N_2 , 24,64% CO , 5,3% H_2O ; б) 33% от веса угля; в) 275 м³ на 100 кг угля; г) 566°С.

25. Составить тепловой и материальный баланс генератора, работающего на каменном угле состава: 72,5% С, 6,4% Н, 8,7% О, 6% H_2O , 1,7% N, 1,1% S и 6% золы*. Расчет произвести по методу Грум—Гржимайло, приняв, что в CH_4 переходит $\frac{1}{15}$ углерода, содержащегося в угле, а в CO_2 $\frac{1}{10}$ его; половина серы переходит в SO_2 , половина уходит в виде паров S. Теплотери

* Сумма составных частей угля здесь составляет 102,4%, что объясняется недостаточной точностью анализа. В практике расчетов приходится иногда иметь дело с подобными недостаточно точными данными.

всего генератора 40%, нижней его части — 20%. Подсчитать также расходные коэффициенты.

О т в е т. Общий приход материальной части (на 100 кг угля) равен 472 кг; общий приход тепла — 740 000 ккал.

Расходные коэффициенты: а) пара — 28,5% от веса угля; б) воздуха — 257 м³ на 100 кг угля; получено генераторного газа 435 кг на 100 кг угля.

26. Каменный уголь состава: 85% С, 4,8% Н₂, 1,7% N₂, 3,3% O₂, 0,2% S, остальное — зола, подвергается коксованию. При этом получено (на 1 т угля): 760 кг кокса, 30 кг смолы, 4,5 кг NH₃, 7 кг сырого бензола и 350 м³ коксового газа следующего состава: 25% CH₄, 50% Н₂, 10% СО, 15% N₂ (из которых азот угля составляет 2,85% по отношению ко всему азоту в газе). Содержание азота в смоле равно 3,5%. Подсчитать, какой процент азота угля используется в виде уловленного NH₃ и какой процент теряется с газами, коксом и смолой.

О т в е т. 22% переходит в NH₃, около 11% теряется с коксовым газом, около 6% — со смолой и 61% — с коксом.

27. Установка по синтезу аммиака работает на водороде, получаемом из коксового газа методом фракционированной конденсации. В блоке глубокого охлаждения перерабатывают 7500 м³/час коксового газа, состав которого: 25% CH₄, 10% СО, 15% N₂, 50% Н₂. Подсчитать: а) на какую мощность должно быть рассчитана азотная установка (получение элементарного азота методом фракционирования жидкого воздуха), если потери водорода в системе глубокого охлаждения составляют 10% и азота 40%; б) сколько из коксового газа можно получить «богатого» и «бедного» газа (суммарно); в) производительность аммиачной установки, если расходный коэффициент азото-водородной смеси больше теоретического на 20%.

О т в е т. а) 740 м³ воздуха в 1 час; б) 3450 м³ в 1 час; в) 33 т NH₃ в сутки.

28. Составить тепловой баланс коксовой печи, которая обогревается доменным газом состава: 27,4% СО, 10,8% СО₂, 0,5% CH₄, 2,9% Н₂, 56,4% N₂, 2% Н₂O; сгорание доменного газа идет с 20% избытка воздуха. Начальная температура воздуха, угля и доменного газа 20°С. Полученный коксовый газ имеет следующий состав: 50% Н₂, 25% CH₄, 6,4% СО, 3,4% СО₂, 1,5% С₂H₄, 11,8% N₂, 1,9% Н₂O. Выход продуктов коксования на 1 т влажного угля следующий: 71% кокса, 270 м³ коксового газа, 2,3% смолы, 0,7% бензола, 0,2% аммиака (в виде аммиачной воды). Влажность загруженного в коксовую печь угля 10%. При расчете пренебречь расходом тепла на процесс коксования; теплотери в окружающее пространство принять равными 10%. Температура отходящих продуктов горения 250°С, температура коксового газа и продуктов коксования 750°С. Теплоемкость паров бензола принять равной 0,4 ккал/кг, теплоемкость смолы — 0,6 ккал/кг.

П р и м е ч а н и е. При определении расходных статей баланса следует подсчитывать тепло, расходуемое на испарение влаги угля и нагрев ее до 750°С суммарно, т. е. исходя из содержания влаги в отдельных продуктах коксования (в газе и аммиачной воде). В соответствии с этим из общего теплосодержания коксового газа нужно вычесть теплоту содержащихся в нем водяных паров.

О т в е т. Приход тепла ~490 000 ккал на 1 т угля. Из них по статьям: 1) теплосодержание доменного газа ~0,5%; 2) теплота сгорания его ~98%; 3) теплосодержание, вносимое углем, ~1,1%; 4) теплосодержание воздуха ~0,4%.

В расходе: 1) теплосодержание коксового пирога ~41,5%; 2) теплосодержание коксового газа ~16%; 3) теплосодержание продуктов коксования (смолы, бензола, аммиака) ~3%; 4) теплосодержание влаги угля ~17,5%; 5) теплосодержание продуктов горения ~12%; 6) потери тепла ~10%.

29. Произвести расчет состава газа по методу Грум — Гржимайло и на основе этого составить тепловой баланс генератора, работающего на антраците состава: 82,3% С, 1,5% Н, 0,6% О, 1,8% S, 0,6% N, 9,1% золы, 4,1% влаги.

При расчете принять: а) влажность газа 60 г/м³, б) 50% серы уходит в шлак, в) потери углерода со шлаком составляют 10% от веса золы, г) потери тепла в окружающую среду 4%, д) расход тепла на пароводяную рубашку 4%, е) температура паро-воздушной смеси 58°С, шлака 400°С, ж) кокса, поступающего в зону газификации, 1000°С.

Отв. ет. Состав влажного газа в газопроводе: 25,4% CO, 5,2% CO₂, 10,3% H₂, 51,8% N₂, 0,6% CH₄, 0,02% H₂S, 6,7% H₂O.

Температура отходящего газа 610°С.

Баланс тепла (на 100 кг угля): приход 75 300 ккал, расход — то же. Из общего количества тепла 74,4% составляет теплотворная способность топлива, 12,2% теплосодержание сухого газа, 3,3% теплосодержание влаги газа, 1,5% потери с горючим в шлаке и 8,2% потери в окружающую среду.

30. Произвести расчет состава газа по методу проф. Доброхотова и на основе этого составить тепловой баланс генератора, работающего на торфе состава: 35,2% С, 3,4% Н₂, 23,5% О₂, 0,45% N₂, 32,65% влаги, 4,8% золы.

При расчете принять, что 50% кислорода топлива переходит в водяные пары и 40% — в углекислый газ; 15% водорода топлива переходит в метан и 5% — в этилен; азот весь переходит в азот-газ; выход смолы при газификации составляет 5% от рабочего топлива; в «уксус» переходит 1,76% углерода, 3,67% водорода и 3,78% кислорода топлива.

Количество вдуваемого в генератор воздуха составляет 15% от веса рабочего топлива; температура газа при выходе из генератора 150°С.

Отв. ет. Состав продуктов сухой перегонки: 32,4% CO₂, 14,1% CH₄, 4,7% C₂H₄, 1,7% N₂, 41,8% H₂, 5,3% CO. Получено: сухого газа 20,4 м³, влаги 45,8 кг, смолы 5,0 кг и уксуса 1,59 кг на 100 кг торфа. Состав сухого генераторного газа: 7,62% CO₂, 28,6% CO, 2,0% CH₄, 0,66% C₂H₄, 16,5% H₂, 44,62% N₂.

Выход (на 100 кг торфа): влажного газа 204 м³, сухого газа 143 м³. Расход воздуха 80 м³ на 100 кг торфа.

Приход (а следовательно, и расход) тепла составляет 339 500 ккал, из них в расходе приходится: а) на теплотворную способность газа 70%, смолы 12%, уксуса 1,95%, потери с углеродом в золе 0,85%; б) на теплосодержание отходящих газов 11,30%, смолы и «уксуса» 0,3%; в) на потери в окружающую среду 3,6%.

31. Составить материальный и тепловой баланс газификации кузбасского угля, имеющего следующий рабочий состав:

Углерода	74,70%	Серы органической	0,10%
Водорода	5,43%	» колчедановой	0,09%
Кислорода	8,40%	Золы	2,43%
Азота	1,80%	Влаги	7,15%

Расчет произвести по методу Грум — Гржимайло, приняв при этом, что: а) на образование CO₂ расходуется 1/8 углерода, б) на CH₄—1/12 С, в) на C₂H₄—1/12 С. Принять также, что в H₂S переходит вся органическая сера и половина колчеданной серы; вторая половина колчеданной серы сгорает на колосниках в SO₂. Выход смолы составляет 5%; состав ее: 90% С и 10% Н. Унос углерода 4%; потери углерода с золой 20%. Температура поступающего в трубопровод газа 650°С, температура в зоне газификации 1100°С.

Общие потери тепла (с золой, в окружающую среду, с уносом и смолой) составляют 35%; из них потери в окружающую среду 20%.

Ответ. Состав сухого газа: 4,76% CO_2 , 25,15% CO , 3,18% CH_4 , 0,18% C_2H_4 , 12,40% H_2 , 0,02% H_2S , 0,01% SO_2 , 53,6% N_2 ; содержание водяных паров в нем 5,85% по отношению к сухому газу.

Материальный баланс (на 100 кг рабочего угля). Расход воздуха на газификацию 7,0 м^3 , пара 24,16% от веса угля. Получено при этом 430 кг генераторного газа, 4,4 кг смолы и 3,0 кг золы.

Тепловой баланс. Общий приход тепла 730 000 ккал. Это количество тепла составляет в расходе: 71,0% теплотворную способность газа, 11,8% физическое тепло газа, 14,8% потери и 2,6% невязки.

32. В шахтной печи производится обжиг известняка. Расход топлива, загружаемого в печь, составляет 10% от веса известняка. Разложение известняка полное. Определить: а) сколько CO_2 получится из известняка, если последний содержит 100% CaCO_3 ; б) сколько CO_2 получится от сгорания топлива, если весь углерод его сгорает до CO_2 и содержание углерода в топливе равно 84%; в) теоретический расход воздуха; г) процентное содержание CO_2 в газе на выходе из печи. Расчет вести на 100 кг CaCO_3 .

Ответ. а) 43,7 кг CO_2 ; б) 30,8 кг CO_2 ; в) 75 м^3 воздуха (при 0° С и 760 мм рт. ст.); г) 38% CO_2 .

33. При суточном (24-часовом) испытании известково-обжигательной печи получены следующие данные: а) загружено известняка в печь 146 т (за сутки); состав его: 94,3% CaCO_3 , 0,17% H_2O , 5,53% примесей; б) получено извести 91,5 т; состав ее: 76,65% CaO , 14,2% CaCO_3 , 0,65% CaSO_4 , 8,5% примесей; в) расход антрацита на обжиг составляет 8,68% от веса известняка; состав его: 84,1% С, 1,63% летучих, 5% H_2O , 1% S и 8,27% золы; коэффициент избытка воздуха равен 1,021. Подсчитать: а) объем сухих печных газов (приведенных к 0° С и 760 мм рт. ст.); б) расход воздуха при обжиге (за сутки); в) материальный баланс печи.

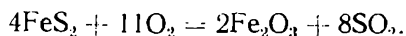
Ответ. а) 5230 м^3 или 7970 кг/час; б) 126 т; в) общий приход материальной части печи равен 286 т в сутки.

СЕРНАЯ КИСЛОТА

ПРИМЕРЫ РАСЧЕТОВ

Пример 1. Определить выход огарка и моногидрата серной кислоты из колчедана с содержанием 45% S, если сера в нем выгорает полностью.

Решение. Расчет ведем на 1 кг колчедана, так как в данном случае определяется относительный выход огарка и H_2SO_4 . Реакция горения колчедана:



Отсюда видно, что 1 кг чистого пирита дает:

$$\frac{2 \cdot 159,7}{4 \cdot 120,0} = 0,665 \text{ кг огарка (выход огарка равен 0,665)}.$$

Колчедан, содержащий 45% серы, содержит FeS_2 :

$$\text{FeS}_2 = \frac{45 \cdot 120}{64,1} = 84,4\%.$$

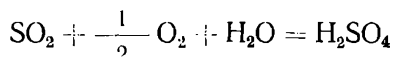
Остальные $100 - 84,2 = 15,8\%$ являются в нем балластом; примем, что последний целиком переходит в огарок. Отсюда теоре-

технический выход огарка ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{«балласт»}$) из колчедана с содержанием 45,0% серы определится:

$$0,665 \cdot 0,842 + 0,156 = 0,718 \text{ кг (выход равен 0,718)}.$$

Подсчитаем теоретический выход моногидрата H_2SO_4 .

По реакции образования серной кислоты



видно, что 1 кг-моль (64,1 кг) SO_2 или, что то же, 1 кг-атом (32,1 кг) серы, образует 1 кг-моль (98,1 кг) моногидрата H_2SO_4 . По условию задачи 1 кг колчедана содержит 0,45 кг серы, которые при полном ее выгорании дадут:

$$\frac{0,45 \cdot 98,1}{32,1} = 1,38 \text{ кг } \text{H}_2\text{SO}_4$$

(теоретический коэффициент выхода H_2SO_4 равен 1,38).

Так как в практике обжига колчедана сера выгорает не вся, а часть ее выходит с огарком, то соответственно этому выход огарка и моногидрата H_2SO_4 несколько изменяется. В практических расчетах выход огарка обычно принимают равным 70% от веса колчедана (коэффициент выхода 0,7).

Наряду с этим в системе сернокислотных установок часть SO_2 теряется в окружающее пространство, т. е. практически не используется для образования H_2SO_4 . В практике расчетов коэффициентов использования сгораемой серы принимают равным 0,95—0,96.

Исходя из этого, т. е. учитывая невыгоревшую серу и потери ее в окружающее пространство в виде SO_2 , в технических расчетах пользуются следующими формулами для определения коэффициентов выхода огарка (x) и моногидрата серной кислоты (k):

$$x = \frac{160 - n^*}{160 - m}, \quad (146)$$

$$k = \frac{4,654 (n - m)}{160 - m} \quad (146a)$$

где n — содержание серы в абсолютно сухом колчедане в процентах;

m — содержание невыгоревшей серы в процентах, т. е. процентное содержание ее в огарке.

Примечание. Номограмма (рис. 21) дает возможность быстро производить вычисления выхода огарка x и моногидрата серной кислоты k в зави-

* В практических расчетах часто выход огарка принимают равным 0,7 (без вычислений).

симости от величин n и m . Так, например, если обжигают колчедан с содержанием 42% серы и при этом получают огарок с содержанием 2% серы, то, пользуясь приведенной номограммой, определяем:

- а) выход огарка — 0,747 кг на 1 кг сгоревшего колчедана (рис. 21, линия abd);
- б) выход моногидрата H_2SO_4 — 1,18 кг на 1 кг сгоревшего колчедана (рис. 21, линия abc).

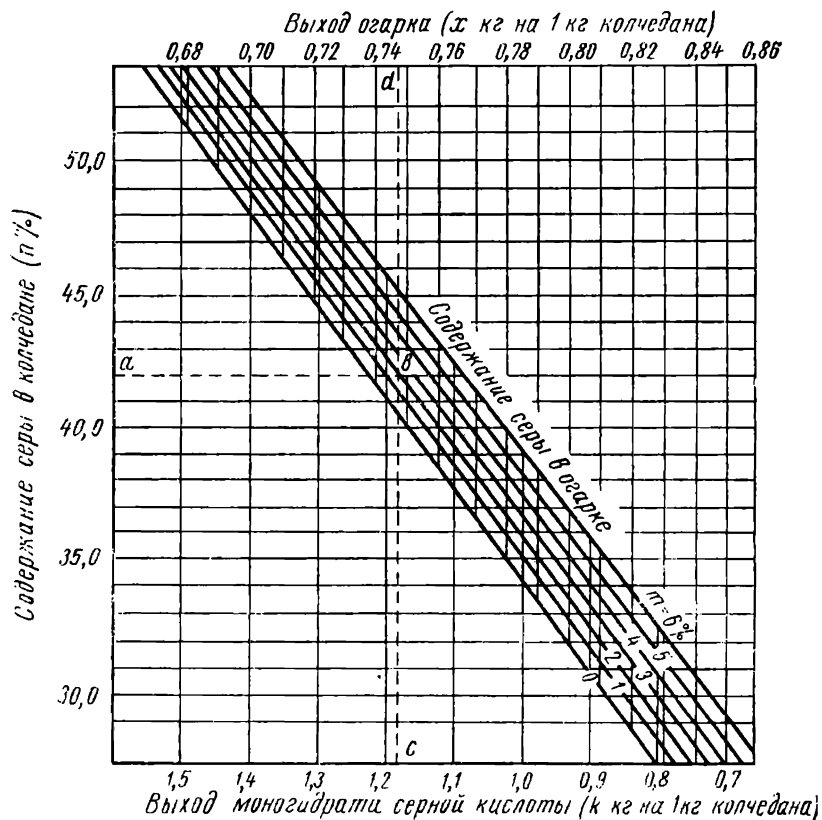
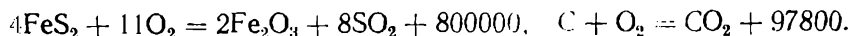


Рис. 21. Номограмма для расчета выхода огарка (x) и моногидрата H_2SO_4 k в зависимости от содержания серы в колчедане ($n\%$) и в огарке ($m\%$)

Пример 2. Обжигают углистый колчедан с содержанием 32% серы и 10% углерода. Определить: а) сколько выделится тепла на 100 кг его; б) теоретический расход воздуха на обжиг.

Решение. а) Реакция горения



Из этих термохимических уравнений видно, что при сгорании $4 \cdot 120,0 = 480,0$ кг пирита, или, что то же, на 256,3 кг серы в нем, выделится 800000 ккал тепла, а при сгорании 12,0 кг углерода— 97800 ккал тепла.

Так как 100 кг обжигаемого колчедана содержит 32,1 кг серы и 10 кг углерода, то за счет выгорания S выделится:

$$\frac{800000 \cdot 32,1}{256,3} = 100000 \text{ ккал тепла,}$$

за счет сгорания углерода:

$$\frac{97800 \cdot 10}{12,0} = 81500 \text{ ккал тепла,}$$

и всего

$$100000 + 81500 = 181500 \text{ ккал на 100 кг колчедана.}$$

б) Аналогично подсчету теплоты горения углистого колчедана вычисляем расход кислорода. 256,3 кг серы в колчедане требуют $11 \cdot 22,4$ м³ O₂, а 12,0 кг углерода требуют 22,4 м³ O₂ (см. реакции выше). Расход кислорода составит: на выгорание серы в колчедане

$$\frac{11 \cdot 22,4 \cdot 32,1}{256,3} = 30,8 \text{ м}^3,$$

на выгорание углерода в колчедане

$$\frac{24,4 \cdot 10}{12,0} = 18,7 \text{ м}^3.$$

а всего

$$30,8 + 18,7 = 49,5 \text{ м}^3 \text{ O}_2.$$

Отсюда расход воздуха (состав его: 21% O₂ и 79% N₂) составит:

$$\frac{49,5 \cdot 100}{21} = 235,7 \text{ м}^3 \text{ (при } 0^\circ \text{C и } 760 \text{ мм рт. ст.).}$$

или

$$235,7 \cdot 1,293 = 293,3 \text{ кг.}$$

Пример 3. Обжигают колчедан с содержанием 48% серы; содержание серы в огарке 2%. Избыток кислорода в отходящих газах равен 6%. Определить: а) количество входящего в печь воздуха, б) состав и количество печного газа и в) газов, отходящих из системы, если температура входящего воздуха 25°С, печного газа 400°С и отходящих газов 54,5°С.

Примечание. При расчете подсосом воздуха в систему, а также образования в печах SO₂ пренебрегаем.

Решение. Расчет ведем на 100 кг колчедана. Определим количество выгорающей серы.

По уравнению (146) находим коэффициент выхода огарка:

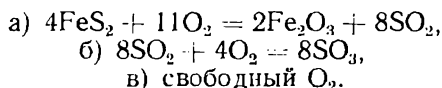
$$x = \frac{160 - 48}{160 - 2} = 0,709.$$

Отсюда на 100 кг колчедана не выгорает серы: $70,9 \cdot 0,02 = 1,4$ кг или сгорает ее: $48 - 1,4 = 46,6$ кг.

Для большего удобства и простоты вычисления объема газов сделаем некоторые предварительные замечания.

Расход кислорода во всей системе составит из: а) расхода его на горение колчедана; б) расхода на дальнейшее окисление SO_2 в SO_3 ; в) не вступившего в реакцию кислорода, т. е. уходящего в свободном виде через систему.

Таким образом, имеем следующие статьи расхода кислорода:



Из реакций «а» и «б» видно, что на $4 \cdot 120 = 480$ кг FeS_2 или что то же, на 256,3 кг S в нем требуется $11 + 4 = 15$ кг-моль (т. е. $15 \cdot 22,4 = 336$ м³) кислорода, из которых 3 объема, т. е. $3/15$ всего «полезно» поступающего в печь кислорода, идет на образование огарка, 8 объемов ($8/15$ всего O_2) — на образование SO_2 и 4 объема ($4/15$ всего O_2) — на окисление SO_2 в SO_3 .

Выше мы подсчитали, что на 100 кг колчедана выгорает 46,6 кг S, на которые требуется кислорода для всего процесса, без учета свободного кислорода:

$$\frac{336 \cdot 46,6}{256,3} = 61,1 \text{ м}^3.$$

Отсюда расход «полезного» воздуха составит:

$$\frac{61,1 \cdot 100}{21} = 291,0 \text{ м}^3,$$

из которых $291,0 - 61,1 = 229,9$ м³ составляет азот.

Но в отходящих газах имеется 6% свободного кислорода. Обозначим количество последнего через V_{O_2} м³. Общее количество отходящего газа составит из: а) азота, идущего с кислородом, вступающим в реакцию, в количестве 229,9 м³ (см. выше); б) кислорода в количестве V_{O_2} м³; в) азота, который поступает с этим избыточным кислородом в количестве $\frac{79}{21} V_{\text{O}_2} = 3,76 V_{\text{O}_2}$ м³. Следовательно, общее количество отходящих газов равно:

$$229,9 + V_{\text{O}_2} + 3,76 V_{\text{O}_2} = (229,9 + 4,76) V_{\text{O}_2} \text{ м}^3,$$

где V_{O_2} м³ кислорода составляют 6% от общего количества отходящих газов.

Отсюда имеем:

$$\frac{V_{O_2}}{229,9 + 4,76x} = 0,06, \text{ или } V_{O_2} = 19,32 \text{ м}^3.$$

Таким образом, общий объем отходящего газа составит:

$$239,9 + 19,32 \cdot 4,76 = 332,0 \text{ м}^3.$$

Выше нами подсчитано, что для реакций (а) и (б) должно входить в систему 61,1 м³ O₂, которые расходуются: на образование огарка

$$\frac{3}{15} \cdot 61,1 = 12,23 \text{ м}^3 \text{ O}_2,$$

на образование SO₂

$$\frac{8}{15} \cdot 61,1 = 32,62 \text{ м}^3 \text{ O}_2,$$

при этом в печи образуется 32,62 м³ SO₂;

на окисление SO₂ в SO₃

$$\frac{4}{15} \cdot 61,1 = 16,31 \text{ м}^3.$$

Таким образом, имеем следующее распределение газов в системе (на 100 кг колчедана):

Наименование газа	Количество входящего в печь газа		Количество печного газа		Количество отходящего газа	
	м ³	%	м ³	%	м ³	%
Кислород для образования огарка	12,23	—	—	—	—	—
Кислород для выгорания серы из колчедана (образование SO ₂)	32,62	—	—	—	—	—
Кислород для дальнейшего окисления SO ₂ в SO ₃	16,31	—	16,31	—	—	—
Кислород свободный	19,32	—	19,32	—	19,32	—
Итого кислорода	80,48	21,0	35,63	9,6	19,32	6,0
» азота	302,68	79,0	302,68	81,6	302,68	94,0
Получено сернистого газа	—	—	32,62	8,8	—	—
Итого газа при нормальных условиях (V ₀)	383,16	100,0	369,93	100,0	322,00	100,0
Итого газа при данных в примере условиях $V = V_0(1 + \frac{t}{273})$	418,00	—	911,00	—	386,00	—

Из таблицы мы видим, что объем газов в конце системы значительно меньше объема их в начале ее (на выходе из обжиговой печи). Следовательно, в системе создается естественная тяга, которая необходима для преодоления сопротивления системы.

В технических расчетах для подсчета количества воздуха, поступающего на сгорание колчедана, объем получаемых при этом газов и содержания отдельных его компонентов обычно применяют следующие формулы, выведенные на основании стехиометрических уравнений горения колчедана:

а) Фактический расход сухого воздуха на горение 100 кг колчедана

$$V_{\text{возд.}} = 4,52\alpha(n - mx) \text{ м}^3, \quad (147)$$

или

$$V_{\text{возд.}} = (n - mx) \left(\frac{70}{p_{\text{SO}_2}} + 0,262 \right) \text{ м}^3, \quad (147a)$$

где α — коэффициент избытка воздуха при сгорании колчедана, величина которого может быть определена по уравнению

$$\alpha = \frac{15,5}{p_{\text{SO}_2}} + 0,058, \quad (148)$$

где n — содержание серы в сухом колчедане в процентах;

m — содержание серы в огарке в процентах;

x — выход огарка в килограммах на 1 кг колчедана;

p_{SO_2} — содержание SO_2 в сухом печном газе в процентах.

б) Концентрация кислорода (p_{O_2} %) и азота (p_{N_2} %) в сухом печном газе в зависимости от содержания в нем SO_2 :

$$p_{\text{O}_2} = 21,0 - 1,30p_{\text{SO}_2}, \quad (149)$$

$$p_{\text{N}_2} = 79,0 + 0,30p_{\text{SO}_2}. \quad (150)$$

При проектировании обжиговых печей принимают, что в печном газе содержится SO_3 в количестве от 0,05 до 0,07 p_{SO_2} . С учетом этого концентрация в нем кислорода составит:

$$p_{\text{O}_2} = (21,0 - 1,30p_{\text{SO}_2} - 1,80p_{\text{SO}_2}) \frac{100}{100 - 0,5p_{\text{SO}_2}}. \quad (151)$$

в) Количество сухого печного газа ($V_{\text{п. газ.}}$), полученного при обжиге 100 кг колчедана, и количество газа в конце системы (хвостовой газ $V_{\text{х. газ}}$):

$$V_{\text{п. газ}} = \frac{70(n - mx)}{p_{\text{SO}_2}} \text{ м}^3, \quad (152)$$

$$V_{\text{х. газ}} = V_{\text{п. газ}} (1 - 0,015p_{\text{SO}_2}) \text{ м}^3 \quad (153)$$

г) Концентрация кислорода $p_{O_2}^{xb.}$ и азота $p_{N_2}^{xb.}$ в отходящих (хвостовых) газах в зависимости от содержания SO_2 в печном газе (p_{SO_2}):

$$p_{O_2}^{xb.} = \frac{21 - 1,8p_{SO_2}}{1 - 0,015p_{SO_2}}; \quad (154)$$

$$p_{N_2}^{xb.} = 100 - p_{O_2}^{xb.} \quad (154a)$$

или концентрация SO_2 в печном газе, по заданному содержанию кислорода в хвостовых газах:

$$p_{SO_2} = \frac{21 - p_{O_2}^{xb.}}{1,8 - 0,015p_{O_2}^{xb.}}. \quad (154б)$$

Пример 4. Составить материальный баланс механической печи по обжигу колчедана, имея следующие данные: загрузка колчедана в печь 30 т в сутки, содержание серы в колчедане 44%, в огарке 2%, влажность колчедана 2%, содержание SO_2 в сухих печных газах 8%, влагосодержание воздуха 6,02 г H_2O на 1 кг сухого воздуха.

Решение. Определим предварительно выход огарка (x):

$$x = \frac{160 - n}{160 - m} = \frac{160 - 44}{160 - 2} = 0,738.$$

Приход:

1. Сухой колчедан

$$30000 - 0,02 \cdot 30000 = 29400 \text{ кг.}$$

2. Влага с колчеданом

$$0,02 \cdot 30000 = 600 \text{ кг.}$$

3. Сухой воздух на обжиг колчедана (по уравнению 147 а)

$$V_{\text{возд.}} = \left[(44 - 2 \cdot 0,738) \left(\frac{70}{8,0} + 0,0262 \right) \right] \cdot \frac{29400}{100} = 112670 \text{ м}^3$$

или

$$G_{\text{возд.}} = 112670 \cdot 1,293 = 145680 \text{ кг.}$$

4. Влага с воздухом

$$G_{\text{вл.}}^{\text{возд.}} = 0,006 \cdot 145680 = 870 \text{ кг,}$$

или

$$V_{\text{вл.}}^{\text{возд.}} = \frac{870 \cdot 22,4}{18,0} = 1080 \text{ м}^3,$$

Отсюда общий приход составляет:

$$29400 + 145680 + 870 = 175950 \text{ кг.}$$

Расход:

1. Огарок

$$0,738 \cdot 29400 = 21460 \text{ кг.}$$

2. Водяные пары в печном газе

$$600 + 870 = 1470 \text{ кг}$$

3. Сухой печной газ

$$V_{\text{п. газ}} = \frac{70(44 - 2 \cdot 0,738)}{8,0} \cdot 294 = 109400 \text{ м}^3,$$

в нем содержится:

$$\text{а) } \text{SO}_2 = 0,08 \cdot 109400 = 8750 \text{ м}^3,$$

или

$$\frac{8750 \cdot 64,1}{22,4} = 25040 \text{ кг};$$

б) кислорода, концентрация которого по уравнению (150) $21,0 - 1,30 \cdot 8 = 10,6\%$;

$$\text{O}_2 = 0,106 \cdot 109400 = 11600 \text{ м}^3, \text{ или } \frac{11600 \cdot 32,1}{22,4} = 16600 \text{ кг};$$

в) азота (по разности)

$$\text{N}_2 = 109400 - (8750 + 11600) = 89050 \text{ м}^3,$$

или

$$\frac{89050 \cdot 28,0}{22,4} = 111020 \text{ кг.}$$

Итого общий расход составляет 175580 кг.

Полученные данные сведены в форму таблицы.

Материальный баланс механической печи по обжигу колчедана
(30 т в сутки)

Приход	Количество		Расход	Количество	
	кг	м ³		кг	м ³
1. Сухой колчедан . .	29400	—	1. Огарок	21460	—
2. Влага с колчеданом . .	600	—	2. Водяные пары в печном газе	1470	1720
3. Сухой воздух . .	145680	112670	3. SO ₂ в печном газе	25040	8750
4. Влага воздуха . .	870	1080	4. O ₂ в печном газе	16600	11600
			5. N ₂ в печном газе	111020	89050
Итого . .	175950	113750		175590	11220
Невязки баланса (за счет округления подсчетов) . .	—360			+360	

Пример 5. Составить материальный баланс сушильной башни контактного узла и абсорберов при производстве серной кислоты контактным способом по схеме, приведенной на рис. 22. Содержание SO_2 в сухом газе перед входом его в сушильную башню равно 7,0%, влагосодержание 20 г на 1 кг газа. В печном отделении сжигают 1 т/час 42-процентного колчедана; содержание серы в огарке 2%. Количество кислоты, идущей на

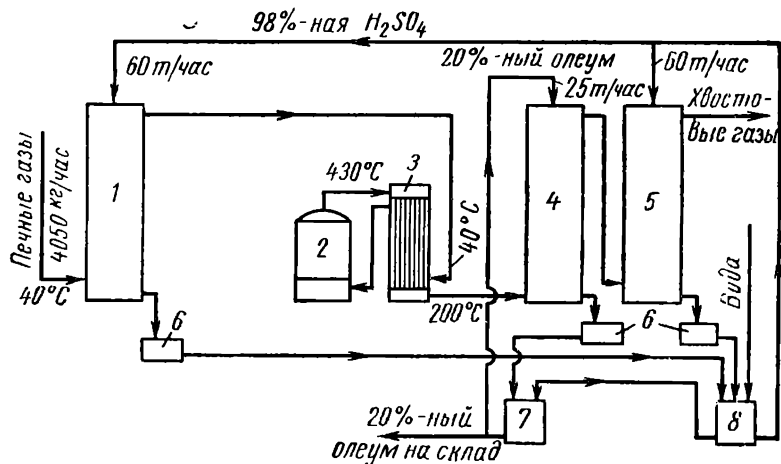


Рис. 22. Принципиальная схема контактного узла и абсорбции SO_3 (к примеру 5):

1 — сушильная башня; 2 — контактный аппарат; 3 — теплообменник; 4 — олеумный абсорбер; 5 — моногидратный абсорбер; 6 — холодильник; 7 — сборник для олеума; 8 — бак для моногидрата

орошение: а) сушильной башни 60 т/час, б) олеумного абсорбера 25 т/час), в) моногидратного абсорбера 60 т/час; концентрации кислот см. рис. 22. По данным материального баланса составить также тепловой баланс контактного узла.

Решение. Подсчитаем предварительно количество и состав печных газов, поступающих в сушильную башню; расчет ведем на 1 т/час сжигаемого колчедана. Выход огарка:

$$x = \frac{160 - 42}{160 - 2} = 0,747.$$

Объем сухих печных газов, поступающих в сушильную башню, на 1 т сжигаемого колчедана

$$V_{\text{п. газ}} = \frac{10 \cdot 70 (42 - 2 \cdot 0,747)}{7,0} = 4050 \text{ м}^3.$$

**Количество и состав обжиговых газов
(на 1 т сжигаемого колчедана)**

Газ	По объему		По весу	
	м ³	%	кг	%
SO ₂	$(4050 \cdot 0,07 \cdot 10) = 284$	7,0	$\frac{284 \cdot 64,1}{22,4} = 810$	14,4
O ₂	$(21 - 1,30 \cdot 7) \cdot \frac{4050}{100} = 482$	11,9	$\frac{482 \cdot 32,1}{22,4} = 690$	12,3
N ₂	$(4050 - 284 - 482) = 3284$	81,1	$\frac{3284 \cdot 28,0}{22,4} = 4110$	73,3
	Итого 4050	100,0	Итого 5610	100,0

Материальный баланс

1. Сушильная башня. Количество влаги, поглощенной в сушильной башне, равно: $0,020 \cdot 5610 = 112$ кг.

Подается на орошение сушильной башни 98-процентной серной кислоты 60,0 т. Уходит из сушильной башни: $60000 + 112 = 60112$ кг кислоты, содержание H₂SO₄, в которой:

$$\frac{98 \cdot 60000}{60112} = 97,82\%,$$

2. Контактный узел. В теплообменник поступает 4050 м³ газа (состав дан выше) с температурой 40°С и уходит из него газ в том же количестве и того же состава с температурой 235°С.

В контактный аппарат поступает 4050 м³ газа состава: 7,0% SO₂, 11,9% O₂ и 81,1% N₂. Принимая процент контактирования равным 94,0, получим следующий состав газа на выходе из контактного аппарата *:

Получено SO ₂ .	7 · 0,94 = 6,6	объема
Остаток O ₂ .	· 11,9 — 0,5 · 6,6 = 8,6	»
SO ₂	7 — 6,6 = 0,4	»
N ₂	81,1	»

Итого на 100 объемов входящего в контактный аппарат газа . . . 96,7 объема

* Состав газа, а отсюда и количество его, можно определить также, пользуясь константой равновесия реакции $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{SO}_3$ при температуре контактирования 430°С.

или $4050 \cdot 0,967 = 3916 \text{ м}^3$ на 1 т сжигаемого колчедана. Из этих данных определяем состав и общее количество газа, поступающего из контактного аппарата в теплообменник и далее в олеумный абсорбер (см. приведенную ниже таблицу).

3. Олеумный и моногидратный абсорберы. Олеумный абсорбер орошается 20-процентным олеумом; расход последнего 25 т/час. Поступает в абсорбер 5610 кг-час газа с содержанием в нем 950 кг SO_3 . Для дальнейших расчетов процесса абсорбции SO_3 подсчитаем количество H_2O , которое необходимо вводить в систему. Готовый продукт — олеум должен содержать 20% свободного SO_3 и 80% моногидрата H_2SO_4 . Следовательно, на $20 + \frac{80 \cdot 80}{98} = 85,3 \text{ кг}$ SO_3 в олеуме этой крепости

должно содержаться 14,7 кг H_2O . Отсюда для получения 20-процентного олеума (готового продукта) * на 950 кг SO_3 , полученных в контактном аппарате, должно при абсорбции поступить

$$\frac{950 \cdot 14,7}{85,3} = 164 \text{ кг } \text{H}_2\text{O}.$$

Из них поступает с печными газами и улавливается в сушильной башне 112 кг/час. Следовательно, остальные $164 - 112 = 52 \text{ кг/час}$ H_2O должны вводиться в моногидратный бак (см. схему рис. 22).

Состав газа, уходящего из контактного аппарата

Состав газа	По объему	По весу		
	м ³	%	кг	%
SO_3	$0,068 \cdot 3916 = 266$	$\frac{6,6 \cdot 100}{96,7} = 6,8$	950	17,0
SO_2	$0,004 \cdot 3916 = 16$	$\frac{0,4 \cdot 100}{96,7} = 0,4$	50	0,9
O_2	$0,089 \cdot 3916 = 348$	$\frac{8,6 \cdot 100}{96,7} = 8,9$	500	8,9
N_2	$0,839 \cdot 3916 = 3286$	$\frac{81,1 \cdot 100}{96,7} = 83,9$	4110	73,2
	Итого 3916	100,0	5610	100,0

В моногидратном баке должна быть получена 98-процентная H_2SO_4 , которая, как это видно из схемы (рис. 22), распре-

* Потери SO_3 в системе мы не учитываем.

деляется: а) на орошение сушильной башни, б) на орошение моногидратного абсорбера, в) в олеумный сборник, где при смешении с «крепким» олеумом, поступающим из олеумного абсорбера, образует 20-процентный олеум; часть последнего идет на орошение олеумного абсорбера и остальное в количестве $950 + 164 = 1114 \text{ кг/час}$ поступает на склад готовой продукции.

Следовательно, в моногидратный бак, для поддержания в нем постоянно крепости серной кислоты (98% H_2SO_4), на 164 кг должно поступать из моногидратного абсорбера:

$$\frac{164 \cdot 0,8}{0,2} = 656 \text{ кг } \text{SO}_3.$$

Таким образом, абсорбируется SO_3 :

а) в моногидратном абсорбере 650 кг/час , или $\frac{650 \cdot 100}{950} = 69,0\%$ общего количества SO_3 , поступающего на абсорбцию;

б) в олеумном абсорбере $950 - 656 = 294 \text{ кг/час}$, или $\frac{294 \cdot 100}{950} = 31,0\%$.

Отсюда баланс олеумного абсорбера, на орошение которого поступает 25 т/час 20-процентного олеума, составит (в час):

Приход

Поступает SO_3 с олеумом	$25000 \cdot 0,853 = 21325 \text{ кг}$
Поступает H_2O с олеумом	$25000 \cdot 0,147 = 3675 \text{ »}$
Абсорбируется SO_3 из газов, поступающих из контактного аппарата	294 »

Итого 25294 кг

Расход

Получается олеума (который поступает в олеумный сборник) 25294 кг

Крепость полученного олеума (содержание свободного SO_3):

$$100(21325 + 294) - \frac{3675 \cdot 80,0}{18,0} = 21,0\%.$$

В олеумный сборник, кроме олеума, идущего из абсорбера, поступает также 98-процентная серная кислота из моногидратного бака в количестве $656 + 164 = 820 \text{ кг/час}$.

Итого приход в олеумный бак составляет (в час):

SO_3	$21325 + 294 + 656 = 22275 \text{ кг}$
H_2O	$3675 + 164 = 3839 \text{ »}$
Итого . . .	26114 кг

Из них 25000 кг расходуется на орошение олеумного абсорбера и 1114 кг поступает на склад готовой продукции.

3 моногидратный абсорбер поступает 60 т 98-процентной серной кислоты, в которой содержится $60000 \cdot 0,8 = 48000$ кг SO_3 и 12000 кг H_2O . Кроме того, здесь абсорбируется 656 кг SO_3 . Следовательно, всего в моногидратном абсорбере получается 60656 кг серной кислоты, крепостью

$$\frac{48656}{60656} = 80,4\% \text{ H}_2\text{SO}_4.$$

Сведем данные материального баланса в таблицу.

Материальный баланс контактного узла, сушильной башни и абсорберов

	Приход, кг/час		Расход, кг/час	
	газы	кислота на орошение	газы	кислота, отходящая из башен
1 Сушильная башня				
SO_2	810	—	810	—
O_2	690	—	690	—
N_2	4110	—	4110	—
SO_3	—	48000	—	48000
H_2O	112	12000	—	12112
Итого	5722	60000	5610	60112
2. Контактный узел (теплообменник и контактный аппарат)				
SO_2	810	—	50	—
O_2	690	—	500	—
N_2	4110	—	4110	—
SO_3	—	—	950	—
H_2O	—	—	—	—
Итого	5610	—	5610	—
3 Олеумный абсорбер				
SO_2	50	—	50	—
O_2	500	—	500	—
N_2	4110	—	4110	—
SO_3	950	21325	656	21619
H_2O	—	3675	—	3675
Итого	5610	25000	5316	25294
4 Моногидратный абсорбер				
SO_2 (в хвостовых газах)	50	—	50	—
O_2 то же	500	—	500	—
N_2	4110	—	4110	—
SO_3	656	48000	—	48656
H_2O	—	12000	—	12000
Итого	5316	60000	4660	60656

Материальный баланс кислотных приемников

	Приход кислоты, кг/час			Расход кислоты, кг/час		
	SO ₂	H ₂ O	Итого	SO ₂	H ₂ O	Итого
А. Моногидратный бак						
Поступило из моногидратного абсорбера и израсходовано на его орошение	48656	12000	60656	48000	12000	60000
Поступило из сушильной башни и израсходовано на ее орошение	48000	12112	60112	48000	12000	60000
Добавлено воды	—	52	52	—	—	—
Поступает в олеумный сборник	—	—	—	656	164	820
Итого	96656	24164	120820	96656	24164	120820
Б. Олеумный сборник						
Поступило из олеумного абсорбера и израсходовано на его орошение	21619	3675	25294	21325	3675	25000
Поступило из моногидратного бака	656	164	820	—	—	—
Поступило на склад готовой продукции	—	—	—	950	164	1114
Итого	22275	3839	26114	22275	3839	26114

Тепловой баланс контактного узла

В целях большего удобства расчетов теплового баланса контактного узла следует пересчитать приход и расход материальной части из весовых единиц (см. табл. на стр. 337) в кг-моль. Затем расчет вести по обычной схеме. При этом приход тепла составит: с газами ($t = 40^\circ \text{C}$) — 50900 ккал/час и теплота реакции 271800 ккал/час; расход тепла с газами ($t = 200^\circ$) — 252000 ккал/час и теплотери (по разности) — 70700 ккал/час.

Пример 6. Составить материальный баланс продукционных башен при нитрозном способе производства серной кислоты, исходя из следующих данных (на 100 кг обжигаемого колчедана):

а) печного газа поступает в башни 540 кг *, объемный состав которого: 8,35% SO₂, 9,82% O₂, 80,15% N₂, 1,68% H₂O;

* Расчет количества и состава печного газа см. выше, примеры 3, 4 и 5.

б) концентрация продукционной (товарной, башенной) кислоты равна 78%;

в) вся нитроза из адсорбционных башен (в количестве 580 кг) поступает на орошение продукционных башен; содержание HNO_3 в нитрозе 6,6%, H_2SO_4 — 72,0%;

г) расход HNO_3 * составляет 1,8% к количеству моногидрата H_2SO_4 , получаемого в системе; подается HNO_3 в продукционную башню в виде 56-процентной азотной кислоты.

Решение. Средний молекулярный вес печного газа:

$$M = 0,0835 \cdot 64,1 + 0,0982 \cdot 32,1 + 0,8015 \cdot 28,0 + 0,0168 \cdot 18,0 = 31,3.$$

Отсюда количество газа, входящего в продукционную башню:

$$\frac{540}{31,3} = 17,29 \text{ кг-моль,}$$

из которых:

$$\begin{aligned} \text{SO}_2 & \cdot 0,0835 \cdot 17,29 = 1,44 \text{ кг-моль,} \\ \text{O}_2 & \cdot 0,0982 \cdot 17,29 = 1,70 \text{ кг-моль,} \\ \text{N}_2 & \cdot 0,8015 \cdot 17,29 = 13,85 \text{ кг-моль,} \\ \text{H}_2\text{O} & \cdot 0,0168 \cdot 17,29 = 0,29 \text{ кг-моль.} \end{aligned}$$

Баланс кислот:

а) Продукционная кислота — общее количество моногидрата H_2SO_4 получаемого в системе равно 1,44 кг-моль (1 кг-моль SO_2 дает 1 кг-моль H_2SO_4 ** или $1,44 \cdot 98,1 = 141,26$ кг; в пересчете на 78-процентную кислоту это составит $\frac{141,26}{0,78} = 181,1$ кг.

б) Нитроза поступает в продукционные башни 580 кг (см. условие задачи).

в) Азотная кислота — приход и расход HNO_3 по условиям задачи составляет:

$$1,44 \cdot 98,1 \cdot 0,018 = 2,54 \text{ кг (0,04 кг-моль), или в переводе на 56-процентную азотную кислоту } \frac{2,54}{0,58} = 4,53 \text{ кг.}$$

г) Циркуляционная кислота (идущая на орошение адсорбционных башен, а затем, в виде нитрозы — на орошение продукционных башен). С нитрозой поступает в продукционные башни $580 \cdot 0,72 = 417,6$ кг моногидрата H_2SO_4 , которые должны составить 78% H_2SO_4 в кислоте поступающей на адсорб-

* Расход HNO_3 представляет собой потери ее в виде окислов азота с отходящими газами, продукционной кислотой и т. д.

** При расчете потерями SO_2 пренебрегаем (содержание SO_2 в отходящем из системы газе составляет не более 0,2%).

ционные башни. Отсюда количество идущей на эти башни кислоты определится

$$\frac{417,6}{0,78} = 535,4 \text{ кг 78-процентной серной кислоты.}$$

Баланс воды.

Вода в производственных башнях расходуется на образование моногидрата H_2SO_4 (1 моль H_2O на 1 моль H_2SO_4) и на разбавление его до концентрации продукционной (78-процентной) кислоты *

Расход

а) на образование моногидрата H_2SO_4	$1,44 \cdot 18,0 = 25,92 \text{ кг}$
б) на образование 78-процентной продукционной кислоты .	$(181,1 - 141,26) = 39,84 \text{ »}$
Итого	65,76 кг

Приход

а) с обжиговыми газами . . .	$0,29 \cdot 18,0 = 5,2 \text{ кг}$
б) вносится с азотной кислотой .	$(4,53 - 2,54) = 2,0 \text{ кг}$
в) от разложения HNO_3	

$$2\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} + 1,5\text{O}_2 \quad \frac{2,54 \cdot 18,0}{2 \cdot 63,0} = 0,4 \text{ кг}$$

Итого	7,6 кг
-------	--------

Следовательно, воды необходимо подавать в башни в количестве $(65,76 - 7,6) = 58,16 \text{ кг}$.

Баланс газов:

Сернистый газ (SO_2).

Приход с печными газами: $1,44 \text{ кг-моль}$, или $1,44 \cdot 64,1 = 92,2 \text{ кг}$, которые идут в производственных башнях на образование H_2SO_4 (расход).

Оксид азота (NO).

Приход: а) от разложения HNO_3 (по реакции $2\text{HNO}_3 = 2\text{NO} + \text{H}_2\text{O} + 1,5\text{O}_2$) $-- 0,04 \cdot 30 = 1,2 \text{ кг NO}$;

б) от денитрации нитрозы (по реакции: $\text{N}_2\text{O}_3 = 2\text{NO} + 0,5\text{O}_2$)

* При более точных подсчетах необходимо сюда также включить потери водяных паров с отходящими из системы (после адсорбционных башен) газами. Объем последних определяют из количества всего азота, проходящего систему, и остаточного кислорода. Отсюда количество H_2O определится из величины давления водяных паров над 77-процентной серной кислотой. Но так как этот расход H_2O в общем водяном балансе играет незначительную роль, мы его здесь не учитываем.

$$\frac{580 \cdot 0,066 \cdot 2}{76,0} \quad 1,01 \text{ кг-моль}$$

или $1,01 \cdot 30 = 30,3 \text{ кг NO}$.

Расход. Все это количество $(1,2 + 30,3) = 31,5 \text{ кг NO}$ полностью выходит из продукционной в адсорбционную башню (потери N_2O_3 с продукционной кислотой не учитываем).

Кислород (O_2).

Приход: а) с печными газами — $1,70 \cdot 32,0 = 54,4 \text{ кг}$;

б) от разложения HNO_3 (см. выше): $\frac{0,04 \cdot 32 \cdot 3}{2 \cdot 2} \approx 0,96 \text{ кг}$;

в) от денитрации нитрозы — $1,1 \cdot 32 \cdot 0,5 = 17,6 \text{ кг}$.

Расход: на образование H_2SO_4 в продукционной башне (по реакции $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 0,5\text{O}_2 = \text{H}_2\text{SO}_4$) — $1,44 \cdot 32 \cdot 0,5 = 23,04 \text{ кг}$. Следовательно, из продукционной в окислительную башню поступает кислорода: $54,4 + 0,96 + 17,6 - 23,04 = 49,9 \text{ кг}$ или $1,56 \text{ кг-моль}$.

Водяные пары (H_2O). С нитрозой поступает

$$580 \cdot (1,0 - 0,72 - 0,066) = 124,1 \text{ кг H}_2\text{O}.$$

Отходит с кислотой, идущей на орошение адсорбционных башен

$$535,4 \cdot 0,22 = 117,8 \text{ кг H}_2\text{O}.$$

Остальные $(124,1 - 117,8) = 6,3 \text{ кг}$ или $0,35 \text{ кг-моль H}_2\text{O}$ уходит из продукционных башен с газами в окислительную башню.

Азот (N_2), в количестве $13,85 \cdot 28 = 387,8 \text{ кг}$ проходит через систему без изменения.

Итого вес отходящих из продукционной башни газов составит:

$$30,3 + 49,9 + 6,3 + 387,8 = 474,3 \text{ кг}.$$

Состав этого газа:

NO	1,01 моль, или 6,0%
O ₂	1,56 моль, или 9,3%
N ₂	13,85 моль, или 82,6%
H ₂ O	0,35 моль, или 2,1%
Итого	15,77 моль 100%

Приход:

а) Теплосодержание печных газов при 350° С (см. табл. 16):

SO ₂	1,44 · 3875 = 5580 ккал
O ₂	1,70 · 2563 = 4370 »
N ₂	13,85 · 2466 = 34150 »
H ₂ O	0,29 · 2905 = 840 »
Итого	$q_1 = 44940$ ккал

б) Теплосодержание кислот и воды, входящих в производонную башню (теплоемкости их см. рис. 10; концентрацию и количество их см. пример 6) $\Delta t = 25^\circ \text{C}$:

Нитроза	580 · 0,46 · 25	6670 ккал
Азотная кислота	4,53 · 0,67 · 25	70 »
Вода	58,16 · 1,25 · 25 =	1450 »
Итого	$q_2 = 8220$	ккал

в) Теплота образования 1,44 кг-моль H₂SO₄ (SO₂ + $\frac{1}{2}$ O₂ + H₂O = H₂SO₄ + 54520):

$$q_3 = 1,44 \cdot 54520 = 78510 \text{ ккал.}$$

г) Теплота растворения полученного моногидрата H₂SO₄ до 78-процентной продукционной кислоты. В 78-процентной серной кислоте на 1 моль H₂SO₄ приходится $\frac{22 \cdot 98,1}{18 \cdot 78} = 1,56$ молей H₂SO₄. Отсюда по уравнению (75 а) находим теплоту растворения H₂SO₄

$$q_4 = 1,44 \cdot \frac{17860 \cdot 1,56}{1,56 + 1,7983} = 11950 \text{ ккал.}$$

$$Q = q_1 + q_2 + q_3 + q_4 = 143590 \text{ ккал.}$$

Расход

а) Испарение воды. В производонную башню с печными газами входит 0,29 кг-моль (5,2 кг) H₂O, а выходит из нее (с газами) 0,35 кг-моль (6,8 кг) H₂O. Следовательно, 6,3—5,2 = 1,1 кг H₂O испарилось в башне. Удельная теплота испарения H₂O при 100° С равна 538,9 ккал (см. табл. 15):

Итого приход

$$q_5 = 538,9 \cdot 1,1 = 590 \text{ ккал.}$$

б) Разложение HNO₃ (HNO₃ = NO + $\frac{1}{2}$ H₂O + $\frac{3}{4}$ O₂ — 28960). (См. табл. 17). HNO₃ поступает 0,04 кг-моль:

$$q_6 = 0,04 \cdot 28960 = 1160 \text{ ккал.}$$

в) Разложение N₂O₃ (N₂O₃ = 2 NO + 0,5 O₂ — 21800 (см.

табл. 17) *:

$$q_7 = 1,01 \cdot 21800 = 22020 \text{ ккал.}$$

г) Теплосодержание продукционной и циркуляционной (78-процентной) кислоты, теплоемкость которой равна 0,45 (рис. 10); $\Delta t = 125^\circ \text{C}$, количество кислоты $(181,1 + 535,4) = 716,5 \text{ кг}$

$$q_8 = 716,5 \cdot 0,45 \cdot 125 = 40600 \text{ ккал.}$$

д) Теплосодержание газов при 90°C (см. табл. 16):

$$i_{\text{N}_2} \dots \dots \dots 13,85 (685 - 68,5) = 8550 \text{ ккал}$$

$$i_{\text{O}_2} \dots \dots \dots 1,56 (707 - 70,7) = 995 \text{ »}$$

$$i_{\text{NO}} \dots \dots \dots 1,01 (692 - 69,2) = 685 \text{ »}$$

$$i_{\text{H}_2\text{O}} \dots \dots \dots 0,35 (791 - 79,1) = 250 \text{ »}$$

$$\text{Итого} \dots q_9 = 10470 \text{ ккал}$$

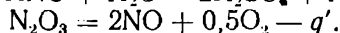
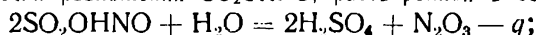
е) Теплотери в окружающее пространство находим по разности между общим приходом Q и расходными статьями $q_5 - q_9$:

$$q_{10} = 143590 - (590 + 1160 + 22020 + 40600 + 10470) = 68750 \text{ ккал}$$

Сведем данные теплового баланса в таблицу:

Приход			Расход		
Статья прихода	Количество		Статья расхода	Количество	
	ккал	%		ккал	%
1. Теплосодержание печных газов	44940	31,2	1. На испарение воды	593	0,4
2. Теплосодержание кислот и воды:			2. На разложение HNO_3	1160	0,8
а) нитрозы	6670	4,7	3. На разложение N_2O_3	22020	15,3
б) азотной кислоты	70	0,1	4. Теплосодержание кислоты из продукционной башни	40600	28,3
в) воды	1450	1,0	5. Теплосодержание газов	10470	7,2
3. Теплота образования H_2SO_4	78510	54,7	6. Теплотери	68750	48,0
4. Теплота растворения H_2SO_4	11950	8,3			
Итого	143590	100,0	Итого	143590	100,0

* N_2O_3 в нитрозе находится в форме нитрозил-серной кислоты SO_2OHNO . Поэтому правильное и более точное подсчет величины q_7 следовало бы вести исходя из реакции разложения SO_2OHNO , растворенной в серной кислоте:



Однако вследствие отсутствия значений теплоты образования нитрозил-серной кислоты и теплоты растворения последней в серной кислоте, мы взяли теплоту образования N_2O_3 в растворе. Это в общем тепловом балансе большой ошибки не даст, тем более, что величина q_7 незначительна.

ЗАДАЧИ

1. Сколько выделится тепла при сгорании 1 кг колчедана с содержанием 40% S, если содержание ее в огарке равно 3%.

Ответ. 1180 ккал.

2. Подсчитать суточную производительность завода, перерабатывающего на серу 5000 м³/час отходящего от заводов цветной металлургии газа, содержание SO₂ в котором равно 4%. Коэффициент использования SO₂ равен 0,85

Ответ. 5,84 т серы.

3. Требуется охладить 35 м³/час серной кислоты от температуры 110° до 40° С. Удельный вес кислоты при 110° С равен 1,608. Температура поступающей на охлаждение воды 20° С, выходящей из холодильника, 70° С. Теплоемкость кислоты в указанных температурных пределах принять равной 0,468 ккал/кг. Определить расход воды на охлаждение кислоты.

Ответ. 37 м³/час.

4. Газ, содержащий некоторое количество SO₂, смешивают с водородом и пропускают через контактную печь, где SO₂ восстанавливается до серы. По окончании процесса восстановления получено 6,0 г серы на каждые 100 л (при 0° С и 760 мм рт. ст.) пропущенного через печь смешанного газа. Содержание SO₂ в газе перед входом его в контактную печь равно 6%. Подсчитать: а) процент восстановления SO₂; б) расход водорода на 1 кг серы; в) расход его на 100 м³ первичного газа, если отношение сернистого газа к водороду в смеси перед входом в контактную печь составляет 0,435 · 1 (по объему).

Ответ. а) 70%; б) 2,3 м³ H₂; в) 16,0 м³ H₂.

5. Определить, какое минимальное количество кислорода должно содержаться в отходящих газах серноокислотного производства, чтобы процесс горения водорода в смеси с ними шел без подогрева извне. Температуру сгорания принять равной 600°; теплотери не учитывать

Ответ. 4% O₂.

6. Подсчитать теоретическую температуру горения колчедана с содержанием 45% S, если печной газ имеет следующий состав: 8% SO₂, 82% N₂, 10% O₂, а содержание серы в огарке 1,5%. Температура огарка 220° С, теплоемкость его 0,18. Теплосодержание колчедана и воздуха, а также теплотери не учитывать.

Ответ. 995° С.

7. Определить температуру горения цинковой обманки с содержанием в ней 96% ZnS, если в обжиговых газах содержится 7% SO₂, 11% O₂ и 82% N₂, а потери тепла печью в окружающую среду составляют 15%. Подсчет вести с учетом полного выгорания $\text{ZnS}(2\text{ZnS} + 3\text{O}_2 = 2\text{SO}_2 + 2\text{ZnO} + 222\,000)$.

Ответ. 810° С.

8. Определить температуру, с которой отходят газы из обжиговой печи, а отсюда и температуру горения колчедана, если: а) содержание серы в колчедане 48%; б) температура входящего в печь воздуха 20° С; в) содержание серы в огарке 2%; г) избыток кислорода в конце системы 6%; д) потери тепла печью 15%; е) температура огарка 210° С.

Ответ. 850° С.

9. Отношение веса колчедана к весу огарка равно 1,38. Определить количество получаемого огарка с установки производительностью 38 т моногидрата H₂SO₄ в сутки, работающей на колчедане с содержанием 45% серы.

Ответ. 20,6 т.

10. Сколько можно получить влажного водяного пара давлением 5 атс при использовании тепла обжиговых газов колчеданных печей, если газы из парового котла выходят с температурой 100° С. Расчет произвести на 1 т 42-процентного колчедана при условии полного выгорания серы в нем; все цифровые данные (теплоемкости, теплоты парообразования и т. п.) брать из таблицы; при расчете учесть теплотери обжиговой печи в количестве 12%

от общего количества тепла. Содержание кислорода в печном газе на 145% больше, чем требуется его для дальнейшего окисления SO_2 в SO_3 . Температура воздуха, поступающего в печь, 20°C ; температура огарка 200° ; теплопотери парового котла 10%. Теплоемкость 1 кг влажного пара при 5 атм равно 613,3 ккал.

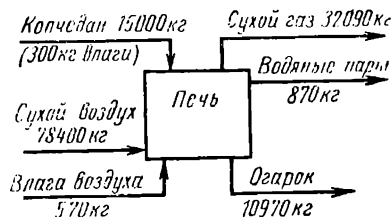


Рис. 24. Схема материального баланса обжиговой печи (к задаче 12)

Ответ. 1540 кг пара.

11. Составить: а) материальный и б) тепловой балансы контактного узла для окисления SO_2 в SO_3 , исходя из 1 т 42-процентного колчедана при содержании 2,5% S в огарке. Температура при контактировании 472° ; избыток воздуха, подаваемого в печь, составляет 60% от теоретического количества его для всего процесса. Подсчитать также: в) процент контактирования, если он составляет 98% от теоретического. Константу равновесия реакции $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$ подсчитать по уравнению (28), табл. 24. Температура входящих газов 50°C , отходящих 220°C .

Подсчитать также: в) процент контактирования, если он составляет 98% от теоретического. Константу равновесия реакции $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$ подсчитать по уравнению (28), табл. 24. Температура входящих газов 50°C , отходящих 220°C .

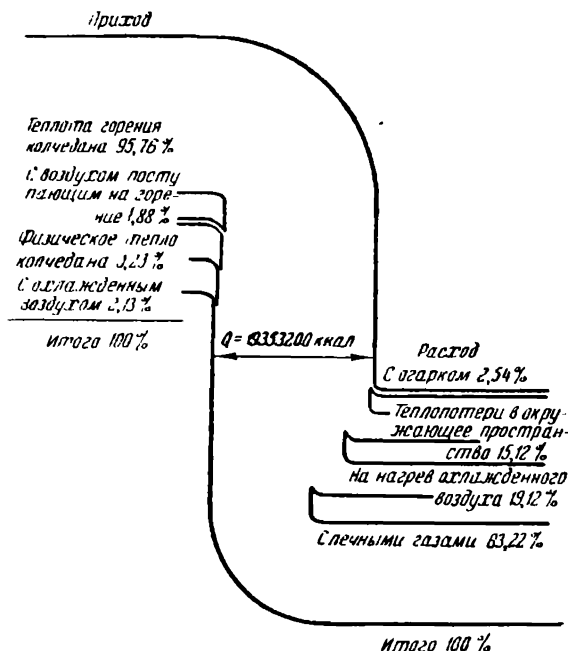


Рис. 25. Схема теплового баланса обжиговой печи (к задаче 12)

Ответ. а) Приход материальной части узла 5440 кг; состав входящего газа (по объему): 7,2% SO_2 , 11,6% O_2 , 81,2% N_2 ; состав отходящего газа: 0,4% SO_2 , 7,1% SO_3 ; 8,5% O_2 , 84% N_2 ; б) $Q_{\text{прих.}} = Q_{\text{расх.}} = 337\,000$ ккал;

в приходе: тепло реакции составляет 81,3% от всего количества тепла, тепло поступающих газов 18,7%; в расходе: тепло, уносимое газами, 79,4% теплопотери 20,6%; в) процент контактирования 95,3.

12. В печи обжигают 15 т колчедана в сутки. Содержание серы в колчедане (влажном) 41%, влаги 2%; содержание SO_2 в сухих обжиговых газах 7%, кислорода 12,2%, серы в огарке 2%, степень влажности воздуха, подаваемого в печь на обжиг, равна 50%. Вал печи охлаждается воздухом. Температура колчедана 20°C , выходящих из печи газов 600°C , огарка 250°C . Составить: а) материальный и б) тепловой баланс печи и подсчитать: в) количество воздуха, расходуемого на охлаждение вала, если этому воздуху передается 20% тепла, получаемого за счет тепла реакции горения.

Ответ. а) (см. рис. 24); б) $Q_{\text{прех.}} = Q_{\text{расх.}} = 19\,353\,200 \text{ ккал}$ (см. рис. 25); в) $v = 42 \text{ м}^3/\text{мин.}$

13. Обжигают колчедан с содержанием 45,5% S (считая на сухой колчедан) и 2% влаги. Сухие обжиговые (печные) газы содержат 8,5% SO_2 и 10,0% O_2 *. Воздух, поступающий на обжиг, имеет давление 760 мм рт. ст. и 50% насыщенности влагой; температура его 18°C . Огарок содержит 0,42% серы и имеет температуру на выходе из обжиговой печи 200°C . Температура печных газов 450°C . (оставить: а) материальный и б) тепловой баланс процесса; расчет вести, исходя из 100 кг сухого колчедана. Теплоемкость огарка принять равной 0,18.

Ответ. Расход сухого воздуха 500 кг; печных газов получается 531 кг. Общий материальный приход в печь 604 кг; б) $Q_{\text{прех.}} = Q_{\text{расх.}} = 143\,700 \text{ ккал}$. В расходе: 1,8% теплоты уносится огарком. 40% — газами и 58,2% составляют теплопотери (печью, в трубопроводе и пыльной камере).

АЗОТ; СИНТЕЗ АММИАКА; АЗОТНАЯ КИСЛОТА

ПРИМЕРЫ РАСЧЕТОВ

Пример 1. Подсчитать производительность катализатора при синтезе аммиака, если через колонну синтеза пропускают $20000 \text{ м}^3/\text{час}$ азото-водородной смеси и содержание NH_3 в газовой смеси после синтеза равно 18%; объем, занимаемый катализатором в колонне, равен $1,25 \text{ м}^3$.

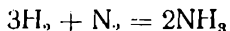
Решение. Так как через колонну проходит $20000 \text{ м}^3/\text{час}$ азото-водородной смеси, а объем, занимаемый катализатором, равен $1,25 \text{ м}^3$, то объемная скорость газа равна

$$\frac{20000}{1,25} = 16000 \text{ м}^3/\text{час},$$

т. е. на 1 м^3 катализатора через колонну проходит $16000 \text{ м}^3/\text{час}$ азото-водородной смеси или на 1 л его — $16000 \text{ л}/\text{час}$ газа.

Количество газовой смеси после колонны синтеза и количество получаемого аммиака в 1 час определяются из следующего.

Из реакции образования аммиака



* Остальные 81,5% составляет азот.

видно, что на образование 2 г-моль (2 объемов) NH_3 требуется 4 г-моль (4 объема) азото-водородной смеси, т. е. 1% NH_3 соответствует 2% последней. Если количество газовой смеси после колонны синтеза обозначим через $x \text{ м}^3/\text{час}$, то количество аммиака будет равно

$$\text{NH}_3 = 0,18 x \text{ м}^3/\text{час},$$

что эквивалентно:

$$2 \cdot 0,18 x \text{ м}^3/\text{час} \text{ азото-водородной смеси.}$$

Кроме того, в газах, отходящих после колонны синтеза, содержится азото-водородной смеси

$$(1 - 0,18)x \text{ м}^3.$$

Следовательно, всего прошло азото-водородной смеси через колонну

$$2 \cdot 0,18 \cdot x + 0,82 x \text{ м}^3/\text{час}.$$

По условиям задачи это количество азото-водородной смеси должно составить $20000 \text{ м}^3/\text{час}$. Таким образом

$$2 \cdot 0,18 x + 0,82 x = 20000,$$

откуда $x = 16950 \text{ м}^3/\text{час}$. Следовательно, количество получаемого аммиака равно:

$$0,18 \cdot 16950 = 3050 \text{ м}^3/\text{час}$$

или

$$\frac{3050}{22,4} \cdot 17,0 = 2325 \text{ кг/час}.$$

Объем катализатора в колонне равен $1,25 \text{ м}^3$, или 1250 л , на котором образуется 2325000 г NH_3 .

Следовательно, производительность катализатора в 1 час равна:

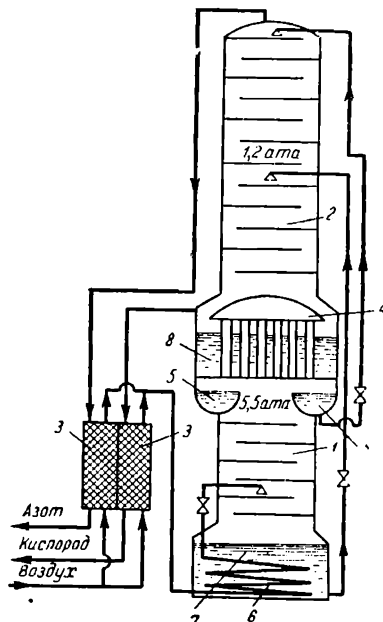
$$\frac{2325000}{1250} = 18520 \text{ г NH}_3 \text{ на 1 л катализатора.}$$

Пример 2. Колонна по сжижению и ректификации жидкого воздуха (рис. 26) имеет производительность $350 \text{ м}^3/\text{час}$ азота чистотой 99,8% N_2 . Отходящий кислород должен иметь чистоту 96%, т. е. содержать 4% азота. Состав обогащенного воздуха в ванне нижней колонки: 40% O_2 и 60% N_2 . Верхняя колонка работает под давлением 1,2 ата, нижняя — 5,5 ата; воздух подается в колонку под давлением 50 ата с температурой 27°C (300°K). Составить материальный и тепловой баланс колонки.

Решение. По диаграмме $c-p-T$ для азото-кислородной смеси (см. диаграмма 31) находим, что при давлении 1,2 *ата* при составе газовой фазы 99,8% N_2 и 0,2% O_2 (точка *a*) в рав-

Рис. 26. Схема разделительной колонки для воздуха (к примеру 2):

1 — нижняя колонка; 2 — верхняя колонка; 3 — теплообменники; 4 — дефлегматор; 5 — «карманы» нижней колонки; 6 — греющий змеевик; 7 — ванна нижней колонки; 8 — ванна верхней колонки



новесной с ней жидкой фазе содержится 99,2% N_2 и 0,8% O_2 (точка *b*). Это и будет соответствовать составу жидкого азота в карманах нижней колонки. По той же диаграмме находим температуру газовых и жидких фаз в колонке:

а) температура отходящего из верхней колонки азота при $p = 1,2$ *ата* равна 79,05° К (точка *a*);

б) температура отходящего из верхней колонки кислорода равна 91,6° К (точка *b*);

в) температура жидкого азота в карманах нижней колонки равна 95,5° К (точка *c*);

г) температура обогащенного (40-процентного) кислородом воздуха в ванне нижней колонки равна 99,45° К (точка *d*).

Состав жидкой фазы над отходящим из верхней колонки кислородом, т. е. состав жидкости, кипящей в межтрубном пространстве дефлегматора: 98,6% O_2 и 1,4% N_2 (точка *b*), а паровой фазы над жидкостью в ванне нижней колонки: 20,7% O_2 и 79,3% N_2 (точка *d*).

Материальный баланс разделительной колонки

1. Количество поступающего в колонку воздуха. По чистоте отходящего азота (99,8% N_2) и отбираемого кислорода (96% O_2) по рис. 27 находим, что при производительности колонки в 350 $m^3/час$ (по азоту) должно поступать в колонку воздуха 447 m^3 (линия $KMNL$).

2. Количество отбираемого из верхней колонки кислорода определится по разности между поступающим воздухом и отходящим азотом, т. е.

$$V_{O_2} = 447 - 350 = 97 \text{ } m^3.$$

3. Количество азота V_{N_2} , отходящего в верхнюю колонку из карманов нижней колонки, определится из того же рис. 27 по количеству поступающего в колонку воздуха (447 m^3), чистоте отходящего из карманов азота 99,2% N_2 (см. выше) и составу обогащенного воздуха в ван-

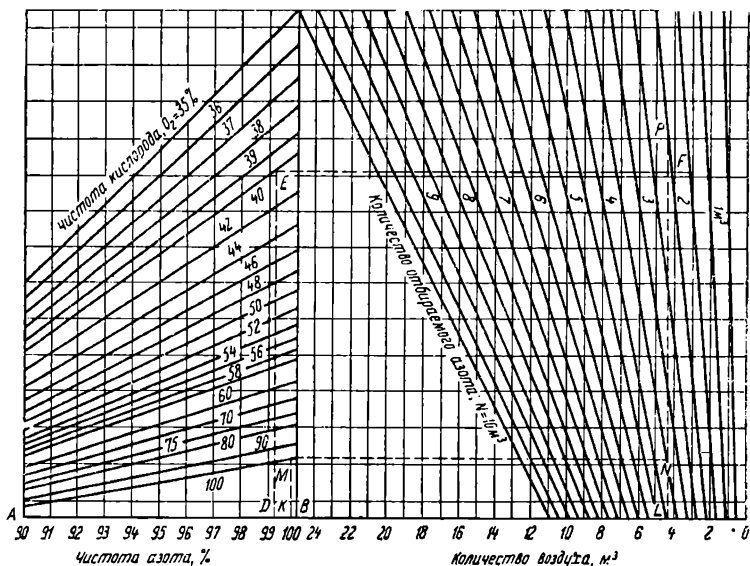


Рис. 27. Номограмма для подсчета количества воздуха в зависимости от количества и чистоты отбираемого кислорода и азота

не нижней колонки (40% O_2 и 60% N_2). Пользуясь рис. 27, соответственно этим данным получаем значение $V_{N_2} = 218 \text{ } m^3$ (точка пересечения линий LP и EF).

4. Количество обогащенного воздуха, поступающего из нижней колонки в верхнюю, определяется по разности:

$$447 - 218 = 229 \text{ м}^3.$$

По уравнению (2а) подсчитываем плотность азото-кислородных смесей, а отсюда подсчитываем вес продуктов прихода и расхода колонки. Сведем данные материального баланса в форму таблицы.

Материальный баланс разделительной колонки

Приход	Состав %		Количество в 1 час		Расход	Состав %		Количество в 1 час	
	N ₂	O ₂	м ³	кг		N ₂	O ₂	м ³	кг

I. Нижняя колонка

1. Воздух ($\rho = 1,293$)	79	21	447	578	1. Обогащенный кислородом воз- дух ($\rho = 1,3255$)	60	40	229	304
					2. Азот из карма- нов ($\rho = 1,2582$)	99,2	0,8	218	274
Итого			447	578	Итого			447	578

II. Верхняя колонка

1. Обогащенный воздух ($\rho = 1,3255$)	60	40	229	304	1. Азот ($\rho = 1,2572$)	99,8	0,2	350	440
2. Азот из карма- нов ($\rho = 1,2582$)	99,2	0,8	218	274	2. Кислород ($\rho = 1,422$)	4,0	96,0	97	138
Итого	—	—	447	578	Итого	—	—	447	578

**Тепловой баланс колонки и расчет
числа тарелок**

1. Теплообменник для воздуха. В теплообменнике происходит охлаждение воздуха, входящего в колонку, за счет отходящих из нее азота и кислорода (см. рис. 28). Количество подаваемого воздуха 578 кг/час, температура его 300° К; азота входит в теплообменник 440 кг/час, кислорода 138° кг/час; температура азота 79,0° К, кислорода 91,6° К. Принимаем разность температур на теплом конце теплообменника 2° С, т. е. темпе-

ратуру выхода из теплообменника азота и кислорода 298° К (25° С); теплотери в окружающую среду принимаем 1%. Отсюда определяем статьи прихода и расхода тепла в теплообменнике.

Примечание. При расчетах пользуемся диаграммами теплосодержания азото-кислородной смеси (см. диаграмма 14 и 15) *.

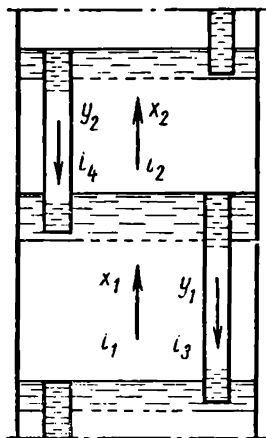


Рис. 28. Схема потоков газа и жидкости между тарелками разделительной колонны (к примеру 3)

а) Количество тепла, воспринимаемое азотом (теплосодержание азота см. диаграмму 14, точки А и В, чистота азота 98% N_2).

$$I_{298} - I_{79} = 121 - 66,4 = 54,6 \text{ ккал/кг},$$

или

$$54,6 \cdot 440 = 24020 \text{ ккал/час.}$$

б) Количество тепла, воспринимаемое кислородом (диаграмма 22, точки С и D, чистота кислорода 96,0% O_2).

$$I_{298} - I_{91,6} = 120 - 74,2 = 45,8 \text{ ккал/кг},$$

или

$$45,8 \cdot 138 = 6320 \text{ ккал/час.}$$

Всего обоими газами воспринимается в теплообменнике тепла:

$$24020 + 6320 = 30340 \text{ ккал/час.}$$

или с учетом теплотери **

$$30340 - 0,01 \cdot 30340 = 30040 \text{ ккал/час.}$$

Это количество тепла должно быть передано азоту и кислороду от входящего в теплообменник воздуха; количество последнего 578 кг/час. Следовательно, 1 кг воздуха отдает в теплообменнике:

$$\frac{30040}{578} = 52,0 \text{ ккал тепла}$$

* Диаграмма 14 составлена для давления, равного 1 ата, но ею можно вполне пользоваться до $P = 1,5$ ата, при этом ошибка получается очень незначительная (до 0,1—0,3%).

** Вернее, потери холода. Поэтому здесь теплотери должны не суммироваться с общим количеством тепла, а отниматься от него.

Отсюда количество воздуха, проходящего через теплообменник для азота (рис. 26) составит:

$$\frac{24020 - 240}{52,0} \quad 457,5 \text{ кг/час},$$

и через теплообменник для кислорода:

$$\frac{6320 - 63}{52,0} \quad 120,4 \text{ кг/час*}.$$

Всего проходит воздуха через теплообменник:

$$G_{\text{возд.}} = 457,5 + 120,4 = 577,9 \text{ кг/час}.$$

(см. таблицу материального баланса стр. 351) **.

Теплосодержание входящего в теплообменник воздуха ($P = 50 \text{ ата}$ и $T = 300^\circ \text{K}$) равно $119,3 \text{ ккал/кг}$ (см. диаграмма 8). В теплообменнике воздух отдаст тепла $52,0 \text{ ккал/кг}$. Следовательно, на выходе из теплообменника его теплосодержание определится:

$$I_1 = 119,3 - 52,0 = 67,3 \text{ ккал/кг}.$$

Это соответствует его температуре при 50 ата $143,5^\circ \text{K}$ (см. диаграмма 8)

2. Греющий змеевик ванны нижней колонки. Даны (см. выше): 1) температура входящего воздуха $143,5^\circ \text{K}$, давление его 50 ата ; 2) состав кипящего обогащенного воздуха в ванне: $40\% \text{ O}_2$ и $60\% \text{ N}_2$, давление $5,5 \text{ ата}$, темп. кип. $99,5^\circ \text{K}$ (см. диаграмма 15, точка p). При теплообмене между греющим (в змеевике) воздухом и кипящим (в ванне) принимаем температуру первого на выходе из змеевика выше, чем температуру второго, на 2° , т. е. $101,5^\circ \text{K}$. При этой температуре воздух становится жидким. Следовательно, по диаграмме 16 для воздуха находим, что воздухом через змеевик отдано тепла:

$$q_1 = 578 (I_{143,5} - I_{101,5}) = 578 (67,3 - 32,3) = 20230 \text{ ккал/час}.$$

Это тепло полностью передается кипящему обогащенному воздуху.

Пользуясь диаграммой 13, точка d , находим, что равновесный состав паров над кипящим обогащенным воздухом в ванне равен $20,7\% \text{ O}_2$ и $79,3\% \text{ N}_2$. Считая, что равновесие достигается на 75% (к. п. д. колонки равен $0,75$), имеем действительный состав паров:

$$40,0 - 0,75(40 - 20,7) \approx 25,5\% \text{ O}_2 \text{ и } 74,5\% \text{ N}_2.$$

240 ккал/кг и 63 ккал/кг — теплотери.

** Расхождение с вычисленным выше составляет $0,1 \text{ кг/час}$ (см. материальный баланс распределительной колонки). В дальнейших расчетах принимаем $G_{\text{возд.}} = 578 \text{ кг/час}$.

Такой состав азото-кислородной смеси требует для испарения (при 5,5 ата) тепла (см. диаграмму 15, точки *e* и *f*):

$$q_2 = I_{\text{пар}} - I_{\text{жидк.}} \quad 72 - 29,7 = 42,3 \text{ ккал/кг.}$$

Принимая разницу в температурах между стекающей в ванну флегмой и кипящим обогащенным воздухом в 1°C , по той же диаграмме 15 находим, что на нагревание жидкого обогащенного кислородом воздуха в нижней колонке потребуются 0,5 ккал/кг тепла. Следовательно, 1 кг испаряющегося обогащенного воздуха (в ванне) потребует тепла:

$$q_3 = 42,3 + 0,5 = 42,8 \text{ ккал.}$$

Количество же тепла q_4 , которое полностью расходуется на испарение, определится как разность между теплом q_1 и теплом, идущим на нагревание отходящего продукта из нижней в верхнюю колонку в количестве 304 кг (см. материальный баланс), т. е.

$$q_4 = 20230 - 0,5 \cdot 304 = 20080 \text{ ккал/кг.}$$

Отсюда количество образующихся здесь паров обогащенного воздуха равно:

$$\frac{20080}{42,8} = 469 \text{ кг/час.}$$

Таким образом, всего должно стекать флегмы с нижней полки в ванну

$$469 + 304 = 773 \text{ кг/час.}$$

3. Дефлегматор. Количество тепла, передающееся через дефлегматор кипящему между трубами последнего кислороду верхней колонки, определится как разность между приходом и расходом тепла в нижней колонке.

Приход тепла в нижней колонке составляется только из прихода его с входящим воздухом в количестве 67,3 ккал/кг (см. расчет теплообменника) или $578 \cdot 67,3 = 38900 \text{ ккал/час.}$

Расход тепла в нижней колонке составляется из следующих статей:

а) Тепло, уносимое азотом из карманов в количестве 28,0 ккал/кг (см. диаграмма 15, точка *m*).

б) Тепло, идущее с обогащенным воздухом из ванны в количестве 30,0 ккал/кг (см. диаграмма 15).

в) Тепло, передающееся кипящему кислороду в дефлегматоре (q_3).

г) Теплопотери в окружающую среду, которые примем в количестве 0,5 ккал на 1 кг перерабатываемого воздуха. Это составит $578 \cdot 0,5 = 289 \text{ ккал/час.}$

Отсюда определим величину q_5 :

$$q_5 = 38900 - (274 \cdot 28,0 + 304 \cdot 30,0 + 289) = 21700 \text{ ккал/час.}$$

Это количество тепла должно быть полностью передано кипящему кислороду.

В дальнейшем методика подсчета количества образующихся паров над кипящим кислородом, состав стекающей сюда флегмы и т. д. ничем не отличаются от подобного расчета для обогащенного воздуха в ванне нижней колонки (см. расчет греющего змеевика), за исключением того, что здесь все величины необходимо брать для давления 1,2 *ата*. Сделаем только подсчет количества флегмы, падающей из дефлегматора на верхнюю полку нижней колонки, так как эта величина необходима будет для графического расчета тарелок.

Чистота азота в карманах, определенная нами ранее, равна 99,2% N_2 (см. условия примера).

Поскольку азот в дефлегматоре должен конденсироваться полностью, то такого же состава будет и флегма, стекающая на верхнюю полку, а также и конденсирующиеся здесь пары.

Температура конденсации азота указанного состава при 5,5 *ата* равна 95,5° К (см. диаграмма 13, точка «с», или диаграмма 15, точка «т»), а теплосодержание его 69,2 ккал/кг (см. диаграмму 15, точка *n*): температура флегмы также 95,5° К, теплосодержание ее 28,0 ккал/кг. Следовательно, всего здесь будет конденсироваться азота:

$$\frac{21700}{69,2 - 28,0} = 526,7 \text{ кг/час,}$$

из которых 274 кг/час отводится из карманов в верхнюю колонку и $526,7 - 274 = 252,7$ кг/час падает в виде флегмы на орошение нижней колонки.

Число тарелок. Как уже было подсчитано (см. расчет греющего змеевика), к первой тарелке снизу (из ванны) подходит 469 кг пара состава 25,5% O_2 и 74,5% N_2 . Стекает с этой тарелки флегма 773 кг/час, состав которой

$$\frac{40,0 \cdot 304 + 25,5 \cdot 469}{773} = 31,9\% O_2 \text{ и } 68,1\% N_2.$$

Температура кипения ее равна 98,5° К. Равновесный состав пара над этой флегмой, т. е. пара, поднимающегося на вторую полку нижней колонки, будет равен 15,6% O_2 и 89,4% N_2 (см. диаграмму 12, точка *m*), или, если принять снова, что *к. п. д.* тарелки равен 0,75, то истинный состав будет:

$$31,9 - 0,75(31,9 - 15,6) = 19,7\% O_2 \text{ и } 80,3\% N_2.$$

Сделаем материальный подсчет для второй тарелки, для чего напомним два уравнения, которые будут справедливы для любой тарелки разделительного аппарата (рис. 28):

$$\text{а) } x_1 + y_2 = y_1 + x_2, \quad \text{б) } x_1 i_1 + y_2 i_4 = y_1 i_3 + x_2 i_2,$$

где x_1 — приход паров с первой тарелки на вторую в количестве 469 кг/час (см. выше);

i_1 — их теплосодержание 72,0 ккал/кг (см. диаграмму 15, точка e);

x_2 — количество паров, поднимающихся со второй тарелки;

i_2 — их теплосодержание 71,5 ккал/кг (точка k);

y_1 — количество флегмы, стекающей с первой тарелки, 773 кг/час;

i_3 — ее теплосодержание 30 ккал/кг (точка l);

y_2 — количество флегмы, стекающей сюда со второй тарелки;

i_4 — ее теплосодержание, которое, как и в предыдущем случае (см. расчет греющего змеевика), примем на 0,5 ккал/кг меньше, чем i_3 , т. е. на нагревание этой флегмы до температуры кипения ее на первой тарелке расходуется 0,5 ккал/кг; отсюда $i_4 = 30 - 0,5 = 29,5$ ккал/кг.

Подставив эти значения x_1 , i_1 , x_2 и т. д. в уравнения (а) и (б), получим:

$$\text{а) } 469 + y_2 = 773 + x_2,$$

$$\text{б) } 72,0 \cdot 469 + 29,5 y_2 = 30 \cdot 773 + 71,5 x_2.$$

Решая эти два уравнения, находим:

$$x_2 = 465 \text{ кг/час}; \quad y_2 = 769 \text{ кг/час}.$$

Следовательно, со второй тарелки стекает флегмы 769 кг/час, состав которой определится:

$$\frac{31,9 \cdot 773 + 19,7 \cdot 465 - 25,5 \cdot 469}{769} = 29,7\% \text{ O}_2 \text{ и } 70,3\% \text{ N}_2.$$

Температура кипения ее равна 98,2° К (см. диаграмма 13), и равновесный состав газовой фазы, т. е. пара, поднимающегося на третью полку, равен 14,5% O₂ и 85,5% N₂. Отсюда при к. п. д. тарелки 0,75, пар имеет следующий действительный состав:

$$29,7 - 0,75(29,7 - 14,5) = 18,3\% \text{ O}_2 \text{ и } 81,7\% \text{ N}_2.$$

Идя таким образом от тарелки к тарелке, можно аналитически подсчитать необходимое число их для получения азота любой чистоты. Однако вследствие длительности вычислений этот метод подсчета отнимает много времени, поэтому применим здесь графический метод подсчета числа тарелок.

Нижняя колонка. Берем из диаграммы 12 равновесную кривую для 5,5 ата (рис. 29, кривая А). Затем, нанеся диагональ В, проводим от точки а (точка пересечения диагонали с линией

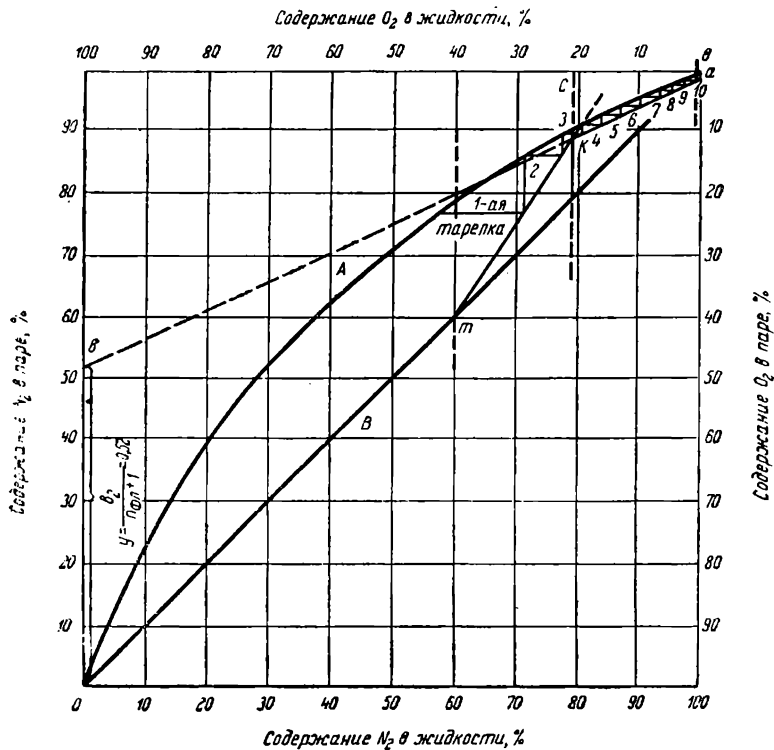


Рис. 29. Графический подсчет числа тарелок нижней колонны

состава конденсирующихся в дефлегматоре паров азота) рабочую линию ab так, чтобы она отсекала на оси ординат отрезок, равный:

$$y = \frac{b_2}{n_{\phi\lambda} + 1}$$

где b_2 — содержание азота (в молярных долях) в жидкости карманов или, что то же, во флегме, падающей на верхнюю тарелку; по условию чистота азота здесь равна 99,2% N_2 , т. е. $b_2 = 0,992$;

$n_{\text{фл.}}$ — отношение количества флегмы, падающей на верхнюю полку, к количеству отходящего отсюда продукта. Из предыдущего известно (см. расчет греющего

змеевика ванны нижней колонки), что азота из карманов отбирается 274 кг/час, а поступает на орошение 252,7 кг/час.

Отсюда

$$n_{\text{фл.}} = \frac{252,7}{274} = 0,916.$$

Следовательно,

$$y = \frac{0,992}{0,916 + 1} = 0,52.$$

Таким образом, линия ab является рабочей линией для части колонки выше входа в нее воздуха, состав которого: 21% O_2 и 79% N_2 .

После этого строим рабочую линию той части колонки, которая находится ниже точки питания ее воздухом. Для этого точку k (пересечения рабочей линии ab с ординатой состава воздуха, питающего колонку) соединяем с точкой m (пересечения диагонали B с ординатой состава отходящего из колонки обогащенного воздуха). Таким образом, получаем рабочую линию km для части колонки ниже питания ее воздухом. Затем от точки a по рабочим линиям и равновесной кривой наносим прямоугольные треугольники, как это показано на рис. 29. Получаем теоретическое число тарелок, равное 10; фактическое же (при $k. п. д.$ колонки, равном 0,75) число их будет $\frac{10}{0,75} \approx 13$.

Из рис. 29 видно, что ордината для воздуха пересекает третью тарелку, значит, воздух следует дросселировать (подавать) на четвертую тарелку ($\frac{3}{0,75} \approx 4$).

Примечание. Можно было бы также определить фактическое число тарелок непосредственно графически. Для этого вместо равновесной кривой нужно вычертить фактическую кривую, которая будет проходить между диагональю B и кривой A на расстоянии 0,75 от первой. Но это удлиняет время подсчета. Преимущество таким образом построенного фактического графика заключается лишь в том, что по нему можно быстро судить о составе жидкости и пара, а следовательно, и о температуре на каждой полке колонки. Построение фактического графика в остальном ничем не отличается от теоретического.

Верхняя колонка. Наносим равновесную кривую для 1,2 $ата$ (рис. 30), проводя диагональ и линию питания mh . Прежде чем наносить рабочие линии, подсчитаем все необходимые для этого величины.

а) Количество отбираемого азота равно 440 кг/час, чистота его 99,8% N_2 . Наносим на диагонали, как и в предыдущем случае, точку a , соответствующую этому составу.

с) Количество жидкого азота, переходящего из карманов на орошение верхней колонки равно 274 кг/час . Так как азот дросселирует до $1,2 \text{ атм}$, то по $T-S$ -диаграмме для азота (см. диаграмму 5) находим, что в результате этого 16% азота испаряется. Следовательно, на верхнюю полку поступает флегмы:

$$274(1 - 0,16) = 230 \text{ кг/час}.$$

Отсюда рабочая линия колонки выше ее питания обогащенным воздухом будет отсекаать отрезок на оси y , равный:

$$y = \frac{0,998}{1 + \frac{230}{440}} = 0,65.$$

Проводим рабочую линию до пересечения ее с линией питания (точка b).

в) Состав отбираемого кислорода (в виде газа) по заданию: 96% O_2 и 4% N_2 . Следовательно, жидкая фаза (см. диаграмма 13), имеет состав: 98,6% O_2 и 1,4% N_2 . Наносим на диагонали (рис. 30) точку, соответствующую этому составу, и соединяем ее с точкой b . Затем по предыдущему строим по рабочим линиям и равновесной кривой прямоугольные треугольники. Последних оказалось 25. Следовательно, при $\kappa. п. д.$ тарелок, равном 0,75, действительное число их составит $\frac{25}{0,75} = 34$. Из графика видно, что питание колонки должно быть на $\frac{9}{0,75} = 12$, т. е. на 12-й тарелке.

Примечание. При нормальном и правильном ходе расчета необходимо, чтобы рабочая линия пересекала линию питания ниже равновесной кривой. В случае же, если при построении ее окажется, что она линию питания пересекает выше равновесной кривой (например, в точках d , e и т. д. рис. 30), то это означает, что флегмы для ее орошения не хватает, так как в уравнении для y мало значение $w_{фл}$. Таким образом, требуемый или принятый состав азота получаться не будет. Для того чтобы линии ab и mh (рис. 30) пересекались нормально, т. е. ниже равновесной кривой, необходимо: 1) снизить чистоту отбираемого азота, т. е. перенести точку a по диагонали ниже; одновременно с этим уменьшится и величина y , или же 2) увеличить количество флегмы, т. е. азота, поступающего из карманов, для чего можно снизить давление в нижней колонке, но только до такого предела, чтобы разность температур между конденсирующимся азотом в дефлегматоре (T_1) и кипящим кислородом между его трубками (T_2) составляла не меньше $1,5-2^\circ$ ($T_2 > T_1$).

Пример 3. Определить количество и состав продувочных газов, находящихся в цикле синтеза аммиака, если содержание метана в них не должно быть больше 5%, а содержание CF_4 в азото-водородной смеси, поступающей в колонку синтеза, равно 0,4%. Давление в системе 800 атм ; газы при выходе из холодиль-

ника (для выделения NH_3) имеют температуру 16°C (см. схему, рис. 31).

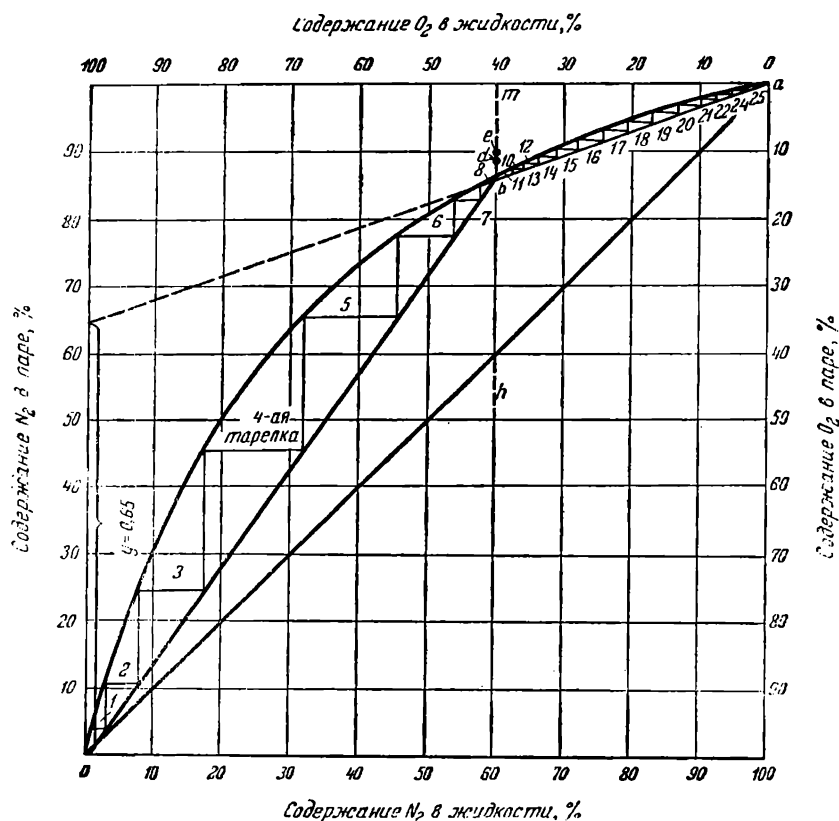


Рис. 30. Графический подсчет числа тарелок верхней колонны

Решение. Подсчет ведем на 1000 м^3 азото-водородной смеси. В 1000 м^3 азото-водородной смеси содержится 996 м^3 водорода и азота (в отношении 3 : 1) и $4,0 \text{ м}^3 \text{ CH}_4$. Это составит:

$$\frac{996}{22,4} = 44,46 \text{ кг-моль } (\text{H}_2 + 3 \text{ N}_2) \text{ и } \frac{4,0}{22,4} = 0,18 \text{ кг-моль } \text{CH}_4.$$

Продувка производится после колонны синтеза и выделения из газовой смеси аммиака при температуре 16°C . Таким образом, продувочные газы содержат метан в количестве 5% (см. условия задачи), часть аммиака, оставшегося в газе после холо-

дильника и азото-водородную смесь, не прореагировавшую в колонне синтеза.

Так как в цикле не должно накапливаться метана больше 5%, то отсюда следует, что весь CH_4 в количестве 0,18 кг-моль на 1000 м^3 смеси, поступающей со свежей азото-водородной смесью

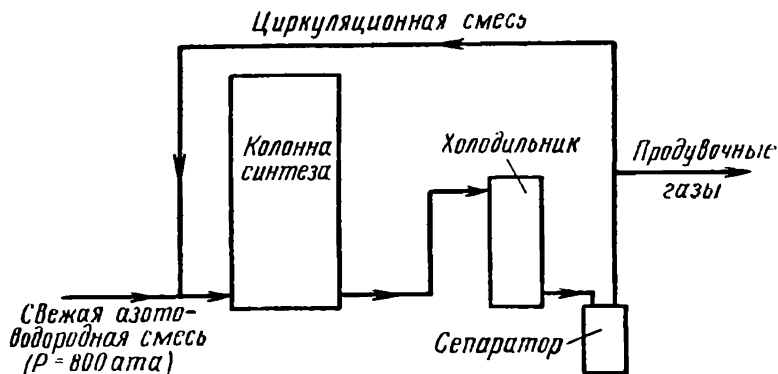


Рис. 31. Схема цикла синтеза аммиака (к примеру 3 и 4)

должен уходить с продувочными газами. Отсюда количество продувочных газов будет равно:

$$x = \frac{100 \cdot 0,18}{5} = 3,60 \text{ кг-моль.}$$

Это составит $22,4 \cdot 3,60 = 80,6 \text{ м}^3$ их на каждые 1000 м^3 свежей азото-водородной смеси, поступающей в колонну синтеза.

Концентрация NH_3 в продувочных газах будет равна концентрации паров его над жидким аммиаком после выделения последнего в холодильнике, так как NH_3 ввиду низкого давления его паров конденсируется не полностью, а частично уходит с газами. Зависимость концентрации NH_3 от давления и температуры в присутствии азото-водородной смеси над жидким аммиаком дается диаграммой (рис. 32). Из последней находим, что при давлении 800 ата и температуре 16°C концентрация NH_3 в газе равна 4%.

Таким образом, общее количество продувочных газов равно 3,6 кг-моль, или 80,6 м^3 на 1000 м^3 свежего газа. Состав продувочного газа: 5% CH_4 , 4% NH_3 и 91% ($3\text{H}_2 + \text{N}_2$).

Пример 4. Составить материальный баланс цикла синтеза NH_3 , изображенного на рис. 31, если: а) давление в системе 800 ата, б) состав свежей азото-водородной смеси: 74,6% H_2 , 24,9% N_2 , 0,5% CH_4 ; в) содержание CH_4 в продувочном газе

5,0 *; г) циркуляционная смесь и продувочные газы имеют температуру 16° С; д) содержание NH_3 в газовой смеси после синтеза равно 25% **. При расчете растворимостью газов в жидком аммиаке пренебречь.

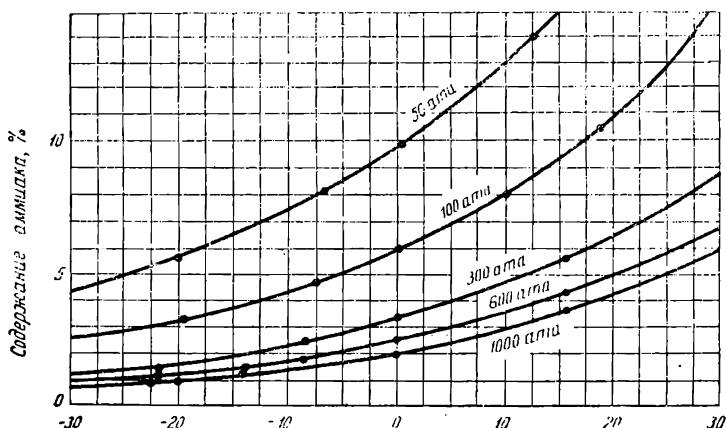


Рис. 32. Содержание NH_3 над жидким аммиаком в присутствии азото-водородной смеси в зависимости от температуры и давления

Решение. Расчет ведем на 1000 м³ свежей смеси, с которой поступает:

$$\text{H}_2 \quad \frac{746}{22,4} = 33,30 \text{ кг-моль}$$

$$\text{N}_2 \quad \frac{249}{22,4} = 11,12 \quad "$$

$$\text{CH}_4 \quad \frac{5}{22,4} = 0,22 \quad "$$

Итого . . . 44,64 кг-моль

а) Количество и состав продувочных газов определяются так же, как это было указано в примере 3:

* Продувочные газы содержат в себе также Ar и другие благородные газы. Но для простоты подсчетов их обычно во внимание не принимают, включая их в общее содержание CH_4 .

** Состав газовой смеси можно определить также на основании константы равновесия (K_p), которую можно вычислить для $P=800 \text{ атм}$, приняв температуру синтеза 450—500° С (см. табл. 24).

$x = \frac{100 \cdot 0,22}{5} = 4,4$ кг-моль продувочных газов на 1000 м^3 свежей смеси. Содержание NH_3 в них при $P = 800 \text{ атм}$ и $t = 16^\circ \text{С}$ равно 4% (см. рис. 31). Следовательно, состав продувочных газов: $5\% \text{ CH}_4$, $4\% \text{ NH}_3$ и 91% ($3\text{H}_2 + \text{N}_2$). Количество их на 1000 м^3 азото-водородной смеси равно $4,4$ кг-моль. Отсюда на 1000 м^3 смеси продувается газа, т. е. выходит последнего из цикла:

CH_4	$\cdot \frac{5 \cdot 4,4}{100} = 0,220$ кг-моль
NH_3	$\cdot \frac{4 \cdot 4,4}{100} = 0,176$,
Смеси H_2 и N_2	$\cdot \frac{91 \cdot 4,4}{100} = 4,004$,
Итого	$4,400$ кг-моль

б) Количество циркуляционной смеси в цикле (y кг-моль или $22,4 y \text{ м}^3$) и количество газа, выходящего из колонны синтеза (z кг-моль) на 1000 м^3 ($44,64$ кг-моль) свежей смеси, определится из следующего.

Циркуляционная смесь, так как и продувочные газы, состоит из CH_4 , NH_3 и смеси ($\text{H}_2 + \text{N}_2$).

Если обозначим через:

- a — число кг-моль CH_4 на y кг-моль циркуляционной смеси
 b — » » NH_3 » y » » »
 c — » » $3\text{H}_2 + \text{N}_2$ на y кг-моль циркуляционной смеси

то количество определится:

$$y = (a + b + c) \text{ кг-моль.}$$

Количество же газовой смеси при выходе из колонны (z кг-моль) составит из: 1) циркуляционной смеси, постоянно находящейся в цикле, равной y кг-моль; 2) продувочных газов в количестве $4,4$ кг-моль; 3) жидкого аммиака, полученного в холодильнике и выводимого из цикла через сепаратор; обозначим его через d кг-моль.

С другой стороны, количество газовой смеси (z кг-моль) составит из суммы объемов: 1) циркуляционной смеси в цикле, равной y кг-моль; 2) свежей азото-водородной смеси, равной $44,64$ кг-моль; 3) минус уменьшение объема газа в процессе синтеза.

Согласно уравнению реакции синтеза аммиака ($3\text{H}_2 + \text{N}_2 = 2\text{NH}_3$) из 2 кг-моль азото-водородной смеси образуется

1 кг-моль NH_3 . Следовательно, если обозначить через e количество кг-моль образовавшегося в колонне NH_3 , то и объем газовой смеси после реакции уменьшится на e кг-моль.

Таким образом, получаем:

$$\text{а) } z = (y + 4,40 + d) \text{ кг-моль или б) } z = (y + 44,64 - e) \text{ кг-моль}$$

Отсюда имеем:

$$y = (4,40 + d) = (y + 44,64 - e) \text{ или } d = 40,24 - e,$$

где d — число кг-моль жидкого NH_3 , выводимого из цикла через сепаратор;

e — число кг-моль жидкого NH_3 , образующегося при синтезе.

Но весь процесс синтеза протекает таким образом, что количество аммиака, образующегося в колонне (e кг-моль), должно быть равно количеству его, выводимому в процессе всего цикла. Из предыдущего известно, что весь аммиак выводится из цикла через сепаратор (d кг-моль) и с продувочными газами (0,176 кг-моль). Отсюда

$$e = (d + 0,176) \text{ кг-моль или } d = (e - 0,176) \text{ кг-моль.}$$

Кроме того, из предыдущего известно, что

$$d = (40,24 - e) \text{ кг-моль.}$$

Приравниваем полученные уравнения друг к другу:

$$(40,24 - e) = (e - 0,176),$$

откуда

$$e = 20,208.$$

Следовательно, при синтезе образуется 20,208 кг-моль NH_3 ; жидкого аммиака при этом получится:

$$d = 20,208 - 0,176 = 20,032 \text{ кг-моль.}$$

Определим количество газовой смеси на выходе из колонны (z кг-моль) и количество циркуляционной смеси (y кг-моль).

Из предыдущего известно, что в газовой смеси содержится 25% NH_3 и в циркуляционном газе (так же, как и в продувочном) 4% NH_3 .

Все количество NH_3 , содержащееся в газовой смеси (25%), распределяется в дальнейшем ходе процесса следующим образом:

а) выводится из цикла через сепаратор в виде жидкого NH_3 (аммиака-продукта) в количестве 20,208 кг-моль.

б) выводится из цикла с продувочными газами 0,176 кг-моль.

в) уходит с циркуляционной смесью b кг-моль.

Отсюда общее количество NH_3 определится:

$$\text{NH}_3 = 20,032 + 0,176 + b = (20,208 + b) \text{ кг-моль.}$$

Это количество NH_3 должно составить 25% по отношению ко всей смеси (z кг-моль). Отсюда

$$z = \frac{100(20,208 + b)}{25} = 4(20,208 + b).$$

С другой стороны, содержание NH_3 в циркуляционной смеси составляет 4%, а всего смеси получается y кг-моль. Отсюда

$$y = \frac{100b}{4} = 25b \text{ кг-моль.}$$

Вычитая одно равенство из другого, получим:

$$\text{а) } z - y = 4(20,208 + b) - 25b = 80,832 - 21b.$$

Выше мы имели

$$z = y + 4,4 + d = y + 44,64 - e.$$

Подставляем сюда $d = 20,032$ и $e = 20,208$ (см. выше)

$$\text{б) } z - y = 24,432.$$

Решая совместно равенство (а) и (б), получим:

$$\begin{array}{r} z - y = 80,832 - 21b \\ z - y = 24,432 \\ \hline 80,832 - 21b \quad 24,432 \end{array},$$

откуда

$$b = \frac{56,4}{21} = 2,686 \text{ кг-моль,}$$

т. е. в циркуляционной смеси постоянно находится 2,686 кг-моль NH_3 . Количество же этой смеси равно:

$$y = 25 \cdot 2,686 = 67,150 \text{ кг-моль,}$$

а количество газовой смеси после колонны синтеза:

$$z = 4(20,208 + 2,686) = 91,586 \text{ кг-моль.}$$

Проверим правильность подсчета. Количество газовой смеси (z) на выходе из колонны должно равняться количеству циркуляционной смеси, плюс количество получаемого продукта аммиака (d), плюс количество продувочных газов (4,40 кг-моль), т. е.

$$z = y + d + 4,40 \text{ или } 91,586 = 67,150 + 20,032 + 4,40 = 91,582.$$

Расхождение на 0,004 кг-моль получилось вследствие округления цифр предыдущих подсчетов.

Проверка баланса метана. Количество циркуляционной смеси в системе равно 67,150 кг-моль с содержанием в ней 5,0% метана. Отсюда количество CH_4 в смеси определится:

$$\frac{67,150 \cdot 5}{100} = 3,358 \text{ кг-моль.}$$

В газовую смесь после колонны синтеза идет метан с циркуляционной смесью в количестве 3,358 кг-моль и со свежей смесью 0,22 кг-моль, а всего 3,578 кг-моль CH_4 .

Всего имеем газовой смеси 91,586 кг-моль. Следовательно, в ней содержится:

$$\frac{3,578 \cdot 100}{91,586} = 3,9\% \text{ CH}_4.$$

Итак, получаем следующие результаты подсчета.

а) Поступает в цикл свежей азото-водородной смеси 1000 м³, или 44,64 кг-моль. Состав ее:

$3\text{H}_2 + \text{N}_2$	44,42 кг-моль, или 99,5%
CH_4	0,22 » » 0,5%
Итого . . .	44,64 кг-моль, или 100,0%

б) Циркуляционная смесь, находящаяся в цикле, составляет 67,15 кг-моль, или $67,15 \cdot 22,4 = 1500 \text{ м}^3$. Состав ее:

$3\text{H}_2 + \text{N}_2$	61,113 кг-моль, или 91,0%
CH_4	3,358 » » 5,0%
NH_3	2,686 » » 4,0%
Итого . . .	67,157 кг-моль или 100,0%

в) Поступает в колонну синтеза $67,157 + 44,64 = 111,8 \text{ кг-моль}$, или $111,8 \cdot 22,4 = \sim 2500 \text{ м}^3$ газа. Состав его:

$3\text{H}_2 + \text{N}_2$	$44,42 + 61,113 = 105,533 \text{ кг-моль}$, или 94,4%
CH_4	$0,22 + 3,358 = 3,578$ » » 3,2%
NH_3	2,686 » » 2,4%
Итого	111,800 кг-моль или 100,0%

г) Получается газовой смеси на выходе из колонны 91,586 кг-моль, или $91,586 \cdot 22,4 = 2050 \text{ м}^3$. Состав ее:

$3\text{H}_2 + \text{N}_2$	$91,586 - 3,5775 - 22,888 = 65,110 \text{ кг-моль}$ или 71,1%
CH_4	3,578 кг-моль или 3,9%
NH_3	$2,68 + e = 2,68 + 20,208 = 22,888 \text{ кг-моль}$ или 25,0%
Итого	91,576 кг-моль, или 100,0%

д) Выводится аммиака через сепаратор $20,032 \text{ кг-моль}$, или $20,032 \cdot 17,0 = 341 \text{ кг}$.

е) Продувочных газов получено $4,40 \text{ кг-моль}$, или $4,40 \cdot 22,4 = 98,6 \text{ м}^3$. Состав их:

$3\text{H}_2 + \text{N}_2$	.	4,004	кг-моль,	или	91,0%
NH_3	.	0,176	»	»	4,0%
CH_4	.	0,220	»	»	5,0%
Итого	.	4,400	кг-моль	или	100,0%

Таким образом:

а) на 1000 м^3 азото-водородной смеси получаем $20,208 \cdot 17,0 = 344 \text{ кг}$ аммиака, из которых 341 кг его отводится в виде конечного аммиака-продукта (жидкого) и 3 кг — с продувочными газами;

б) количество газа, проходящего через колонну, равно 2500 м^3 ;

в) расход азото-водородной смеси на 1 т жидкого аммиака равен:

$$\frac{1000 \cdot 1000}{341} = 1930 \text{ м}^3;$$

г) входит в колонну свежей азото-водородной смеси (без метана) $44,42 \text{ кг-моль}$, из которых теоретически можно получить $\frac{44,42}{2} = 22,21 \text{ кг-моль}$ NH_3 ; практически же получено аммиака-продукта $20,032 \text{ кг-моль}$.

Отсюда, степень использования азото-водородной смеси определится:

$$\frac{20,032 \cdot 100}{22,21} = 90,2\%.$$

Остальные $9,8\%$ теряются в цикле.

Пример 5. На основе данных предыдущего примера 4 составить тепловой баланс колонны синтеза аммиака и подсчитать температуру газов на входе в реакционное пространство и при выходе из колонны синтеза. При расчете принять: а) температуру газовой смеси при выходе из реакционного пространства равной 530°C ; б) потери тепла в окружающую среду равными 5% от теплосодержания газа после реакции*.

* Для более точных подсчетов тепловой эффект реакции, а также значения теплоемкости нужно брать для тех условий, при которых ведется синтез NH_3 , т. е. в данном случае при $P=800 \text{ атм}$ и $t=530^\circ \text{C}$. В разбираемом примере для простоты расчета берем и тепловой эффект реакции, и теплоемкости при $P=1 \text{ атм}$. Кроме того, для теплового эффекта мы берем табличное его значение (при $t=20^\circ \text{C}$); введенные упрощения в результате подсчетов дают некоторую ошибку.

Решение. Расчет ведем на 1000 м³ свежей азото-водородной смеси. Количество газов (см. пример 4):

Поступает в колонну синтеза кг-моль		Выходит из колонны синтеза кг-моль	
NH ₃	2,68	NH ₃	22,89
H ₂	105,533 · 0,75 = 79,13	H ₂	65,110 · 0,75 = 48,83
N ₂	105,533 · 0,25 = 25,40	N ₂	65,110 · 0,25 = 16,28
CH ₄	3,58	CH ₄	3,58
Итого		Итого	91,58
. 111,79			

Таким образом, получается в колонне 111,79—91,58 = 20,21 кг-моль NH₃.

Отсюда на 20,21 кг-моль полученного NH₃ выделяется тепла

$$0,5N_2 + 1,5H_2 \rightleftharpoons NH_3 + 11000$$

$$q_1 = 11000 \cdot 20,21 = 222300 \text{ ккал.}$$

Количество тепла, которое несет с собой газ при выходе из реакционного пространства, определится (температура газа 530°С; значение C_p берем из табл. 10):

NH ₃	22,89 · 10,44 · 530 = 127000	ккал
H ₂	48,83 · 7,02 · 530 = 182000	»
N ₂	16,28 · 7,22 · 530 = 62000	»
CH ₄	3,58 · 12,14 · 530 = 23300	»
Итого		394300 ккал

Потери тепла составляют: *

$$q_2 = \frac{394300 \cdot 5}{100} = 19700 \text{ ккал.}$$

Теплосодержание газовой смеси при входе ее в реакционное пространство колонны синтеза определится:

$$q_3 = 394300 - 222300 + 19700 = 191700 \text{ ккал.}$$

Это количество тепла газовая смесь получает в теплообменнике от прореагировавшего газа.

Составим тепловой баланс колонны на 1000 м³ свежей азото-водородной смеси.

* Теплотери можно подсчитывать на основании законов теплопередачи, но это выходит за пределы настоящей книги. Методы подобных подсчетов рассматриваются в специальном разделе курса расчетов аппаратуры.

Приход		Расход	
статья прихода	количество, ккал	статья расхода	количество, ккал
1. Теплота реакции	222300	1. Тепло, отдаваемое прореагировавшим газом в теплообменнике	191700
2. Тепло, получаемое газом в теплообменнике	191700	2. Тепло, уносимое газом из теплообменника (вычислено по разности) $q_3 - q_2$	202600
		3. Потери тепла в окружающую среду	19700
Итого .	414000	Итого .	414000

Подсчитаем температуру газов (рис. 33) методом интерполяции *.

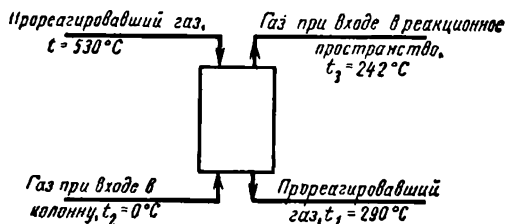


Рис. 33. Схема теплообмена между газами в теплообменнике колонны синтеза аммиака (к примеру 5)

Теплосодержание газов при входе в реакционное пространство $q = 191700$ ккал. Теплосодержание их (см. табл. 16):

При 200° С		При 300° С	
NH_3 . . .	$2,68 \cdot 1803 = 4840$ ккал	NH_3 . . .	$2,68 \cdot 2816 = 7540$ ккал
H_2 . . .	$79,13 \cdot 1388 = 109700$ »	H_2 . . .	$79,13 \cdot 2088 = 165000$ »
N_2 . . .	$26,40 \cdot 1386 = 36600$ »	N_2 . . .	$26,40 \cdot 2102 = 55600$ »
CH_4 . . .	$3,58 \cdot 1893 = 6780$ »	CH_4 . . .	$3,58 \cdot 3053 = 10810$ »
Итого	$q' = 157920$ ккал	Итого .	$q'' = 235950$ ккал

Таким образом, имеем:

$$q' - q < q''.$$

Отсюда находим t_3 :

$$q'' - q' = 81030 \text{ ккал}; 300^\circ - 200^\circ = 100^\circ; \Delta t = \frac{33780 \cdot 100}{81030} = 42^\circ \text{С}$$

* Для простоты расчета мы принимаем температуру газа при входе в колонну (t_2) равной 0°С ; на самом деле она обычно равна $15-20^\circ \text{С}$.

$$q - q' = 33780 \text{ ккал}; t_3 - 200 = \Delta t;$$

$$t_3 = 200 + 42 = 242^\circ\text{C}.$$

Определяем t_1 (рис. 33). Теплосодержание прореагировавшего газа на выходе из колонны ** $q_1 = 202600$ ккал. Теплосодержание этого газа (см. табл. 16):

При 300 °C		При 200 °C	
NH ₃ . . .	22,89 · 2816 = 64500 ккал	NH ₃ . . .	22,89 · 1803 = 41300 ккал
H ₂ . . .	48,83 · 2088 = 100000 »	H ₂ . . .	48,83 · 1388 = 67700 »
N ₂ . . .	16,28 · 2102 = 34200 »	N ₂ . . .	16,28 · 1386 = 22600 »
CH ₄ . . .	3,58 · 3053 = 10810 »	CH ₄ . . .	3,58 · 1893 = 6780 »
Итого . . . $q'' = 209510$ ккал		Итого . . . $q' = 137380$ ккал	

$$(q''_1 - q'_1) = 72130 \text{ ккал}; 300 - 200 = 100$$

$$(q_1 - q'_1) = 65220 \text{ ккал}; t - 200 = \Delta t$$

$$\Delta t = \frac{65220 \cdot 100}{72130} = 90^\circ\text{C}.$$

Отсюда

$$t_1 = 200 + 90 = 290^\circ\text{C}.$$

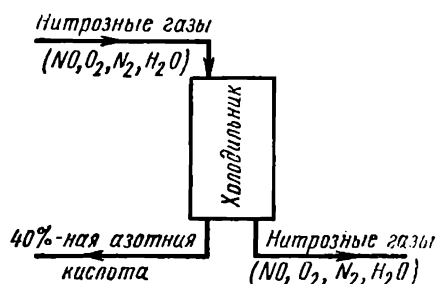


Рис. 34. Схема прохождения нитрозных газов через холодильник (к примеру 6)

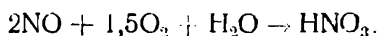
Пример 6. Нитрозные газы при выходе из конвертора имеют состав: 9% NO, 7% O₂, 70% N₂ и 14% H₂O. Проходя холодильник, они охлаждаются до 30°С. В результате этого за счет конденсации части водяных паров, окисления NO в NO₂ и вследствие поглощения NO₂ сконденсированной водой получается 40-процентная азотная кислота (рис. 34). Подсчитать состав нитрозных газов после охлаждения и количество полученной HNO₃.

Решение. Расчет ведем на 100 кг-моль (2240 м³) нитрозных газов. Схематически процесс образования азотной кислоты можно представить следующим образом:

- 1) H₂O (газ) → H₂O (жидк.),
- 2) 2NO + O₂ → 2NO₂,
- 3) 3NO₂ + H₂O → 2HNO₃ + NO,

* Теплообменник обычно бывает расположен в самой колонне. Поэтому выражение «газ на выходе из колонны» означает, что газ здесь прошел теплообменник.

или



В 100 *кг-моль* нитрозных газов содержится (состав см. выше): 9,0 *кг-моль* NO, 7,0 *кг-моль* O₂, 70,0 *кг-моль* N₂ и 14,0 *кг-моль* H₂O.

Часть водяных паров, содержащихся в этих газах в холодильнике конденсируется и этот конденсат идет на процессы образования: а) моногидрата HNO₃ и б) 40-процентного раствора HNO₃.

Обозначим через *r* число *кг-моль* сконденсированной в холодильнике H₂O, а через *s* — число *кг-моль* H₂O, вступивших в реакцию образования HNO₃, тогда (*r*—*s*) *кг-моль* или (*r*—*s*) 18 *кг* H₂O останутся в растворе и должны составить 60% в полученной кислоте.

Согласно реакции образования HNO₃ на *s* *кг-моль* H₂O получается 2*s* *кг-моль*, или (2*s*·63) *кг* HNO₃. Отсюда количество 40-процентной HNO₃ определится:

$$[2s \cdot 63 + 18(r - s)] \text{ кг.}$$

Составляем пропорцию: 100 *кг* азотной кислоты содержат 40 *кг* HNO₃, [2*s*·63+18 (*r*—*s*)]*кг* ее содержат 2*s*·63 *кг* HNO₃. Отсюда

$$100 \cdot 2s \cdot 63 = 40[2s \cdot 63 + 18(r - s)], \text{ или } s = 0,087 \text{ } r \text{ } \text{кг-моль.}$$

Количество NO, пошедшей на образование HNO₃, равно:

$$2s = 0,174 \text{ } r \text{ } \text{кг-моль.}$$

Получается при этом 2*s* *кг-моль* HNO₃. Количество кислорода, пошедшее на образование HNO₃:

$$\frac{3}{2} s = 0,1305 \text{ } r \text{ } \text{кг-моль.}$$

Нитрозные газы после холодильника будут иметь следующий состав:

NO	9 — 0,174 <i>r</i> <i>кг-моль</i>
O ₂	7 — 0,1305 <i>r</i> »
N ₂	70,0 »
H ₂ O	14 — <i>r</i> »
Итого	100 — 1,3045 <i>r</i> <i>кг-моль</i>

Для окончательного решения задачи необходимо знать давление паров H₂O над 40-процентной азотной кислотой или константы равновесия процессов, идущих в холодильнике *. При *t*=30° С и *P*=1 *ата* давление паров H₂O над 40-процентной азот-

* Применение констант равновесия при расчете мы здесь не приводим, так как этот метод хотя и точнее, но более сложен (в нем учитываются также образование NO₂ и N₂O₄).

ной кислотой равно 20 мм рт. ст. (рис. 35). Если общее давление нитрозных газов после холодильника (над 40-процентной

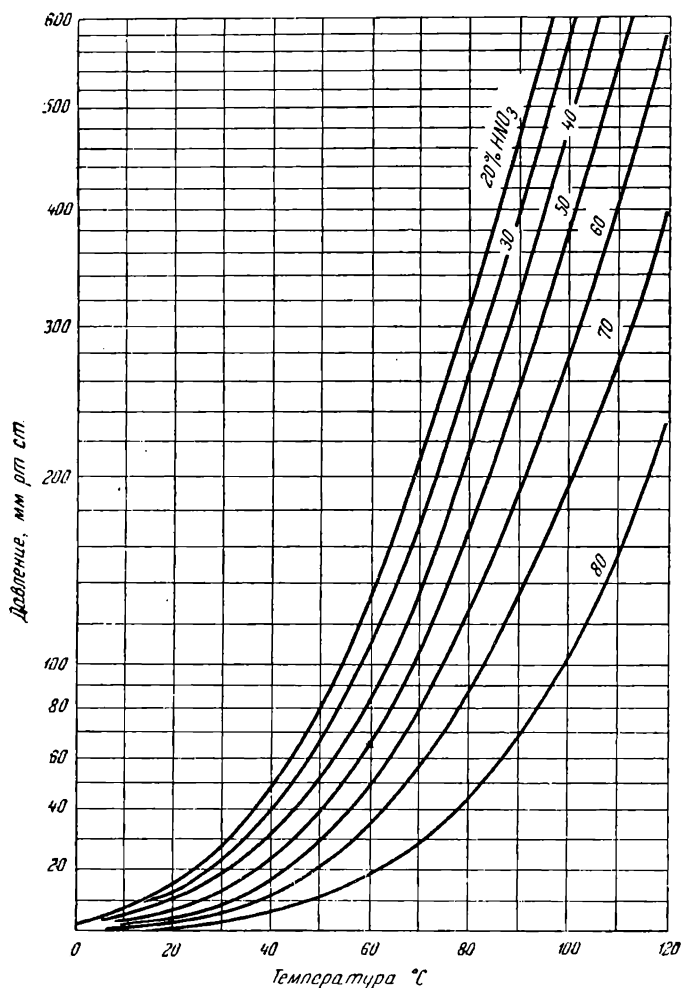


Рис. 35. Парциальное давление водяного пара над растворами азотной кислоты различной концентрации в зависимости от температуры

азотной кислотой) равно P ата, то парциальное давление H_2O в них равно $\left(\frac{14-r}{100-1,3045r} \right) P$ ата (см. состав газов). Отсюда составляем пропорцию: при 1 ата (760 мм рт. ст.) давление

372

паров H_2O (20 мм рт. ст.) равно $\frac{20}{760}$ ата; при P ата давление паров H_2O составит

$$P \left(\frac{14-r}{100-1,3045r} \right) \text{ ата.}$$

Отсюда

$$1 \cdot P \cdot \left(\frac{14-r}{100-1,3055r} \right) = \frac{20}{760} P.$$

Решая это равенство, получим:

$$r = 11,77 \text{ кг-моль}$$

Определим состав нитрозных газов после их охлаждения:

NO	9 — 0,174	11,77	6,95	кг-моль, или	8,21%
O ₂	7 — 0,1305	11,77	5,45	»	6,45%
N ₂	..		70	»	82,74%
H ₂ O	..	14,0	11,77 = 2,23	»	2,60%
Итого . . .			84,64	кг-моль, или	100,0%

Количество образовавшегося моногидрата HNO_3 определится:

$$2s = 0,174 = 0,174 \cdot 11,77 = 2,05 \text{ кг-моль,}$$

или

$$2,05 \cdot 63,0 = 129,2 \text{ кг,}$$

что составит:

$$\frac{129,2 \cdot 100}{40} = 324 \text{ кг 40-процентной азотной кислоты на}$$

100 кг-моль нитрозных газов, поступающих в холодильник.

Пример 7. На основе данных примера 6 составить тепловой баланс холодильника для нитрозных газов, поступающих из конвертора, если температура газа перед холодильником 180°C , после него 30°C ; температура отходящей кислоты 30°C ; концентрация ее 40%. Подсчитать также расход воды на охлаждение, если температура входящей воды 5°C , выходящей 75°C .

Решение. Расчет ведем на 100 кг-моль нитрозных газов. Приход тепла в холодильнике составит из следующих статей:

1. Тепло, идущее с нитрозными газами при температуре 180°C (q_1).

2. Теплота образования разбавленной HNO_3 (q_2), которая составляется из теплоты окисления NO в NO_2 , теплоты абсорбции NO_2 водой и теплоты разбавления HNO_3 до концентрации равной 40%. Без особо грубой ошибки величину q_2 можно подсчитать по теплоте образования не моногидрата HNO_3 (жидкой), а разбавленной HNO_3 (см. табл. 17) *.

* Величину теплоты разбавления можно подсчитать по формуле (756) (стр. 125).

3. Теплота конденсации водяных паров (q_3).

Статьи расхода:

4. Тепло, уносимое нитрозными газами при 30°C (q_4).

5. Тепло, уносимое 40-процентной азотной кислотой при 30°C (q_5).

6. Тепло, передаваемое газами охлаждающей воде в холодильнике (q_6).

7. Потери тепла в окружающую среду (q_7); примем q_7 равной 2% от общего количества прихода тепла.

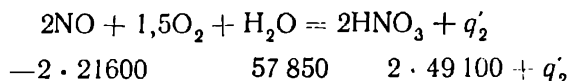
Приход:

1. Теплосодержание нитрозных газов (q_1). Нитрозные газы, состав которых берем из предыдущего примера несут с собой тепла при 180°C (теплоемкости взяты по табл. 10 для 200°C):

NO	$9 \cdot 7,03 \cdot 180 = 11\,460$	ккал
O ₂	$7 \cdot 7,17 \cdot 180 = 9\,040$	»
N ₂	$70 \cdot 6,93 \cdot 180 = 87\,200$	»
H ₂ O	$14 \cdot 8,07 \cdot 180 = 20\,300$	»

Итого $q_1 = 128\,000$ ккал

2. Теплота образования разбавленной HNO_3 (q_2) определится *



Отсюда

$$q'_2 = 98\,200 - (57\,850 - 43\,200) = 83\,550 \text{ ккал на } 2 \text{ кг-моль } \text{HNO}_3.$$

или на 2,05 кг-моль HNO_3 (100 кг-моль нитрозных газов):

$$q_2 = 83\,550 \cdot \frac{2,05}{2,0} = 85\,640 \text{ ккал.}$$

3. Теплота конденсации водяных паров (q_3). Всего водяных паров конденсируется $r = 11,77$ кг-моль. Из них вступило в реакцию $s = 1,025$ кг-моль H_2O , теплота конденсации которых учтена при расчете теплоты образования HNO_3 , так как при расчете q_2 была взята теплота образования газообразной H_2O (см. статью 2 прихода). Таким образом, в данном случае необходимо определить теплоту конденсации только $11,77 - 1,025 = 10,745$ кг-моль, или $10,745 \cdot 18,0 = 194$ кг H_2O .

* Теплоту образования берем для газообразной воды, так как вначале процесса при 180°C вода находится в виде паров. Температурную зависимость тепловых эффектов мы здесь не учитываем, так как в общем тепловом балансе это вызовет ошибку не больше 0,1%.

Теплота парообразования (а следовательно, и теплота конденсации) H_2O равна 538,9 ккал/кг (см. табл. 15). Следовательно, при конденсации 10,745 кг-моль H_2O выделится теплота:

$$10,745 \cdot 18,0 \cdot 538,9 = 104\,550 \text{ ккал.}$$

Таким образом, приход тепла определится:

$$Q_{\text{прих.}} = 128\,000 + 85\,640 + 104\,550 = 318\,990 \text{ ккал}$$

Расход:

4. Тепло (q_4), уносимое нитрозными газами при 30°С (теплоемкость газов см. табл. 10; количество их после охлаждения см. предыдущий пример 6):

NO	$6,95 \cdot 6,92 \cdot 30 = 1\,440 \text{ ккал}$
O ₂	$5,46 \cdot 7,07 \cdot 30 = 1\,160 \text{ »}$
N ₂	$70,0 \cdot 6,85 \cdot 30 = 14\,400 \text{ »}$
H ₂ O	$2,23 \cdot 7,91 \cdot 30 = 530 \text{ »}$

$$\text{Итого} \quad q_4 = 17\,530 \text{ ккал}$$

5. Тепло, уносимое 40-процентной азотной кислотой при 30°С (q_5), определится из следующего. Теплоемкость 40-процентной HNO_3 равна 0,69 ккал/кг (см. рис. 10, стр. 97). Всего отходит из холодильника 324 кг азотной кислоты.

Отсюда

$$q_5 = 324 \cdot 30 \cdot 0,69 = 6710 \text{ ккал.}$$

6. Тепло (q_6), передаваемое газами охлаждающей воде, определится из уравнения баланса

$$Q_{\text{прих.}} = Q_{\text{расх.}} = q_4 + q_5 + q_6 + q_7,$$

или

$$Q_{\text{прих.}} = 318\,990 = 17\,530 + 6710 + q_6 + q_7.$$

Откуда

$$q_6 + q_7 = 293\,950 \text{ ккал.}$$

7. Потери тепла в окружающую среду (q_7) составляют 2% от всего количества тепла, поступающего в холодильник:

$$q_7 = 0,02 \cdot Q_{\text{прих.}} = 6380 \text{ ккал.}$$

Отсюда q_6 определится

$$q_6 = 293\,950 - 6380 = 287\,570 \text{ ккал.}$$

Таким образом, охлаждающая вода должна получить от газов 287570 ккал тепла. Отсюда количество ее определится:

$$q_6 = M \cdot c(t_1 - t_2), \text{ или } 287\,570 = M \cdot 1(75 - 5),$$

откуда

$$M = 4108 \text{ кг} (\sim 4,11 \text{ т}) \text{ воды.}$$

Сведем результаты теплового баланса холодильника в таблицу (см. также рис. 36).

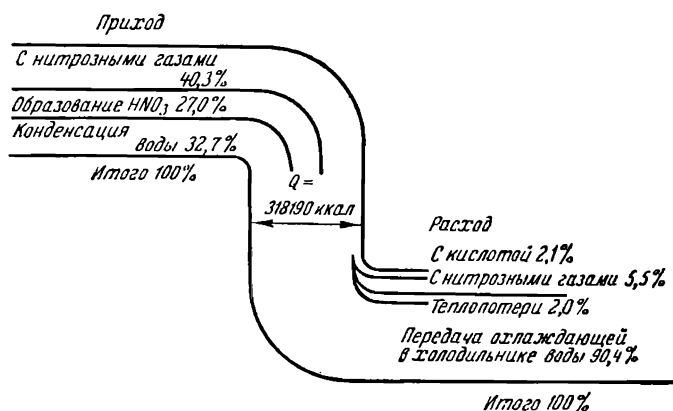


Рис. 36. Схема теплового баланса холодильника нитрозных газов (к примеру 7)

Приход			Расход		
статья прихода	количество		статья расхода	количество	
	ккал на 100 кг-моль газа	%		ккал на 100 кг-моль газа	%
1. Нитрозные газы	128000	40,3	1. Нитрозные газы	17530	5,5
2. Образование 40%-ной HNO_3	85640	27,0	2. Разбавленная азотная кислота, выходящая из холодильника	6710	2,1
3. Конденсация водяных паров	104250	32,7	3. Охлаждающая холодильная вода	287570	90,4
			4. Тепловые потери	6380	2,0
Итого	318190	100,0	Итого	318190	100,0

ЗАДАЧИ

1. В разделительную колонку поступает $V \text{ м}^3$ воздуха. Колонка дает $700 \text{ м}^3/\text{час}$ азота чистотой 99,8% и кислород, чистота которого 96,0%. Определить: а) количество отбираемого кислорода; б) потребное количество воздуха для этого.

Ответ. а) Кислорода отбирается 190 м^3 ; б) $V = 690 \text{ м}^3$.

2. В разделительную колонку поступает 1000 кг воздуха. Подсчитать количество отбираемого из нее азота и кислорода, если чистота кислорода равна 78%, а азота 96%.

Ответ. Азота 990 м³, кислорода 303 м³.

3. Составить материальный баланс колонки для двойного сжижения и ректификации воздуха производительностью 750 м³ 99,8-процентного азота. Количество воздуха, поступающего в колонку, равно 1200 кг. Воздух, обогащенный кислородом, поступающий из нижней части колонки в верхнюю, содержит 42% O₂; азот, идущий в верхнюю часть колонки, содержит 98,2% N₂.

Ответ. Схему материального баланса см. примеры 1 и 2.

4. Подсчитать производительность катализатора при синтезе аммиака, если количество азото-водородной смеси, проходящей через колонну, равно 5,5 м³/сек; объем реакционного пространства (камеры с катализатором) равен 1,5 м³; содержание NH₃ в газе на выходе из колонны 24%.

Ответ. 1,95 т NH₃ в час на 1 м³ катализатора.

5. Определить: а) объем, занимаемый катализатором; б) производительность колонны синтеза аммиака, если в нее поступает 20 000 м³ азото-водородной смеси в 1 час; производительность катализатора равна 2 т/час NH₃ на 1 м³ его и содержание NH₃ в газовой смеси на выходе из колонны 20%.

Ответ. а) 1,26 м³; б) 60,6 т NH₃ в сутки.

6. Составить материальный баланс разделительной колонки воздуха, имея следующие данные: а) состав воздуха при входе в колонну 79,06% N₂ и 20,94% O₂ (по объему); б) чистота отбираемого кислорода равна 99,4% O₂, а отбираемый азот содержит следы O₂, т. е. чистота его ≈ 100%; в) из верхней части колонны имеется промежуточный отбор «грязного» кислорода с содержанием 33,5% N₂; г) производительность компрессора 1500 м³/час воздуха при температуре 20°С и давлении 743,4 мм рт. ст. (барометрическое давление равно 768,4 мм рт. ст., сопротивление фильтра и трубопровода для воздуха 25 мм рт. ст.); д) чистого кислорода отбирается вдвое больше, чем «грязного».

Ответ. Отбирается из колонны: чистого кислорода 216 м³/час, чистого азота 1046 м³/час, «грязного» кислорода 118 м³/час; количество входящего в колонну воздуха равно 1370 м³/час.

7. Определить: а) количество; б) состав продувочных газов при синтезе NH₃ под давлением 300 ата, если содержание CH₄ в свежем газе составляет 0,5%, а в продувочных газах 5%; температура газа на выходе из холодильника равна —5°С. Азото-водородная смесь взята в стехиометрическом отношении.

Ответ. а) 100 м³ на 1000 м³ свежей азото-водородной смеси; б) 2,7% NH₃, 5,0% CH₄, 69,5% H₂ и 23,2% N₂.

8. Определить расход воды на 1 т жидкого аммиака, получаемого в водяном конденсаторе, если: а) температура поступающего в конденсатор газа 164°С, выходящего из конденсатора газа 20°С; б) состав газа на выходе из конденсатора: 88,4% (3H₂ + N₂), 6,6% NH₃, 5,0% CH₄, а перед входом в него: 79,5% (3H₂ + N₂), 16% NH₃, 4,5% CH₄; в) вода в холодильнике нагревается от 15 до 30°С.

Ответ. 47 т на 1 т жидкого NH₃.

9. Сколько требуется жидкого аммиака для охлаждения газов в аммиачном конденсаторе от +25° до —5°С при 300 ата, если состав их перед входом в конденсатор: 22,1% N₂, 66,3% H₂, 6,6% NH₃, 5,0% CH₄, и если производительность аммиачного конденсатора 7,14 т жидкого NH₃ в сутки? При расчете учесть, что в межтрубном пространстве аммиачного конденсатора расходуется только теплота испарения жидкого аммиака.

Ответ. 870 кг/час NH₃.

10. Подсчитать температуру нитрозных газов при выходе из конвертора, если: а) содержание NH₃ в аммиачно-воздушной смеси 9,5%; б) степень окис-

ления NH_3 в NO равна 0,95, т. е. при окислении 95% аммиака превращается в NO ($4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 = 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$) и 5% окисляется до элементарного азота ($4\text{NH}_3 + 3\text{O}_2 = 2\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$); в) температура поступающей в конвертор аммиачно-воздушной смеси 20°C ; г) потери тепла в окружающую среду составляют 3%.

Ответ. 680°C .

11. Составить материальный баланс цикла синтеза аммиака, представленного на схеме (рис. 37), имея следующие данные: а) состав свежей азото-водородной смеси: 74,6% H_2 , 24,9% N_2 , 0,5% CH_4 ; б) давление при синтезе равно 300 атм и содержание NH_3 в газовой смеси 16%; в) температура газов

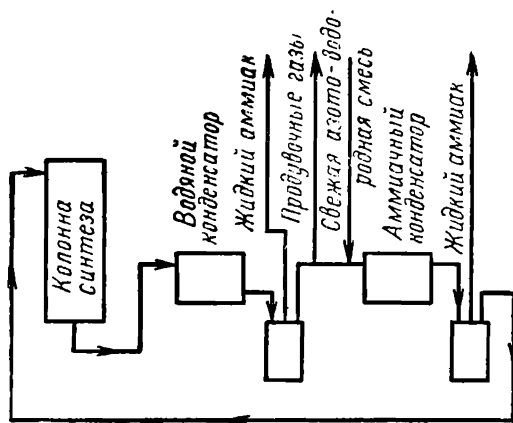


Рис. 37. Схема цикла синтеза аммиака (к задаче 11)

в водяном конденсаторе равна $+20^\circ\text{C}$, в аммиачном -5°C ; г) 1 кг жидкого аммиака при $+20^\circ\text{C}$ растворяет 27,7 л, а при -5°C 17,9 л азото-водородной смеси.

Ответ. Производительность колонны равна 0,336 кг жидкого NH_3 на 1 м³ азото-водородной смеси; всего поступает в колонну 3930 м³ газа на каждые 100 м³ свежей азото-водородной смеси; продувочных газов получается примерно в 10 раз меньше количества поступающей свежей азото-водородной смеси.

12. Составить тепловой баланс колонны синтеза, если: а) в нее поступает 3930 м³ газа состава: 23,3% N_2 , 70% H_2 , 2,7% NH_3 , 4% CH_4 (включая циркуляционную и свежую смесь); б) содержание NH_3 в газовой смеси на выходе из колонны 16%; в) температура газов при входе в колонну равна 20°C , а на выходе из реакционного пространства 530°C .

Ответ. Приход и расход тепла на 1000 м³ свежей азото-водородной смеси составляет 646 000 ккал; температура газа до реакции $\approx 350^\circ\text{C}$ (ход решения см. пример 5).

13. Аммиачно-воздушная смесь проходит теплообменник, где нагревается за счет нитрозных газов состава: 8,8% NO , 7,2% O_2 , 70,1% N_2 , 13,9% H_2O ; температура ее при входе в теплообменник 0°C , а при выходе из него (т. е. при входе в конвертор) 200°C . Содержание NH_3 в аммиачно-воздушной смеси 9,5%. Подсчитать температуру нитрозных газов на выходе из теплообменника, если они входят в последний с температурой 850°C и теплотери со-

составляют 3% от общего количества тепла. Воздух, идущий на смешение с аммиаком, сухой.

Ответ. $\sim 650^\circ \text{C}$.

14. Составить тепловой баланс установки по окислению аммиака при содержании NH_3 в газе перед конвертором 9,5% и степени окисления 0,95. При этом принять, что аммиачно-воздушная смесь не подогревается ($t = 0^\circ \text{C}$), а тепло нитрозных газов используется в паровом котле для получения водяного пара давлением 4 атa с теплосодержанием 654 ккал/кг; газы при входе в паровой котел имеют температуру 550°C , при выходе 200°C . Подсчитать также количество получаемого в паровом котле водяного пара на 1 кг сжигаемого аммиака и количество получаемой азотной кислоты, если коэффициент абсорбции окислов азота 96% и к. п. д. парового котла 0,9.

Ответ. Приход тепла равен 3240 ккал на 1 кг окисляемого аммиака: потери тепла контактным аппаратом и трубопроводом до парового котла составляют $\sim 20\%$; потери его паровым котлом 5%; тепла на получение водяного пара расходуется 47%; тепло, уносимое газами из парового котла, составляет $\sim 28\%$. Получается водяного пара 2,4 кг и моногидрата HNO_3 3,4 кг на 1 кг NH_3 .

15. Нитрозные газы состава: 8,8% NO , 7,2% O_2 , 70,1% N_2 , 13,9% H_2O охлаждаются в холодильной башне до 30°C ; в последней при этом образуется 40-процентная азотная кислота. Подсчитать состав нитрозных газов после прохождения их через холодильную башню и количество получающейся кислоты в ней (ход решения см. пример 6).

Ответ. Состав газа: 8,0% NO , 6,7% O_2 , 82,7% N_2 , 2,6% H_2O ; 40-процентной кислоты получается 14,2 кг на 100 м³ нитрозных газов.

16. На основе данных задачи 15 составить тепловой баланс холодильной башни, приняв: а) температуру газа при входе в башню равной 200°C , при выходе 30°C ; б) температуру отходящей кислоты 30°C .

Ответ. Приход тепла на 100 м³ нитрозного газа равен 16 690 ккал (ход решения см. пример 7).

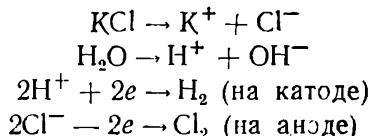
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДСТВА

ПРИМЕРЫ РАСЧЕТОВ

Пример 1. Определить расход электроэнергии для получения 1 кг бертолетовой соли KClO_3 методом электролиза хлористого калия KCl , если напряжение*, при котором ведется электролиз, равно 5 в и $\eta = 90\%$.

Решение. Схематически процесс электролиза KCl можно изобразить следующим образом.

Первичный процесс:

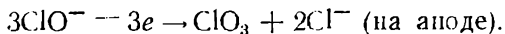
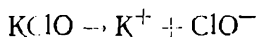


* Не следует забывать, что напряжение на ваннах, т. е. напряжение, при котором ведется электролиз, не означает собой ту э. д. с., которая необходима для разложения соли (в данном случае KCl).

Вторичные процессы:

В катодном пространстве: $K^+ + OH^- \rightarrow KOH$

В анодном пространстве (в щелочной среде):



Таким образом, при получении бертолетовой соли методом электролиза KCl на 1 кг-моль $KClO_3$ теоретически расходуется: $(3 \cdot 2) = 6$ эквивалентов электричества.

Отсюда практический расход электричества на 1 кг (1000 г) бертолетовой соли при $\eta = 90\%$ определится:

$$C_{\text{практ.}} = \frac{96\,500 \cdot G}{z \cdot 0,9} \text{ кулонов.}$$

$$\text{или } \left(z = \frac{122,6}{2} \right):$$

$$C_{\text{практ.}} = \frac{96\,500 \cdot 1000 \cdot 6}{122,6 \cdot 0,9} = 5,25 \cdot 10^6 \text{ кулонов.}$$

Умножая эту величину на напряжение у ванны ($E = 5$ в), получим расход электроэнергии на 1 кг $KClO_3$:

$$A = 5,25 \cdot 10^6 \cdot 5 = 26,25 \cdot 10^6 \text{ дж,}$$

или

$$A = \frac{26,25 \cdot 10^6}{1000 \cdot 3600} = 7,3 \text{ квт-ч.}$$

Пример 2. Требуется получить 400 кг рафинированной меди в сутки при напряжении на клеммах ванны в 0,25 в. Какова должна быть минимальная мощность динамо-машины и сила тока в цепи, если напряжение на каждую ванну равно 15 в; выход по току 90%? Определить также число электролитических ванн.

Решение. Если напряжение у зажимов машины равно 15 в, а напряжение у ванны равно 0,25 в, то последовательно можно соединить самое большее

$$\frac{15}{0,25} = 60 \text{ ванн,}$$

т. е. теоретическое число ванн равно 60*.

* Практически число ванн бывает значительно меньше, так как часть тока расходуется на преодоление сопротивления ванн. Практическое число ванн равно от $\frac{1}{3}$ до $\frac{1}{4}$ теоретического числа их.

Количество электричества, необходимое для получения 400 кг меди, определится:

$$C_{\text{прат.}} = \frac{96500 \cdot G}{z \cdot 0,9} = \frac{96500 \cdot 400 \cdot 1000}{31,8 \cdot 0,9} = 13,5 \cdot 10^8 \text{ кулонов.}$$

Отсюда работа электроэнергии (A) и мощность динамо-машины (W)*, необходимые для получения 400 кг меди, а также сила тока в цепи определяются

$$A = \frac{13,5 \cdot 10^8 \cdot 0,25}{1000 \cdot 3600} = 94 \text{ квт-ч,}$$

$$W = \frac{95}{24} = 3,92 \text{ квт (3920 в),}$$

$$i = \frac{W}{E} = \frac{3920}{15} = 260 \text{ а.}$$

Пример 3. Для получения 1 т технического 270-литражного** карбида кальция практический расход электроэнергии составляет 3200 квт-ч. Подсчитать коэффициент использования этой электроэнергии на образование карбида кальция, если: а) температура, при которой протекает процесс образования CaC_2 в карбидной печи, равна 2000°C ***, б) содержание углерода в топливе 90%; содержание его в техническом карбиде в виде несгоревших частиц 2%; в) расход топлива на 20% больше, чем необходимо для образования CaC_2 ($\text{CaO} + 3\text{C} = \text{CaC}_2 + \text{CO}$)****; г) содержание CaO в извести 96%; д) средние удельные теплоемкости (c) и теплоты плавления (r): $c_{\text{CaC}_2} = 0,28 \text{ ккал/кг}$; $\bar{c}_{\text{CO}} = 0,27 \text{ ккал/кг}$, $\bar{c}_{\text{CaO}} = 0,24 \text{ ккал/кг}$, $c_{\text{C}} = 0,43 \text{ ккал/кг}$, $r_{\text{CaC}_2} = 120 \text{ ккал/кг}$, $r_{\text{CaO}} = 180 \text{ ккал/кг}$ (см. табл. 10, 12 и 13).

* Без учета к. п. д. передачи энергии от машины на ванну.

** Литражом (литражностью) карбида кальция называют выход ацетилена (в литрах при 20°C и давлении 760 мм рт. ст.) на 1 кг его $[\text{CaC}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{C}_2\text{H}_2]$.

*** Температура плавления чистой окиси кальция $t_{\text{пл.}}^{\text{CaO}} = 2572^\circ \text{C}$, а чистого карбида кальция $t_{\text{пл.}}^{\text{CaC}_2} = 2300^\circ \text{C}$; однако CaC_2 и CaO образуют эвтектическую смесь (0,7 CaC_2 : 3 CaO), которая имеет темп. пл. 1630°C . Следовательно, в карбидной печи (при $t = 2000^\circ \text{C}$) технический карбид кальция находится в расплавленном состоянии.

**** Практический расход топлива можно подсчитать путем составления материального баланса углерода и других составных частей топлива на основе: а) элементарного состава его и количества сгораемых электродов (приход) и б) состава отходящих из карбидной печи газов, содержания углерода в карбиде кальция и потерь его в виде несгоревших частиц с пылью и в конечном продукте — карбиде (расход). Подобные расчеты материального баланса топлива подробно разобраны выше.

Примечание. При расчете не учитываем: а) теплосодержание загружаемой в печь шихты и б) тепловые эффекты побочных и дополнительных реакций в карбидной печи (образование продуктов диссоциации карбида кальция, сгорание углерода топлива, восстановление SiO_2 и Fe_2O_3 до образования ферросилиция и т. п.).

Решение. В процессе образования CaC_2 тепловая энергия расходуется: а) на подогрев шихты до температуры реакции и б) на реакцию образования CaC_2 . Те же результаты расхода энергии могут быть получены путем подсчета ее: а) на реакцию образования CaC_2 , б) на расплав карбида кальция и в) на отвод тепла продуктами реакции (газами и карбидом кальция).

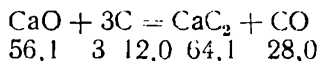
Подсчитаем предварительно: а) состав технического карбида кальция, б) количество загружаемой в печь шихты и в) количество окиси углерода CO , получаемой в процессе реакции между окисью кальция и углеродом.

а) В 1 т технического 270-литражного карбида кальция содержится чистого CaC_2 (мол. вес CaC_2 равен 64,1; моль объем ацетилена 22,14 м³/кг-моль):

$$G_{\text{CaC}_2} = \frac{270 \cdot 64,1}{22,14} = 782 \text{ кг CaC}_2.$$

Остальные 218 кг в нем составляют CaO и примеси (SiO_2 , MgO , несгоревшие частицы углерода и другие составные части шихты). Приняв все эти примеси (балласт) за CaO и исключив из них углерод в количестве 2,0% (см. условие задачи), получим состав технического карбида кальция: 78,2% CaC_2 , 19,8% CaO , 2,0% C .

б) Расход топлива и извести на 1 т карбида кальция определится



откуда

$$G_{\text{C}} = \frac{782 \cdot 3 \cdot 12,0}{64,1} = 439,2 \text{ кг углерода,}$$

$$G_{\text{CaO}} = \frac{782 \cdot 56,1}{64,1} = 684,4 \text{ кг CaO.}$$

С учетом того, что: а) топливо содержит 90% углерода, а известь 95% CaO и б) расход топлива на 20%, а извести на 198 кг больше, чем это требуется на реакцию образования CaC_2 расход шихты (топлива и извести) на 1 т технического карбида кальция определится

$$G_{\text{топлива}} = \frac{439,2}{0,9 \cdot 0,8} = 610 \text{ кг,}$$

$$G_{\text{извести}} = \frac{684,4}{0,95} + 198 = 918 \text{ кг,}$$

а всего шихты $610 + 918 = 1528$ кг.

е) Количество CO , полученной за счет реакции образования CaC_2 , составит:

$$G_{\text{CO}} = \frac{782 \cdot 28,0}{64,1} = 341,6 \text{ кг.}$$

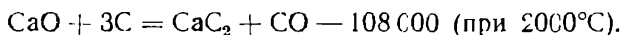
На основе полученных данных подсчитаем расход тепловой энергии (Q) для образования 1 т технического карбида кальция.

Первый метод.

а) Расход тепловой энергии (q_1) на подогрев шихты до температуры реакции (2000°C). Количество извести в шихте 918 кг, теплоемкость ее 0,24 ккал/кг. Количество топлива 610 кг; из них $610 \cdot 0,9 \cdot 0,2 = 109,8$ кг углерода выгорает, не вступив в химическое взаимодействие с CaO и не достигнув температуры реакционной зоны; теплоемкость топлива 0,43 ккал/кг (примем ее за теплоемкость углерода). Отсюда

$$q_1 = 2000 [918 \cdot 0,24 + (610 - 109,8) \cdot 0,43] = 870\,800 \text{ ккал.}$$

б) Расход энергии (q_2) на реакцию образования CaC_2 :



Количество CaC_2 в техническом карбиде кальция равно 782 кг. Отсюда

$$q_2 = \frac{108\,000 \cdot 782}{64,1} = 1\,317\,600 \text{ ккал.}$$

Итого

$$Q' = q_1 + q_2 = 2\,188\,400 \text{ ккал.}$$

или

$$2\,188\,400 \cdot 1,162 \cdot 10^{-3} = 2543 \text{ кВт-ч.}$$

Второй метод.

а) Расход тепловой энергии (q_2) на реакцию образования CaC_2 по предыдущему определится в количестве 1317600 ккал на 1 т карбида кальция.

б) Расход энергии (q_3) на расплав карбида кальция. Количество CaC_2 в расплаве 782 кг, окиси кальция 198 кг; теплоты плавления: $r_{\text{CaC}_2} = 120$ ккал/кг, $r_{\text{CaO}} = 180$ ккал/кг.

Отсюда

$$q_3 = 782 \cdot 120 + 198 \cdot 180 = 129\,500 \text{ ккал.}$$

в) Отвод тепловой энергии техническим карбидом кальция (q_4) и окисью углерода (q_5), полученными в результате образо-

вания CaC_2 . Количество карбида кальция 1000 кг из них 782 кг CaC_2 , 198 кг CaO и 20 кг углерода; количество CO — 341,6 кг; теплотемкость перечисленных веществ см. выше (условие задачи). Отсюда

$$q_4 = 2000 \cdot (782 \cdot 0,28 + 198 \cdot 0,24 + 20 \cdot 0,43) = 550\,200 \text{ ккал};$$

$$q_5 = 2000 \cdot 341,6 \cdot 0,27 = 184\,500 \text{ ккал}.$$

Итого

$$Q'' = q_2 + q_3 + q_4 + q_5 = 2\,191\,800 \text{ ккал},$$

или

$$2\,191\,800 \cdot 1,162 \cdot 10^{-3} = 2547 \text{ кВт-ч}.$$

Примечание. Расхождение в подсчетах по первому и второму методам составляет $\sim 0,2\%$.

Таким образом, коэффициент использования электроэнергии на образование карбида кальция при практическом расходе ее 3200 кВт-ч определится (берем Q среднее между Q' и Q''):

$$\eta = \frac{2545}{3200} \cdot 100 = 79,5\%.$$

Пример. 4. Подсчитать: а) выход по току; б) расход электроэнергии на 1 кг хлора; составит также в) баланс количества электричества и г) тепловой баланс ванны при электролизе поваренной соли, имея следующие данные:

1) сила тока, проходящего через ванну, равна 925 а; напряжение на зажимах ванны равно 3,6 в;

2) рассол, подвергаемый электролизу, содержит 300 г/л (23%) NaCl , 0,40 г/л NaHCO_3 и 0,1 г/л тяжелых и щелочно-земельных металлов (Ca , Mg , Fe и т. д.); в ванну подают 14 л этого рассола в час при температуре 54°C ;

3) католит* вытекает при температуре 64°C в количестве 13 л/час; соответствующее ему количество анолита определится как среднее между объемом рассола и католита, т. е. 13,5 л/час**;

4) химический анализ католита и анолита дал следующие результаты:

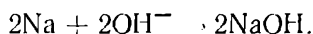
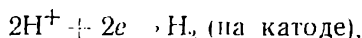
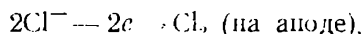
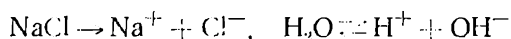
* Раствор, окружающий катод, носит название католита. Раствор, находящийся непосредственно вокруг анода, называется анолитом.

** Точный подсчет объема анолита производится по довольно сложной формуле, которую мы здесь не приводим, так как она в большинстве случаев дает незначительное расхождение по сравнению с вычислением по среднеарифметическому.

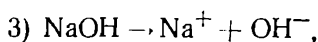
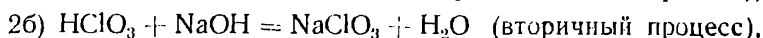
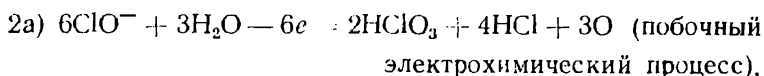
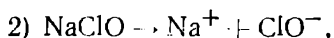
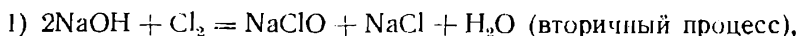
Состав	Католит (13 л/час)			Анолит (13,5 л/час)		
	г/л	г-моль/л	г-моль/час	г/л	г-моль/л	г-моль/час
NaOH	105	2,56	33,28	—	—	—
NaCl	180	3,08	40,04	271	4,63	62,505
Na ₂ CO ₃	1,1	0,01	0,13	—	—	—
NaClO	—	—	—	0,25	0,0032	0,043
NaClO ₃	—	—	—	0,28	0,0026	0,035

5) при электролизе получается 360 л/час сухого хлор-газа и 380 л водорода (приведенных к нормальным условиям). Состав хлор-газа: 98,0% Cl₂, 0,3% CO₂, 0,4% O₂, 0,2% H₂, 1,1% N₂*; температура газов на выходе из ванны 63,5° С; влаги отходит на 1 м³ хлор-газа 40 г, на 1 м³ водорода 20 г.

Решение. Основной первичный процесс при электролизе:



Из этой схемы следует, что 1 эквивалент, т. е. 1 фарадей (96500 кулонов) электричества даст 1 г-моль щелочи (NaOH) и 1 г-атом хлора. Однако в результате побочных и вторичных процессов часть щелочи расходуется на образование NaOCl, NaClO₃, Na₂CO₃, на осаждение гидроксидов тяжелых и щелочно-земельных металлов, на нейтрализацию бикарбоната и другие побочные и вторичные процессы. Изобразим их схематически:



* Азот в хлор-газе получается вследствие проникновения в ванну воздуха, CO₂ — вследствие окисления органических веществ, присутствующих в рас-соле (см. ниже реакции при электролизе).

3а) $4\text{OH}^- - 4e = 4\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ (побочный электрохимический процесс).

3б) $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$,

4) $2\text{NaOH} + \text{CO}_2 = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$,
 5) $2\text{NaOH} + \text{Me}^{++} = \text{Me}(\text{OH})_2 + 2\text{Na}^+$,
 6) $\text{NaHCO}_3 + \text{NaOH} = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ } вторичные реакции.

Примечание. Кроме указанных здесь процессов, при электролизе имеют место и другие побочные и вторичные процессы.

Из приведенной схемы вторичных и побочных процессов видно, что:

а) на каждый *кг-моль* NaClO и CO_2 (растворяющейся в электролите) расходуется по 2 *г-моль* NaOH или, что то же, по 2 *фарадея* электричества;

б) на 1 *г-моль* NaClO_3 расходуется 6 *г-моль* NaOH , т. е. 6 *фарадеев* (см. процессы 1—2б);

в) на 1 *г-моль* NaHCO_3 расходуется 1 *фарадей*;

г) на 1 *г-моль* образующегося в процессе электролиза CO_2 расходуется 4 *фарадея*.

Составляем баланс электроэнергии на разложение NaCl .

Приход (в 1 час): Через ванну проходит ток силой в 925 а, который в течение 1 часа дает $\frac{925}{26,8} = 34,51$ *фарадея*.*

Расход (в 1 час):

- 1) На образование NaOH , присутствующего в католите 33,280 *фарадея*
- 2) » » NaClO » » анолите 2 · 0,043 *фарадея*
- 3) » » NaClO_3 » » » 6 · 0,035 *фарадея*
- 4) » нейтрализацию NaHCO_3 , которого вводится с рас-

солом $\frac{0,40}{85,0} \cdot 14 = 0,066$ *г-моль/час* . . . 0,066 *фарадея*

- 5) На образование Na_2CO_3 за счет CO_2 ; всего в католите 0,13 *г-моль* Na_2CO_3 , на них 0,066 *г-моль* образовалось при нейтрализации NaHCO_3 ; остальные $0,13 - 0,066 = 0,064$ *г-моль* получены за счет растворяющегося в электролите CO_2 ; на это расходуется 2 · 0,064 *фарадея*

- 6) На образование CO_2 ; с газом уходит $\frac{0,3 \cdot 360}{100 \cdot 22,4} = 0,048$ *г-моль* CO_2 ; растворилось его в электролите 0,064 *г-моль*; итого образовалось 0,112 *г-моль* CO_2 , на которые израсходовано . . . 4 · 0,112 *фарадея*

Итого . . . 34,22 *фарадея*

* 1 *фарадей* равен 96500 кулонам; 1 *фарадей* = 26,8 а—ч (см. стр. 247).

Остальные $34,51 - 34,22 = 0,29$ *фарадея* израсходованы на осаждение гидроокисей тяжелых и щелочно-земельных металлов и другие вторичные процессы.

Хлор-газа при электролизе получается $\frac{0,98 \cdot 360}{22,4} = 15,77$ *г-моль*, или $31,54$ *г-атомов/час* (см. состав хлор-газа), на получение которых расходуется $31,54$ *фарадея*.

Для NaOH выход по току равен:

$$\eta_1 = \frac{33,28 \cdot 100}{34,51} = 96,4 \%$$

Для хлора выход по току равен:

$$\eta_2 = \frac{31,54 \cdot 100}{34,51} = 91,4 \%.$$

Тепловой баланс электролизера (за 1 час).

Приход тепла:

1) С рассолом. Количество рассола 14 л; уд. вес его 1,176; уд. теплоемкость 0,81 (см. рис. 10); температура 54°C . Отсюда

$$q_1 = 14 \cdot 1,176 \cdot 0,81 \cdot 54 = 720 \text{ ккал.}$$

2) Доставляется электроэнергией. Принимаем, что теоретическая э. д. с. на разложение NaCl, включая и побочные электрохимические процессы (см. реакции 2а и 3а), равна 2,3 в **, напряжение на клеммах ванны равно 3,6 в. Следовательно, подводимая в ванну электроэнергия эквивалентна:

$$q_2' = \frac{0,239 \cdot 3,6 \cdot 925 \cdot 3600}{1000} = 2865 \text{ ккал тепла.}$$

Из этого количества энергии выделяется в электролите в виде тепла:

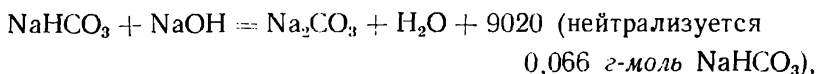
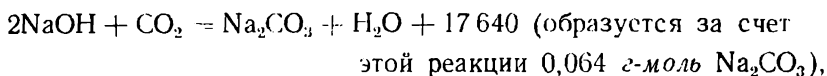
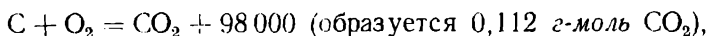
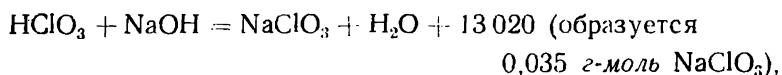
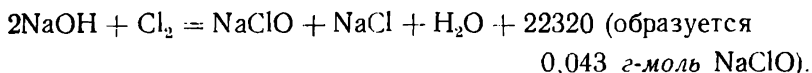
$$q_2 = \frac{0,239 \cdot 925 (3,6 - 2,3) \cdot 3600}{1000} = 1035 \text{ ккал.}$$

Остальные $2865 - 1035 = 1830$ *ккал* расходуются на электролиз, из которых $1830 \cdot 0,964 = 1764$ *ккал* являются, считая по щелочи, полезно затраченными.

* Следовательно, хлора на вторичные процессы, которые нами здесь не учитываются, расходуется больше, чем NaOH. При желании, имея полный состав анолита, католита и газов, можно более подробно учесть как вторичные, так и побочные реакции в процессе электролиза. Они будут зависеть от конкретных условий ведения последнего.

** Эту величину э. д. с. можно подсчитать более точно (см. пример 1).

3) Тепло, получаемое за счет вторичных процессов (реакции см. выше)*:



Отсюда тепловой эффект за счет указанных процессов составит:

$$q_3 = 0,001 \cdot (22320 \cdot 0,043 + 13\,020 \cdot 0,035 + 98\,000 \cdot 0,112 + 17\,640 \cdot 0,064 + 9020 \cdot 0,066) = 14 \text{ ккал}$$

Итого приход тепла:

$$Q_{\text{прих.}} = 720 + 1035 + 14 = 1769 \text{ ккал.}$$

Расход тепла:

1) С катодом. Количество катода 13 л или (плотность его 1,22 кг/л) $13 \cdot 1,22 = 15,86$ кг. Из этого количества $13 \cdot 0,105 = 1,365$ кг составляет NaOH, 2,34 кг NaCl, 0,013 кг Na_2CO_3 и остальные 12,142 кг H_2O ; температура катода 64°C . Теплоемкость растворов отдельных компонентов катода берем из табл. 14. Подсчет величины q_4 производим по правилу смешения:

$$q_4 = (1,365 \cdot 0,78 + 2,34 \cdot 0,206 + 0,013 \cdot 0,2728 + 12\,142 \cdot 1,0)64 = 876 \text{ ккал.}$$

2) С хлор-газом. Количество хлор-газа 360 л, средние молекулярные теплоемкости при $63,5^\circ\text{C}$ равны для $\bar{C}_{\text{Cl}_2} = 7,70$; $\bar{C}_{\text{H}_2} = 6,91$; $\bar{C}_{\text{O}_2} = 7,04$; $\bar{C}_{\text{CO}_2} = 9,22$; $\bar{C}_{\text{N}_2} = 6,82$ (см. табл. 8 и 10). Отсюда

$$q_5 = \frac{360}{1000 \cdot 22,4} \cdot 63,5 (0,98 \cdot 7,7 + 0,003 \cdot 9,22 + 0,0004 \cdot 7,04 + 0,002 \cdot 6,91 + 0,011 \cdot 6,82) = 8 \text{ ккал.}$$

* Теплоты образования всех соединений, кроме CO_2 , берем для реакций в растворе (см. табл. 17); теплотой растворения CO_2 пренебрегаем, так как она составляет незначительную величину.

3) С водородом. Количество водорода 380 л; средняя молекулярная теплоемкость его $\bar{C}_{H_2} = 6,91$ ккал/кг-моль. Отсюда

$$q_6 = \frac{380}{1000 \cdot 22,4} \cdot 63,5 \cdot 6,91 = 7 \text{ ккал.}$$

4) С водяными парами. Всего влаги уходит $0,360 \cdot 0,0216 = 0,007776$ кг или $\frac{0,0216}{18,0} = 0,0012$ кг-моль; молекулярная теплоемкость H_2O при $63,5^\circ$ равна 7,85; уд. теплота испарения при той же температуре 560 ккал (см. рис. 24, стр. 124).

Отсюда

$$q_7 = 0,0012 \cdot 7,85 \cdot 63,5 + 0,0216 \cdot 560 = 13 \text{ ккал.}$$

Итого расход тепла

$$Q_{\text{расх.}} = 876 + 8 + 7 + 13 = 904 \text{ ккал.}$$

Разность между приходом тепла (Q_1) и его расходом (Q_2) составит тепловые потери (q_8) в окружающую среду:

$$q_8 = 1769 - 904 = 865 \text{ ккал.}$$

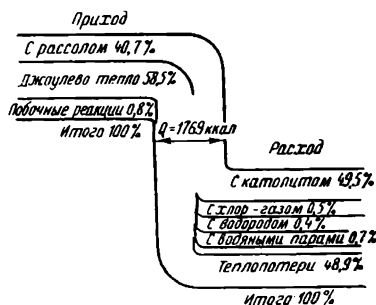


Рис. 38. Схема теплового баланса электролизера (к примеру 4)

Сведем результаты теплового баланса в таблицу (см. также рис. 38).

Статья прихода	Количество		Статья расхода	Количество	
	ккал час	%		ккал час	%
1. С рассолом . . .	720	40,7	1. С катодитом . . .	876	49,5
2. Джоулево тепло . . .	1035	58,5	2. С хлор-газом . . .	8	0,5
3. Тепло побочных реакций . . .	14	0,8	3. С водородом . . .	7	0,4
			4. С водяными парами . . .	13	0,7
			5. Теплопотери . . .	865	48,9
Итого . . .	1769	100,0	Итого . . .	1769	100,0

Расход электроэнергии определится из следующего. Установка дает

$$\frac{360 \cdot 0,98}{22,4} = 15,75 \text{ г-моль } Cl_2$$

или

$$\frac{70,95 \cdot 15,75}{1000} = 1,117 \text{ кг/час } \text{Cl}_2.$$

При этом расходуется электроэнергия:

$$\frac{925 \cdot 3,6}{1000} = 3,33 \text{ кВт-ч},$$

что составит

$$\frac{3,33}{1,117} = 2,98 \text{ кВт-ч на 1 кг хлора.}$$

ЗАДАЧИ

1. Какое количество электроэнергии требуется затратить на получение 1 т электролитической меди при напряжении на клеммах ванны в 2,5 в и выходе по току, равном 90%?

Ответ. 2340 кВт-ч.

2. Требуется получить электролизом 10 т меди в сутки. Какова должна быть минимальная мощность динамо-машины, если напряжение, подаваемое на ванну, 0,8 в и выход по току 90%?

Ответ. 156 кВт.

3. При напряжении в 2 в расход электроэнергии на 1 кг меди составляет 2,25 кВт-ч. Определить выход по току.

Ответ. $\eta = 75\%$.

4. Установка, выпускающая 80 т в сутки рафинированной меди, при $\eta = 90\%$ потребляет 375 кВт-ч электроэнергии на 1 т продукции. Подсчитать: а) напряжение на клеммах ванны; б) мощность установки; в) силу тока в цепи, если установка состоит из 400 ванн.

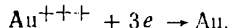
Ответ а) 0,4 в; б) 1250 кВт; в) 7820 а.

5. Определить расход электроэнергии на 1 кг: а) серебра; б) висмута и в) никеля, если при электролизе соли серебра напряжение равно 1,6 в и выход по току 95%, висмута—напряжение 0,34 в и $\eta = 90\%$ и никеля — напряжение 4,3 в и $\eta = 93\%$.

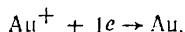
Ответ. а) 0,42 кВт-ч; б) 0,098 кВт-ч; в) 4,2 кВт-ч.

6. Сколько потребуется электроэнергии на 1 кг золота при напряжении на клеммах ванны в 0,8 в и выходе по току 103%?

Примечание. Принято, что при электролизе золота разряд идет следующим образом:



Однако в связи с тем, что часть его разряжается и по такой схеме



т. е. как одновалентное, принимают η , т. е. выход по току больше 100% (в данном случае взято 103%).

Ответ. 0,32 кВт-ч.

7. Определить выход по току для цинка при напряжении в 3,9 в и затрате электроэнергии 3,55 кВт-ч из 1 кг цинка.

Ответ. $\eta = 90\%$.

8. Для получения электролитического олова ($\text{Sn}^{+4} + 4e \rightarrow \text{Sn}$) расходуется на 1 т 1920 кВт-ч электроэнергии. Определить напряжение на клеммах ванны, если на 1 атом Sn при разряде требуется 3 электрона.

Ответ. 1,7 в.

9. Сколько килограммов натрия дадут 1000 *квт-ч* при электролизе расплавленного NaOH, если напряжение при электролизе 9 в и выход по току 80%?

Ответ. 0,76 кг.

10. Определить: а) расход электроэнергии на 1 кг алюминия при напряжении на зажимах ванны 7 в и выхода по току $\eta = 80\%$; подсчитать также и б) годовую производительность установки мощностью в 3000 *квт* ($Al^{+++} + 3e = Al$).

Ответ. а) 25,8 *квт-ч*; б) 1044 т.

11. Подсчитать к п. д. установки* по электролитическому получению металлического натрия из расплавленного NaOH, если электролиз идет при напряжении 4,5 в и при выходе по току 45%.

Ответ. 29,6%.

12. Установка по электролизу поваренной соли (получение хлор-газа) имеет мощность в 416 *квт* при числе ванн, равном 52; напряжение на зажимах каждой ванны 4 в. Подсчитать: а) ампераж; б) суточную производительность установки при выходе по току, равном 90%.

Ответ. а) 2000 а; б) 2980 кг Cl_2 и 3360 кг NaOH в сутки.

13. Подсчитать теоретический расход электроэнергии для получения 1 кг карборунда электротермическим путем, если: а) реакция при выплавке карборунда $SiO_2 + 3C \rightarrow SiC + 2CO$; б) карборунд выходит из печи при температуре 2100°С; средняя удельная теплоемкость его при этой температуре равна 0,113; в) газы (CO) выходят из печи при температуре 1400°С.

Ответ. 4,8 *квт-ч*.

14. Определить расход электроэнергии для получения 1 кг сероуглерода ($C + S_2 \rightarrow CS_2$) электротермическим путем, если: а) теплота образования CS_2 равна 19 600 *кал/г-моль*; б) сероуглерод выходит из печи при 100°С, а исходное сырье загружается при 20°С; средняя удельная теплоемкость CS_2 в интервале 20—100°С равна 0,245 *кал/г*; в) теплота испарения CS_2 равна 84 *кал/г-моль*.

Ответ. 0,4 *квт-ч*.

15. Определить: а) расход электроэнергии на 1 т 85-процентного карбида кальция (85% CaC_2 и 15% CaC), если: карбид кальция выходит из печи при температуре 2000°С; удельная теплота плавления CaC_2 равна 120 *кал*; удельная теплота плавления CaO равна 180 *кал*; газы выходят из печи при температуре 700°С и средняя теплоемкость их при этой температуре $c = 0,25$ *ккал/кг*; средняя удельная теплоемкость при 2000°С равна для CaC_2 0,28, для CaO 0,24; потери тепла (поверхностью печи, электродов и т. д.) составляют 0,5% от общего его количества; б) подсчитать также, какой процент электроэнергии идет на образование CaC_2 .

Ответ. а) 2500 *квт-ч*; б) 53%.

16. Подсчитать количество электроэнергии, потребной для выплавки 1 т чугуна в электропечи, если принять: а) реакция восстановления железа в печи протекает по схеме:



б) теплоту образования (на 1 г-моль) Fe_2O_3 равной 201 000 *кал*, CO — 2920, CO_2 — 97 200; в) при образовании 1 т чугуна на восстановление посторонних примесей (кремнезема и др.) в печи расходуется 100 000 *ккал*; г) на 1 т чугуна приходится 0,75 т шлака, который уходит из печи с теплосодержанием в 500 *ккал/кг*; д) на нагревание и плавление 1 т железа требуется 300 000 *кал* тепла (при температуре выпуска его из печи).

Ответ. 1920 *квт-ч* на 1 т чугуна.

* Под к. п. д. здесь так же, как и в других примерах, подразумевается отношение теоретического расхода электроэнергии на разложение к практическому расходу ее в электролизере.

- «Абсолютный нуль» 22
 Абсорбция, расчеты 335
 Авогадро закон 48
 Аддитивности правило 52, 95
 Адиабата 71
 Адиабатический процесс
 абсолютный 100
 давление и объем, номограмма 2
 работа 70
 теплосодержание 105
 Адсорбция паров, расчет 333
 Азотной кислоты производство,
 расчеты 347, 370—376
 Активации 224
 теплота 224
 энергия 224
 Активность 354
 ионов 250
 электролита 251
 Ангстрём 9
 Аррениуса уравнение 225
 Атмосфера 12
 Атмосферное давление 12
 Атомные веса (табл. 1) 403
 Баланс
 материальный см. Материальный
 баланс
 тепловой см. Тепловой баланс
- Бар 12
 Барометрическое давление 12
 Бимолекулярные реакции 217
 Бойля закон 45
 Ван-дер-Ваальса уравнение 57
 Вант-Гоффа изохора и изобара 187
 Вес
 единицы измерения 9
 удельный 9
 Вместимость, единицы измерения 9
 Внутренняя энергия 66, 160
 Выход
 по току 248
 огарка 326
 реакции 174
 Газификация угля, расчеты 265
 Газовая постоянная 49, 68, 95
 Газовые
 законы 44
 смеси 52
 Газогенераторный процесс, расчеты
 270—306
 Газы
 диссоциация 51
 идеальные 44, 48
 константы (табл.) 407
 плотность 49, 50, 52, 54

реальные 44, 54
Сжатие и расширение, расчеты 67, 73, 129
теплоемкость (табл.) 408—416
уравнение состояния 49, 51, 54
Гей-Люссака закон 45
Гесса закон 107
Гетерогенные процессы 232
Горения температура 127
Граммоль 9
Грум — Гржимайло расчет газогенераторного процесса 276—283
Давление 12
насыщенного водяного пара (табл.) 49
Дальтона закон 52
Действующих масс закон 172
Дефект массы 4
Джоуля закон 256
Джоуль 256
Диаграммы
тепловые 103
энтропийные 103
Длина 11
Динамическое давление 14
Диссоциация
газов, степень 51
термическая 180
упругость 180
Дифференциальная теплота растворения 125
Диффузии скорость 233
Диффузионный потенциал 251
Длина, единицы измерения 9
Доброхотова расчет газогенераторного процесса 283
Единицы измерений 7
Жаропрочностная способность топлива 127
Законы
Авогадро 48
Бойля 45
газовые 44
Гей-Люссака 45
Гесса 107
Дальтона 52
действующих масс 172
Джоуля 256
равновесия 172
сохранения веса (массы) вещества 3
сохранения энергии 5
Законы
тепловые 66
термодинамики 66, 158
Фарадея 246
химического равновесия 172

электротермии 256
электрохимии 246
энергетические 66
Идеальный газ 44
уравнение состояния 48
Изобара
азот — кислород, диаграммы 12—15
Изобарический процесс 78
Изобарный потенциал 160
Изотерма 160
Изотермический процесс, работа 68
Изохора 160
Изохорический процесс 80
Изохорный потенциал 160
Интегральная теплота растворения 125
Испарения теплоты (табл.) 424
Калория 21
Карбид кальция производство, расчеты 381
Катализ 230
Кинетика химических реакций 216
Кипения температура (табл.) 424
Кислотные смеси, составление 34
36
Коксование 307
материальный баланс 307
тепловой баланс 312
Конверсия окиси углерода, расчеты 268
номограмма 269
Константа
диссоциации 51
термической 180
равновесия 175
зависимость от температуры 185
подсчет 185—195
реакций (табл.) 45, 5
энтропийный метод подсчета 193
условная химическая (табл.) 465
Контактный узел, расчет 333
Кристаллизация, материальный баланс 33—34
Кулон 22
Масса 9
Манометрическое давление 14
Материальный баланс
абсорбиров (олеумного и моногидратного) 333—338
газогенераторного процесса 275
коксовых печей 307
колчеданной обжиговой печи 327
332
контактного узла (сернокислотного) 333
кристаллизации 33

ректификационной колонны 348
 сушильной башни (сернохлорной) 333
 Менделеева формула подсчета тепло-
 творной способности 127
 Менделеева — Клапейрона уравнение 48
 Механизм реакции 216
 Механический эквивалент тепла 21
 Микрон 9
 Молекулярный объем 9
 Мономолекулярные реакции 217
 Мощность 19
 электрическая 23
 Напряжение 23
 Необратимый процесс 159
 Нерпста уравнение 249
 «Нулевое» состояние системы 104
 Обжиг серного колчедана 327
 номограмма, рис. 21. 326
 расчеты 327—332
 Объем
 единицы измерения 9
 молекулярный 9
 удельный 9
 Объемная скорость 18
 Парообразование, теплота 121
 Плавления температуры (табл.) 414
 теплота (табл.) 414
 Плотность 9
 смесей 10
 тока 23
 Площадь единицы измерения 9
 Политропа 70
 Политропический процесс 70
 номограмма 3
 Полупериод распада 221
 Поправки
 к уравнению Менделеева — Кла-
 пейрона 50
 температурные для теплоты испаре-
 ния 123
 Порядок реакции 219
 Потенциал 249
 диффузионный 251
 изобарный 160
 изохорный 160
 разложения электролита 253
 термодинамический 160
 Потенциал 249
 электрический 23
 электрода 249
 Производительность катализатора 231
 Производственные процессы, расчеты 263

Процент превращения (конверсии) 174
 Прямой правило 36
 Работа 19
 единицы измерения процесса 19
 адиабатического 70
 изобарического 78
 изотермического 68
 изохорического 80
 политропического 70
 электролиза 251
 тепловой эквивалент 21
 тока 251
 Равновесие
 законы
 константа см. Константа равнове-
 сия
 Разделение воздуха ректификацией,
 расчет 348
 Размерность 8
 теплосодержания 100
 Распада полупериод 221
 Растворения теплота (табл.) 447
 Растворимость газов (табл.) 466
 Расширение и сжатие газов, расчеты 129—133
 Реальные газы 54
 уравнение состояния 54
 Ректификация, расчеты 348
 Свободная энергия, изменение
 в процессе электролиза 251
 зависимость от температуры (табл.) 418
 подсчет 170
 химических соединений (табл.) 448
 Серной кислоты производство, рас-
 четы 324
 Сжатие и расширение газов, расчеты 129
 Сжигание
 коксового газа 265
 угля 142
 Сила, единицы измерения 11
 Синтез аммиака, расчеты 347
 Системы мер 7
 Скорость
 диффузии 233
 единицы измерения 7
 объемная 18
 окисления окиси азота, номограм-
 ма 11
 реакции 172
 Состав
 газовых смесей 52
 технических продуктов, расчеты 27

Сохранения веса (массы) вещества закон 3
Сохранения энергии закон 5
Сплавы, теплоемкость (табл.) 422
Стандартные условия 22
Статическое давление 14
Стехиометрические расчеты 30
Температура
горения 127
единицы измерения 7
кипения (табл.) 424
плавления твердых тел (табл.) 414
Температурный коэффициент теплового эффекта 185
Тепловая функция см. Теплосодержание
Тепловой баланс
газогенераторного процесса 232
коксовых печей 312
колчеданной обжиговой печи 326
контактного узла (сернокислотного) 333
ректификационной колонны 348
электролизера 384
Тепловой эквивалент работы 21
электрического тока 256
Тепловой эффект реакции см. Теплота реакции
Тепловые диаграммы 103
Тепловые законы 66
Теплоемкость 87
газов (табл.) 408—413
жидкостей (табл.) 424
зависимость от температуры и давления (табл.) 408—410
органических соединений (табл.) 423
растворов 96
смесей 95
сплавов (табл.) 422
твердых тел (табл.) 417
Теплосодержание 100
Теплота
активации 224
единицы измерения 21
испарения (табл.) 424
образования (табл.) 427
парообразования 127
плавления (табл.) 414

растворения (табл.) 447
реакции (табл.) 455
зависимость от температуры 455
подсчет 107
химических и физических превращений 107
Теплотворная способность топлива 127
Термодинамики законы 66, 158
Термодинамические функции (табл.) 448
Термодинамический потенциал 160
Тримолекулярные реакции 217
Удельный объем 9
Упругость диссоциации 180
Уравнение
материального баланса
Фарадея
законы 246
число 247
Число
Авогадро 48
Фарадея 247
Эквивалент
работы тепловой 21
тепла механический 21
Электрический потенциал 23
Электричество, единицы измерения 22
Электродвижущая сила 249
поляризации 252
Электролиз
расчеты 257, 384
Электротермия, законы 256
Электрохимические производства, расчеты 379
Электрохимия, законы 246
Энергетические законы 66
Энергия
активации 224
внутренняя 66
свободная см. Свободная энергия
изменения связей 167
Энтальпия см. Теплосодержание 100
Энтропийные диаграммы 103
Энтропийный метод подсчета константы равновесия 193
Энтропия 159

ЛИТЕРАТУРА

- Аносов В. А., Погодин С. А., Основные начала физико-химического анализа, Издательство АН СССР, 1947.
- Атрощенко В. И. и др. Технология азотной кислоты, Госхимиздат, 1949.
- Аветисян Х. К., Основы металлургии, Металлургиздат, 1947.
- Беньковский С. В., Отвагин П. П., Расчеты и справочные таблицы по производству серной кислоты камерным и башенным способами, ОНТИ, 1933.
- Боресков Г. К., Катализ в производстве серной кислоты, Госхимиздат, 1954.
- Бурдун Г. Д., Единицы физических величин, Стандартгиз, 1960.
- Брайнес Я. М., Процессы и аппараты химических производств, Госхимиздат.
- Бесков С. Д. и др., Общая химическая технология, Учпедгиз, 1959.
- Бриль И. М., Зак А. С., Курс расчета аппаратуры коксохимических заводов, ГНТИ Украины, 1935.
- Брицке Э. В., Капустинский А. Ф. и др., Термические константы неорганических веществ, Издательство АН СССР, 1949.
- Бесков С. Д. и др., Расчет кислотных смесей, ОНТИ, 1938.
- Введенский А. А., Термодинамические расчеты процессов топливной промышленности, Гостехиздат, 1949.
- Веннер Р., Термохимические расчеты, Изд. И. Л., 1950.
- Вольфович С. М. и др., Общая химическая технология, Госхимиздат, т. I, 1953, т. II, 1959.
- Вольский А. Н., Основы теории металлургических плавов, Металлургиздат, 1943.
- Викторов М. М., Графические расчеты в технологии солей, Госхимиздат, 1948.
- Виноградов Г. В., Красильщиков А. И., Атлас номограмм по физической химии, Гостехтеоретиздат, 1940.

- Гельгерин Н. С., Выпарные аппараты, Госхимиздат, 1947.
- Гинзбург Д. Б., Газогенераторы и газовое хозяйство в стекольной и керамической промышленности, Промметстройиздат, 1948.
- Гинзбург Д. Б., Газификация топлива и газогенераторные установки, 2-е изд., Гизлегпром, 1938.
- Герш С. Я., Глубокое охлаждение, изд. «Советская наука», 1947.
- Герш С. Я., Эффективные циклы глубокого охлаждения и новые принципы разделения воздуха, Машгиз, 1946.
- Дешалит Г. И., Процессы горения и теплопередачи в топочной системе коксовых печей, Metallurgizdat, 1948.
- Домашнев А. Д., Конструирование и расчет химических аппаратов, Машгиз, 1961.
- Егоров А. П., Шерешевский А. И., Шманенков И. В., Общая химическая технология неорганических веществ, Госхимиздат, 1953.
- Каралетянц М. Х., Химическая термодинамика, Госхимиздат, 1949.
- Каблуков И. А., Термохимия, ОНТИ, 1934.
- Кириллин В. А. и Шейнцлин А. Е., Сборник задач по технической термодинамике, Госэнергоиздат, 1949.
- Капторович З. Б., Основы расчета химических машин и аппаратов, Машгиз, 1960.
- Касаткин А. Г., Основные процессы и аппараты химической технологии, 3-е изд., Госхимиздат, 1955.
- Капустинский А. Ф., Термодинамика химических реакций и ее применение в неорганической технологии, ОНТИ, 1936.
- Конторович Б. В., Основы теории горения и газификации топлива, Гостопиздат, 1958.
- Кирипчев М. В., Михеев М. А., Эйгенсон Л. С., Теплопередача, Госэнергоиздат, 1940.
- Кутателадзе С. С., Теплопередача при изменении агрегатного состояния, Машгиз, 1939.
- Каржавин В. А., Расчеты по технологии связанного азота, ОНТИ, 1935.
- Костылев В. А., Тепловые расчеты газогенераторов металлургических печей, 5-е изд., Metallurgizdat, 1933.
- Кузнецов Л. А., Производство карбида кальция, Госхимиздат, 1950.
- Линчевский В. П., Нагревательные печи, Metallurgizdat, 1948.
- Лурье Ю. Ю., Расчетные и справочные таблицы для химиков, Госхимиздат, 1947.
- Малин К. М. и др., Технология серной кислоты и серы, Госхимиздат, 1941.
- Михайленко А. Я., Топливо и заводские печи, Metallurgizdat, 1949.
- Нагорский Д. В., Общая методика расчета печей, Издательство АН СССР, 1941.
- Нагорский Д. В. Расчет коксовых печей, Издательство АН СССР, 1941.
- Плановский А. Н. и др., Процессы и аппараты химической технологии, Госхимиздат, 1955.
- Плетенев С. А., Складенко С. И., Сборник примеров и задач по физической химии, Госхимиздат, 1936.
- Павлов К. Ф., Симонов В. А., Атлас диаграмм и номограмм для расчетов химической аппаратуры, Оборонгиз, 1940.
- Павлов К. Ф., Романков П. Г., Малков М. П., Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии, Госхимиздат, 1947.
- Рыбкин Ф. Ф., Расчеты процессов и аппаратов лесохимических производств, Гослестехиздат, 1940.
- Рабинович Г. Г., Расчет нефтеперегонной аппаратуры, ГНТИ, 1941.
- Рабинович О. М., Сборник задач по технической термодинамике, Госэнергоиздат, 1949.

- Рutowский Б. И., Дипломное проектирование, 2-е изд., 1940.
- Справочник химика-азотчика, Госхимиздат, 1944.
- Сыромятников С. П., Тепловой расчет котельных топок по физическим параметрам, Трансжелдориздат, 1947.
- Смирнов В. А., Технология гидролизного производства, Пищепромиздат, 1948.
- Физико-химические свойства индивидуальных углеводов, Гостоптехиздат, вып. 1, 1945 и вып. 2, 1947.
- Ханин И. М., Юшин В. В., Материальный и тепловой расчет баланса коксовых печей, Metallurgizdat, 1948.
- Хомяков В. Г., Машевец В. П., Кузьмин Л. М., Технология электрохимических производств, Госхимиздат, 1948.
- Хоуген О., Ватсон К., Физико-химические расчеты в технике, Госхимиздат, 1941 (перевод с англ.).
- Циборовский Я., Процессы химической технологии, Госхимиздат, 1958 (перевод с польского).
- Цыдзик В. Е. и др., Холодильные машины и аппараты, Машгиз, 1946.
- Чесноков Ф. А., Процессы и аппараты лесохимических производств, Гослестехиздат, 1940.
- Чернобасев Д. А., Топливо, его горение и общая методика расчета заводских печей, 3-е изд., ГНТИ Украины, 1935.
- Чернышев А. Б., Избранные трубы, изд. АН СССР, 1956.
- Шарков В. И., Гидролизное производство, Пищепромиздат, 1948.
-

ПРИЛОЖЕНИЕ

**Атомные веса некоторых элементов
(1949 г.)**

Таблица 1

Порядко- вый но- мер	Название элемента	Символ	Атомный вес	Порядко- вый но- мер	Название элемента	Символ	Атомный вес
7	Азот . . .	N	14,008	42	Молибден . .	Mo	95,95
13	Алюминий . .	Al	26,97	33	Мышьяк . . .	As	74,91
18	Аргон	Ar	39,944	11	Натрий . . .	Na	22,997
56	Барий	Ba	137,36	10	Неон	Ne	20,183
4	Бериллий . .	Be	9,013	28	Никель . . .	Ni	58,69
5	Бор	B	10,82	50	Олово	Sn	118,70
35	Бром	Br	79,916	76	Осмий	Os	190,2
23	Ванадий . . .	V	50,95	78	Платина . . .	Pt	195,23
83	Висмут	Bi	209,0	88	Радий	Ra	226,05
1	Водород . . .	H	1,008	80	Ртуть	Hg	200,61
74	Вольфрам . . .	W	183,92	82	Свинец	Pb	207,21
2	Гелий	He	4,003	34	Селен	Se	78,96
26	Железо	Fe	55,85	16	Сера	S	32,066
79	Золото	Au	197,2	47	Серебро	Ag	107,880
53	Йод	I	126,92	38	Стронций . . .	Sr	87,63
48	Кадмий	Cd	112,41	51	Сурьма	Sb	121,76
19	Калий	K	39,096	81	Таллий	Tl	204,39
20	Кальций	Ca	40,08	52	Теллур	Te	127,61
8	Кислород . . .	O	16,000	22	Титан	Ti	47,90
27	Кобальт	Co	58,94	6	Углерод	C	12,010
14	Кремний	Si	28,06	92	Уран	U	238,07
36	Криптон	Kr	83,7	15	Фосфор	P	30,98
54	Ксенон	Xe	131,3	9	Фтор	F	19,00
3	Литий	Li	6,940	17	Хлор	Cl	35,457
12	Магний	Mg	24,32	24	Хром	Cr	52,01
25	Магнец	Mn	54,93	30	Цинк	Zn	65,38
29	Медь	Cu	63,54				

Механические единицы измерения в различных системах

Название величины	Выражение единицы в системе			Формула размерности в системе	
	СГС сантиметр-грамм-секунда	МКС метр-килограмм-секунда	МКГСС метр-килограмм-сила-секунда	СГС, н МКС	МКГСС
Длина	1 см	1 м	1 м	L	L
Масса	1 г	1 кг	$1 \text{ кг} = \frac{1 \text{ кг} \cdot \text{сек}^2}{9,80665 \text{ м}}$	M	M
Время	1 сек	1 сек	1 сек	T	T
Скорость	1 см/сек	1 м/сек	1 м/сек	LT ⁻¹	LT ⁻¹
Ускорение	1 см/сек ²	1 м/сек ²	1 м/сек ²	LT ⁻²	LT ⁻²
Сила	1 дина (дин) = 1 г·см/сек ²	1 ньютон (н) = 1 кг·м/сек ²	1 кг (кгс)	LMT ⁻²	F
Работа и энергия	1 эрг (э) = 1 дина/1 см	1 джоуль (дж) = 1 н/1 м	1 кгс·м (кгм)	L ² MT ⁻²	LF
Мощность	1 э/сек = 1 эрг/1 сек	1 ватт (вт) = 1 дж/1 сек	1 кгс·м/1 сек	L ² MT ⁻³	LF ⁻¹
Давление	1 дин/1 см ²	1 н/1 м ²	1 кгс/1 м ²	L ⁻¹ MT ⁻²	L ⁻² F

Переводные коэффициенты количества энергии в различных единицах измерения

Единица измерения	Стандартная единица		Механические единицы		Тепловые единицы		Электрические единицы	
	эрг	дж	кг·м (кгс·м)	л. с·с	кал	ккал	джоуль (вт·сек)	(квт·ч)
1 эрг (э)	1		$9,87 \cdot 10^{-10}$	$1,02 \cdot 10^{-8}$	$3,78 \cdot 10^{-14}$	$2,39 \cdot 10^{-11}$	10^{-7}	$2,78 \cdot 10^{-14}$
1 литр-атмосфера (л·атм)	$1,013 \cdot 10^9$		1	$10,333$	$3,83 \cdot 10^{-5}$	$24,2$	$2,4205 \cdot 10^{-2}$	$2,82 \cdot 10^{-5}$
1 килограмметр (кг·м или кгс·м)	$9,81 \cdot 10^{-7}$		0,0668	1	$3,7 \cdot 10^{-6}$	$2,344 \cdot 10^{-3}$	9,81	$2,72 \cdot 10^{-6}$
1 лошадиная сила-час (л. с·ч)	$2,65 \cdot 10^{13}$		$2,61 \cdot 10^4$	$2,7 \cdot 10^5$	1	$6,32 \cdot 10^5$	$2,65 \cdot 10^6$	0,736
1 малая калория (кал)	$4,182 \cdot 10^7$		0,0413	0,427	$1,78 \cdot 10^{-6}$	1	10^{-3}	$1,162 \cdot 10^{-3}$
1 большая калория (ккал)	$4,19 \cdot 10^{10}$		41,3	427	$1,58 \cdot 10^{-3}$	1000	4182	$1,17 \cdot 10^{-3}$
1 джоуль = 1 вт·сек (джоуль-сек)	10^7		$9,87 \cdot 10^{-2}$	0,102	$3,78 \cdot 10^{-7}$	$0,239$	$2,39 \cdot 10^{-4}$	$2,78 \cdot 10^{-7}$
1 киловатт-час (квт·ч, kWh)	$36 \cdot 10^{12}$		$3,56 \cdot 10^4$	$3,67 \cdot 10^5$	1,36	$8,6 \cdot 10^5$	860	1
Газовая постоянная R для 1 моля вещества	$83,14 \cdot 10^6$		0,0821	0,8481	$3,14 \cdot 10^{-6}$	1,985	$1,985 \cdot 10^{-3}$	$3,308 \cdot 10^{-6}$

Таблица 4

Давление насыщенного водяного пара в мм рт. ст. при различных температурах

Температура °C	мм рт. ст.	Температура °C	мм рт. ст.	Температура °C	мм рт. ст.
—100	0,01	10	9,2	30	31,8
—50	0,04	11	9,8	31	33,5
—40	0,12	12	10,5	32	35,3
—30	0,3	13	11,2	33	37,4
—20	0,9	14	12,0	34	39,5
—10	1,9	15	12,8	36	44,2
—9	2,1	16	13,6	38	49,3
—8	2,3	17	14,5	40	54,9
—7	2,5	18	15,5	42	61,0
—6	2,7	19	16,5	44	67,8
—5	3,0	20	17,5	46	75,1
—4	3,3	21	18,6	48	83,2
—3	3,6	22	19,8	50	92,0
—2	3,9	23	21,1	60	149,0
—1	4,2	24	22,4	70	233,1
0	4,6	25	23,8	80	354,6
2	5,3	26	25,3	90	525,4
4	6,1	27	26,8	100	760,0
6	7,0	28	28,4		
8	8,0	29	30,1		

Некоторые константы наиболее употребительных газов

Таблица 5

Газ	Химическая формула	Молекулярный вес	Плотность (вес. 1 л в н. у. при 0° С и 760 мм. рт. ст.)	Молекулярный объем см ³ /моль	Константы уравнения Ван-дер-Ваальса		Температура плавления при $P = 1$ атм., t при $P = 1$ атм.	Удельная теплота испарения, ккал/кг	Удельная теплота плавления, ккал/кг	Удельный вес жидкого газа	$\frac{C_p}{C_v} = x$ при норм. малых условиях
					a атм. ² /моль ²	b л/моль					
Азот	N ₂	28,02	1,25156	22,402	1,345	0,0385	-210,5	47,7	6,1	0,811	1,404
Азотноватый ангидрид	N ₂ O ₄	92,02	1,126	22,370	—	—	—10,0	93	32,2	1,49	—
Аммиак	NH ₃	17,03	0,7708	22,094	4,17	0,0373	—77,7	33,35	83,7	0,658	1,31
Аргон	Ar	39,94	1,7809	22,4	1,35	0,0375	-189,4	185,7	6,71	1,404	1,67
Ацетилен	C ₂ H ₂	26,02	1,1791	22,14	4,37	0,0512	-81,5	83,6	—	0,52	1,26
Воздух	—	28,96	1,293	22,4	1,33	0,0366	-213	192	5,5	0,86	1,40
Водород	H ₂	2,01	0,08987	22,429	0,245	0,0219	-259,4	252,7	14	0,070	1,41
Водяные пары	H ₂ O	18,02	1,100	22,12	5,47	0,0376	0,0	100	79,65	1,0	1,324
Гелий	He	4,00	0,178	22,4	0,0341	0,0237	-272,2	268,8	—	0,122	1,67
Двуокись азота	NO ₂	46,01	2,055	22,37	6,36	0,0532	—10,0	21,2*	(см. N ₂ O ₄)	1,49	—
Закись азота	N ₂ O	44,02	1,9778	22,26	3,61	0,0416	-102,4	88,7	—	1,226	1,30
Кислород	O ₂	32,00	1,42892	22,394	1,36	0,0318	-218,8	182,97	3,3	1,142	1,401
Метан	CH ₄	16,03	0,7168	22,368	2,25	0,0428	-184	161,4	14,5	0,162	1,31
Окись азота	NO	30,01	1,3402	22,391	1,42	0,0296	-163,7	151,8	18,4	1,27	1,400
Окись углерода	CO	28,0	1,2504	22,397	1,46	0,0394	-207	192	8,0	0,80	1,404
Сернистый газ	SO ₂	64,07	2,9266	21,89	6,69	0,0565	-72,7	10,0	94,9	1,46	1,29
Сероводород	H ₂ S	34,09	1,5392	22,16	5,36	0,0520	-83	60,2	—	0,96	1,32
Углекислый газ	CO ₂	44,00	1,9769	22,26	3,60	0,0427	-56,4	81,0	45,3	1,19	1,304
Хлор	Cl ₂	70,92	3,214	22,366	6,50	0,0562	-100,5	149	45,5	1,07	1,355
Хлористый водород	HCl	36,47	1,6392	22,29	3,65	0,0408	-114	85	13,8	1,185	1,41
Этан	C ₂ H ₆	30,05	1,3565	11,16	—	—	-183,6	88,7	—	0,546	1,22
Этилен	C ₂ H ₄	28,03	1,2606	22,4	4,48	0,0572	-169,4	105	—	0,41	1,255

* Для равновесного состояния 2NO₂ ⇌ N₂O₄.

Таблица 6

Температурная зависимость истинной молекулярной теплоемкости газов и паров при $P = 1 \text{ атм}$

Наименование газа	Истинная молекулярная теплоемкость $\text{ккал/кг} \cdot \text{моль}$	Истинная объемная теплоемкость $\text{ккал/л} \cdot \text{г}^\circ$	Температурные границы $^\circ \text{C}$	Расхождение % от истинного или больше
He, Ne, Ar, Kr, Xe и пары металлов (Hg, Zn и т. д.) $\text{Cl}_2, \text{Br}_2, \text{J}_2$	4,96	—	—	—
H_2	$7,4 + 0,001 T$	—	0—2000	3
$\text{H}_2\text{O}, \text{H}_2\text{S}$	$6,88 + 0,000066 T \pm 0,279 \cdot 10^{-6} T^2$	$0,3032 \pm 0,892 \cdot 10^{-5} T \pm 0,1785 \cdot 10^{-7} T^2$	0—1700	1,5
$\text{O}_2, \text{N}_2, \text{NO}, \text{CO},$ $\text{HCl}, \text{воздух}$	$6,5 \pm 0,0009 T$ (0—2700° C)	$0,2859 \pm 5,35 \cdot 10^{-5} T$ (2000—3000° C)	—	3
O_2	$6,89 \pm 0,003283 T - 0,343 \cdot 10^{-6} T^2$	$0,3704 \pm 1,109 \cdot 10^{-5} T \pm 0,6093 \cdot 10^{-7} T^2$	0—2000	1,5
N_2	$8,15 \pm 0,0005 T$	—	0—2000	3
NO	$6,76 \pm 0,000606 T + 0,13 \cdot 10^{-6} T^2$	$0,316 \pm 1,78 \cdot 10^{-5} T \pm 0,142 \cdot 10^{-7} T^2$	0—2000	1,5
CO	$6,50 \pm 0,001 T$ (0—2700° C)	$0,2951 \pm 5,35 \cdot 10^{-5} T$ (2000—3000° C)	—	3
Более точно	$6,26 \pm 0,002746 T - 0,77 \cdot 10^{-6} T^2$	—	0—1700	—
CO_2, SO_2	$6,30 \pm 0,001819 T - 0,345 \cdot 10^{-6} T^2$	—	0—1700	—
Ni_{13}	$6,25 \pm 0,002091 T - 0,459 \cdot 10^{-6} T^2$	—	0—1700	—
	$6,21 \pm 0,002436 T - 0,612 \cdot 10^{-6} T^2$	—	0—1200	—
	$7,70 \pm 0,0053 T - 0,83 \cdot 10^{-6} T^2$ (0—2200° C)	$0,46773 \pm 1,107 \cdot 10^{-4} T - 0,558 \cdot 10^{-7} T^2$ (500—3000° C)	—	2
	$8,71 \pm 0,0066 T - 2,2 \cdot 10^{-6} T^2$ (от —75 до +20° C)	$0,39143 \pm 4,39 \cdot 10^{-4} T - 3,57 \cdot 10^{-7} T^2$ (0—500° C)	—	2
	$5,92 \pm 0,008963 T - 1,764 \cdot 10^{-6} T^2$	—	0—1700	1,0
	$8,04 \pm 0,00077 T + 0,51 \cdot 10^{-6} T^2$	—	0—1000	1,0

$\{$	NH_3	$8,62 \pm 0,002 T + 7,2 \cdot 10^{-6} T^2$	—	0—680	1,5
		$6,7 \pm 0,0063 T$	—	0—500	1,5
$\{$	NO_2	$7,0 \pm 0,0071 T - 0,86 \cdot 10^{-6} T^2$	—	—	—
		$3,38 \pm 0,017905 T - 4,188 \cdot 10^{-6} T^2$	—	0—1000	1,0
$\{$	CH_4	$7,5 \pm 0,005 T$	$0,3861 \pm 0,0008486 T$	От 100 и выше От — 100 до + 150 0—1200	3 1,0
		$5,9 \pm 0,0096 T$	—	—	—
		$1,375 \pm 41,852 \cdot 10^{-3} T -$ $- 13,827 \cdot 10^{-6} T^2$	—	—	—
	C_2H_6	$1,62 \pm 42,10 \cdot 10^{-3} T - 13,9 \cdot 10^{-6} T^2$	—	0—1200	0,5
	C_3H_8	$0,12 \pm 64,47 \cdot 10^{-3} T -$ $- 22,76 \cdot 10^{-6} T^2$	—	0—1200	0,5
		$2,08 \pm 31,10 \cdot 10^{-3} T -$ $- 10,66 \cdot 10^{-6} T^2$	—	0—1200	0,5
$\{$	C_2H_4	$6,66 \pm 0,016 T$	$0,447 \pm 0,0005465 T$	0—1200	5,0
	C_2H_2	$5,84 \pm 5,28 \cdot 10^{-3} T -$ $- 5,518 \cdot 10^{-6} T^2$	—	0—1200	0,5
	C_6H_6	$-5,04 \pm 95,63 \cdot 10^{-3} T - 40,6 \cdot 10^{-6} T^2$	—	0—1200	—
	Изопрен	$0,95 \pm 80,50 \cdot 10^{-3} T - 29,71 \cdot 10^{-6} T^2$	—	0—1200	—
	S_2	$8,58 \pm 0,0003 T$	—	0—1200	5
	SO_3	$4,50 \pm 0,0160 T$	—	—	—
	CH_3OH	$4,88 \pm 24,7 \cdot 10^{-3} T - 5,889 \cdot 10^{-6} T^2$	—	0—400	—
	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$2,16 \pm 49,7 \cdot 10^{-3} T - 15,53 \cdot 10^{-6} T^2$	—	0—400	—
	CH_3COH	$4,53 \pm 33,36 \cdot 10^{-3} T - 9,28 \cdot 10^{-6} T^2$	—	0—400	—

Таблица 7
Температурная зависимость истинной молекулярной теплоемкости для H_2 , CO и N_2 при различных давлениях

Давле- ние атм	Истинная молекулярная теплоемкость, ккал/кг-мо.г		
	H_2	CO	N_2
1	6,4595 $\pm$ 0,0007 T	6,615 $\pm$ 0,00106 T	6,785 $\pm$ 0,0034364 T $-$ 0,03 $\cdot$ 10 $^{-6}$ T ²
50	6,8397 $\pm$ 0,00043868 T $-$ 1,8 $\cdot$ 10 $^{-7}$ T ²	8,1117 $-$ 0,003085 T $\pm$ 3,21 $\cdot$ 10 $^{-6}$ T ²	8,6877 $-$ 0,0066902 T $\pm$ 7,46 $\cdot$ 10 $^{-6}$ T ²
100	6,9787 $\pm$ 0,000140 T $-$ 0,061 $\cdot$ 10 $^{-7}$ T ²	9,59854 $-$ 0,0073287 T $\pm$ 6,44 $\cdot$ 10 $^{-6}$ T ²	11,0248 $-$ 0,0147846 T $\pm$ 14,47 $\cdot$ 10 $^{-6}$ T ²
200	7,2850 $-$ 0,000552 T $\pm$ 3,71 $\cdot$ 10 $^{-7}$ T ²	11,38698 $-$ 0,012755 T $\pm$ 10,12 $\cdot$ 10 $^{-6}$ T ²	13,230 $-$ 0,021032 T $\pm$ 18,60 $\cdot$ 10 $^{-6}$ T ²
300	7,3124 $-$ 0,000596 T $\pm$ 3,31 $\cdot$ 10 $^{-7}$ T ²	11,48452 $-$ 0,0116437 T $\pm$ 9,20 $\cdot$ 10 $^{-6}$ T ²	13,7773 $-$ 0,0213755 T $\pm$ 17,63 $\cdot$ 10 $^{-6}$ T ²
400	7,4048 $-$ 0,000770 T $\pm$ 7,67 $\cdot$ 10 $^{-7}$ T ²	11,54525 $-$ 0,118123 T $\pm$ 9,56 $\cdot$ 10 $^{-6}$ T ²	13,3260 $-$ 0,018230 T $\pm$ 6,78 $\cdot$ 10 $^{-6}$ T ²
500	7,4593 $-$ 0,001106 T $\pm$ 8,47 $\cdot$ 10 $^{-7}$ T ²	11,29322 $-$ 0,0107815 T $\pm$ 8,75 $\cdot$ 10 $^{-6}$ T ²	13,6311 $-$ 0,020175 T $\pm$ 8,975 $\cdot$ 10 $^{-6}$ T ²
600	7,6610 $-$ 0,011547 $\pm$ 8,47 $\cdot$ 10 $^{-7}$ T ²	11,09243 $-$ 0,0100085 T $\pm$ 8,25 $\cdot$ 10 $^{-6}$ T ²	13,8487 $-$ 0,021670 T $\pm$ 9,830 $\cdot$ 10 $^{-6}$ T ²
700	7,5856 $-$ 0,00140 T $\pm$ 10,3 $\cdot$ 10 $^{-7}$ T ²	—	—
800	—	—	—
1000	7,5930 $-$ 0,001375 T $\pm$ 9,84 $\cdot$ 10 $^{-7}$ T ²	10,54080 $-$ 0,0081740 T $\pm$ 7,00 $\cdot$ 10 $^{-6}$ T ²	10,9173 $-$ 0,007814 T $\pm$ 2,20 $\cdot$ 10 $^{-6}$ T ²
		19,95552 $-$ 0,0059644 T	10,811 $-$ 0,007267 T $\pm$ 1,97 $\cdot$ 10 $^{-6}$ T ²

Таблица 8
Температурная зависимость средней молекулярной теплоемкости газов от 0° до t° С при $P = 1 \text{ атм}$

Наименование газа	Температурные границы $^\circ\text{C}$	Средняя молекулярная теплоемкость $\text{ккал/кг}\cdot\text{град}$	Приближенные формулы средней молекулярной теплоемкости $\text{ккал/кг}\cdot\text{град}$
$\text{Cl}_2, \text{Br}_2, \text{I}_2, \text{S}_8$	0—2200	—	$7,67 + 0,0005 t$
H_2	0—2090	$6,79 + 0,0001 t + 0,1332 \cdot 10^{-6} t^2$	—
$\text{O}_2, \text{N}_2, \text{NO}, \text{CO}, \text{HCl},$ воздух	0—1700	$6,919 + 0,000109 t + 0,093 \cdot 10^{-6} t^2$	$6,685 + 0,00045 t$
O_2	0—2000	$7,08 + 0,000198 t + 0,1065 \cdot 10^{-6} t^2$	$6,685 + 0,00045 t$
N_2	0—1700	$6,953 + 0,001163 t - 0,257 \cdot 10^{-6} t^2$	—
CO	0—1700	$6,771 + 0,000815 t - 0,115 \cdot 10^{-6} t^2$	—
NO	0—1700	$6,787 + 0,000920 t - 0,153 \cdot 10^{-6} t^2$	—
$\text{H}_2\text{O}, \text{H}_2\text{S}$	0—1200	$6,87 + 0,001051 t - 0,204 \cdot 10^{-6} t^2$	—
CO_2, SO_2	0—2000	$8,3 + 0,000124 t + 0,455 \cdot 10^{-6} t^2$	—
	0—1700	$7,76 + 0,001548 t - 0,114 \cdot 10^{-6} t^2$	$8,05 + 0,0005 t$
	0—590	$8,76 + 0,00492 t - 2,665 \cdot 10^{-6} t^2$	—
	500—3000	$10,49 + 0,001238 t - 0,00416 \cdot 10^{-6} t^2 - 2,64 \cdot 10^{-9} t^3$	$8,785 + 0,0033 t$
Более точно	0—1700	$8,996 + 0,003590 t - 0,825 \cdot 10^{-6} t^2$	—
	0—1700	$9,827 + 0,002938 t - 0,701 \cdot 10^{-6} t^2$	—
CH_4	0—1700	$7,957 + 0,007809 t - 1,1396 \cdot 10^{-6} t^2$	$8,52 + 0,0046 t$
NH_3	0—1000	$8,544 + 0,00410 t - 0,588 \cdot 10^{-6} t^2$	$8,42 + 0,00315 t$
C_2H_2	0—1700	$10,950 + 0,004528 t - 0,881 \cdot 10^{-6} t^2$	—
C_2H_4	0—1200	—	$11,03 + 0,0008 t$
Нефтяные пары	—	$(4,0 - \rho) 0,000248 t + 0,193 *$	—

* ρ — плотность нефтяных паров при 15°C , которая на практике обычно равна то 0,5 до 0,75

Таблица 9

Температурная зависимость средней молекулярной теплоемкости газов
от 0° до t° С при постоянном объеме

Наименование газа	Средняя молекулярная теплоемкость ккал/кг-мол
Одноатомные газы (He, Ar, пары металлов и т. п.)	4,98
Двухатомные » (N_2 , O_2 , H_2 , CO, NO) . . .	$4,80 + 0,00045t$
CO_2 , SO_2	$9,00 + 0,00058t$
H_2O , H_2S	$4,00 + 0,00215t$
Все четырехатомные газы (NH_3 и др.)	$10,00 + 0,00045t$
» пятиатомные » (CH_4 и др.)	$12,00 + 0,00045t$

Таблица 10

Средняя молекулярная теплоемкость газов от 0° до t° С при $P = 1 \text{ атм}$

Темпе- ратура $^\circ\text{C}$	Значения средней молекулярной теплоемкости ккал/кг-мол												
	H_2	O_2	N_2	CO	CO_2	CH_4	H_2O , H_2S	NH_3	NO	C_2H_4	SO_2	C_2H_2	Воздух
0	6,90	6,98	6,76	6,78	9,00	7,95	7,75	8,28	6,80	9,4	9,81	11,01	6,82
100	6,92	7,07	6,85	6,88	9,35	8,73	7,91	8,64	6,92	10,5	10,11	11,41	6,90
200	6,94	7,17	6,93	6,97	9,68	9,47	8,07	9,01	7,03	11,6	10,39	11,82	6,99
300	6,96	7,28	7,01	7,05	10,00	10,18	8,22	9,39	7,13	12,7	10,65	12,23	7,07
400	6,98	7,38	7,08	7,13	10,30	10,86	8,38	9,74	7,22	13,8	10,89	12,62	7,15
500	7,00	7,47	7,15	7,21	10,58	11,51	8,51	10,09	7,30	14,9	11,12	12,99	7,22
600	7,02	7,56	7,22	7,28	10,85	12,14	8,65	10,44	7,39	16,0	11,34	13,35	7,30
700	7,04	7,64	7,29	7,35	11,10	12,74	8,79	10,75	7,46	17,1	11,54	13,69	7,37
800	7,06	7,72	7,35	7,42	11,34	13,31	8,93	11,06	7,54	18,2	11,73	14,01	7,44
900	7,09	7,80	7,41	7,49	11,56	13,85	9,06	11,36	7,61	19,3	11,90	14,31	7,50
1000	7,12	7,86	7,47	7,55	11,76	14,37	9,19	11,65	7,68	20,4	12,06	14,60	7,56
1100	7,15	7,92	7,52	7,61	11,95	14,86	9,33	—	7,74	21,5	12,13	14,87	7,61
1200	7,18	7,98	7,58	7,67	12,12	15,32	9,45	—	7,79	22,6	12,23	15,12	7,67
1300	7,22	8,05	7,64	7,72	12,27	15,75	9,58	—	—	—	12,33	15,35	7,73
1400	7,25	8,12	7,69	7,78	12,41	16,15	9,70	—	—	—	12,41	15,56	7,78
1500	7,29	8,18	7,74	7,84	12,54	16,53	9,83	—	—	—	12,48	15,76	7,84

Температура °C	Значение средней молекулярной теплоемкости ккал/кг-мол												
	H ₂	O ₂	N ₂	CO	CO ₂	CH ₄	H ₂ O, H ₂ S	NH ₃	NO	C ₂ H ₄	SO ₂	C ₂ H ₂	Воздух
1600	7,34	8,23	7,80	7,89	12,65	—	9,96	—	—	—	12,55	—	7,88
1700	7,39	8,28	7,85	7,94	12,75	—	10,09	—	—	—	12,61	—	7,92
1800	7,44	8,33	7,90	7,98	12,84	—	10,20	—	—	—	12,67	—	7,96
1900	7,49	8,38	7,94	8,02	12,92	—	10,30	—	—	—	12,71	—	7,99
2000	7,53	8,42	7,98	8,05	12,99	—	10,41	—	—	—	12,77	—	8,03
2100	7,57	8,45	8,01	8,09	13,06	—	10,52	—	—	—	12,81	—	8,06
2200	7,62	8,48	8,05	8,12	13,13	—	10,61	—	—	—	12,85	—	8,09
2300	7,66	8,52	8,08	8,15	13,19	—	10,71	—	—	—	12,89	—	8,12
2400	7,70	8,56	8,11	8,18	13,24	—	10,79	—	—	—	12,93	—	8,15
2500	7,74	8,59	8,14	8,21	13,30	—	10,87	—	—	—	12,96	—	8,18
3000	7,92	8,76	8,26	8,32	13,52	—	11,23	—	—	—	13,10	—	8,29

Таблица 11

Средняя молекулярная теплоемкость газов от 0° до t° C
при постоянном объеме

Температура °C	Значения средней молекулярной теплоемкости ккал/кг-мол				
	двухатомные газы (N ₂ , O ₂ , H ₂ , CO, NO)	CO ₂	H ₂ O	четырёхатом- ные газы (NH ₃ и др.)	пятиатомные газы (CH ₄ и др.)
1200	5,3	9,65	7,15	10,55	12,5
1400	5,4	9,9	7,4	10,6	12,6
1600	5,5	10,05	7,65	10,7	12,7
1800	5,6	10,2	8,0	10,8	12,8
2000	5,65	10,3	8,3	10,9	12,9
2200	5,75	10,45	8,75	11,0	13,0
2400	5,85	10,55	9,15	11,1	13,1
2600	5,95	10,7	9,65	11,2	13,2
2800	6,0	10,8	10,1	11,3	13,3
3000	6,1	10,95	10,5	11,4	13,4
3200	6,2	11,1	10,9	—	—
3400	6,3	11,2	11,3	—	—
3600	6,4	11,3	11,7	—	—
3800	6,5	11,43	12,1	—	—
4000	6,6	11,45	12,5	—	—
5000	7,1	11,8	14,3	—	—

Таблица 12

**Температурная зависимость истинной удельной теплоемкости
и теплота плавления твердых тел**

Вещество	Температура плавления °C	Температурные границы °C	Истинная удельная теплоемкость ккал/кг	Теплота плавления ккал/кг
Al	658,9	—254,0 —231,2 —136,0 —38,0 0—658 658—1000	0,0024 0,0220 0,1465 0,1963 $0,212 \pm 0,0001 t$ $0,2434$ (жидкий Al)	— 86,12
Ca	850	—251,8 —211,1 —110,0 0—809 809—1000	0,0127 0,0799 0,146 $0,1724$ (приблизительно) $0,267$ (жидкий Ca)	78,5
Sn	232	—	См. табл. 13	13,5
Cr	1615	0—1520 1520 и выше	$0,1113 + 0,000024 t + 0,32 \cdot 10^{-7} t^2$ $\sim 0,123$ (жидкий Cr)	70,05
Cu	1083	—258 —249,5 —223,1 —184 —39 0—1083 1083—1500	0,0007 0,0138 0,0226 0,0541 0,0879 $0,091 + 0,000027 t + 0,9 \cdot 10^{-9} t^2$ $0,122$ (жидкая Cu)	— — — — — 49,95 —
Mg	651	—232,9 —179,3 0—644 644—800	0,0347 0,1874 $0,242 + 0,000105 t$ $0,248$ (жидкий Mg)	— — 45,5 —

Продолжение табл. 12

Вещество	Температура плавления °С	Температурные границы °С	Истинная удельная теплоемкость ккал/кг	Теплота плавления ккал/кг
Mn	1260	0—835 835—1044 1044—1221 1221 и выше	0,10455+0,000134 t 0,1646 (приближенно) 0,1905 (то же) 0,1975 (жидкий Mn)	— — 62,8 —
Si	1420	129 232	0,1964 0,2029	132,5 —
Fe	1527	—241 —231 —206,1 —163 0—721 721—780 780—906 906—1401 1401—1528 1528 и выше	0,0027 0,0058 0,0216 0,0621 0,108+0,00005 t+0,125·10 ⁻⁶ t ² —3,05+0,0045 t (α-феррит) 0,185 (переход в β-феррит) 0,152 (переход в γ-феррит) 0,179 (переход в δ-феррит) 0,1942 (жидкое железо)	— — — — — — — — 5 6,0 —
Углерод (C) (среднее для всех видов, кроме алмаза)	3500 (возг.)	—244,4 —229,0 —190,6 —59,3 0—1300 1300 и выше	0,0050 0,0083 0,0240 0,1138 0,19025+0,00044125 t+0,15·10 ⁻⁶ t ² 0,408+0,00005567 t	— — — — — —
Графит (C)	— —	— 0—900	1,1+0,0048 T—1,2·10 ⁻⁶ T ² —0,1675+0,01124 T—0,5325·10 ⁻⁶ T ²	— —
Ni	1452	0—353 353—1450 1450 и выше	0,1055+0,0000624 t+0,568·10 ⁻⁷ t ² (α-никель) 0,13088 (переход в β-никель) 0,1775 (жидкий Ni)	— — 70,04 —

Продолжение табл. 12

Вещество	Температура плавления °С	Температурные границы °С	Истинная удельная теплоемкость ккал/кг	Теплота плавления ккал/кг
$S_{\text{ромб.}}$	113	0—94,5	$0,16885 + 1,47 \cdot 10^{-4} t$	9,4
$S_{\text{монокл.}}$	119	94,5—113	$0,17455 + 2,25 \cdot 10^{-4} t$	
Hg	—38,9	—39 до 357 357 и выше	$0,03537 - 0,69 \cdot 10^{-6} t$ (жидкая Hg) 0,025 (пары ртути)	2,77 —
Pb	327	—257,1 —249,6 —218,6 —327 327 и выше	0,0090 0,0153 0,0257 $0,0297 + 1,358 \cdot 10^{-5} t$ 0,034 (жидкий Pb)	— 6,30 —
Zn	419	—240 —188 0—420 420—900	0,0191 0,0649 $0,0907 + 4,44 \cdot 10^{-5} t$ 0,1107 (жидкий Zn)	26,67 —
P	45	—	См. табл. 13	5,13
H ₂ O (лед)	0	—	См. рис. 8, стр. 118	79,65
Al ₂ O ₃	2050	0—500 500—1000	$0,18735 + 0,0002854 t - 0,213 \cdot 10^{-6} t^2$ $0,2303 + 0,000093 t$	— 50,9
SiO ₂	1725 1710*	0—572 522—1710	$0,1653 + 0,000455 t + 0,51249 \cdot 10^{-6} t^2$ 0,28 (превращ. α -кварца в β -кварц)	— 30,5

* Кварцевое стекло; кварц.

Продолжение табл. 12

Вещество	Температура плавления °C	Температурные границы °C	Истинная удельная теплоемкость ккал/кг	Теплота плавления ккал/кг
CaO	2572	0—800	$0,17874 + 0,0001802t - 0,11 \cdot 10^{-6}t^2$	180
Fe ₂ O ₃	1565	0—700	$0,14588 + 0,0002547t - 0,1731 \cdot 10^{-6}t^2$	—
Fe ₃ O ₄	1570	0—700	$0,14269 + 0,0003047t - 0,2175 \cdot 10^{-6}t^2$	—
FeS ₂	1171	0—600	$0,1456 + 0,000188t$	—
CaCO ₃	1339	0—1200	$0,1972 + 0,000182t$	—
CaSiO ₃	1510	0—900	$0,170514 + 0,0002272t - 0,1455 \cdot 10^{-6}t^2$	—
Металлургические шлаки	1300—1400	От 0 до температуры плавления и выше	$0,1854 + 0,0000625t + 0,39 \cdot 10^{-7}t^2$ $0,28—0,29$	40—50 —
CaC ₂	~2300	—	—	120

Таблица 13

Температурная зависимость средней удельной теплоемкости твердых тел

Вещество	Температурные границы °C	Средняя удельная теплоемкость ккал/кг
Al	От —182 до +15 0—658 658—1000	0,168 $0,222 + 0,00005t$ $0,2434 + \frac{87,07}{t}$ (жидкий Al)
Ca	0—20 0—809 809—1000	0,145 0,174 $0,267 + \frac{3,2}{t}$ (жидкий Ca)

Таблица 13 (Продолжение)

Вещество	Температурные границы °C	Средняя удельная теплоемкость ккал/кг
Cr	От —253 до —196	0,0142
	От —188 до 0	0,0794
	0—1600	$0,1113 + 0,000012 t + 0,01067 \cdot 10^{-6} t^2$
	1600 и выше	$0,123 + \frac{130,27}{t}$ (жидкий Cr)
Углерод (C) (среднее для всех видов, кроме алмаза)	0—1300	$0,19025 + 0,000220625 t + 0,05 \cdot 10^{-6} t^2$
	1300 и выше	$0,408 + 0,00002783 t - \frac{67,03}{t}$
Cu	От —192 до +20	0,0798
	20—100	0,0936
	0—1083	$0,091 + 0,0000135 t + 0,003 \cdot 10^{-6} t^2$
	1083—1500	$0,122 + \frac{36,01}{t}$ (жидкий Cu)
Sn	От —186 до +79	0,0468
	19—99	0,0552
	0—232	$0,0560 + 0,000044 t$
Fe	От —192 до +20	0,089
	0—721	$0,108 + 0,000025 t + 0,0417 \cdot 10^{-6} t^2$
	721—780	$-3,05 + 0,00225 t + \frac{1135,9}{t}$ (α-феррит)
	780—906	$0,185 - \frac{18,605}{t}$ (переход в β-феррит)
	906—1401	$0,152 + \frac{16,648}{t}$ (переход в γ-феррит)
	1401—1528	$0,179 - \frac{19,648}{t}$ (переход в δ-феррит)
	1528 и выше	$0,1942 + \frac{22,256}{t}$ (жидкое Fe)

Таблица 13 (Продолжение)

Вещество	Температурные границы °C	Средняя удельная теплоемкость ккал/кг
P	От -78 до +10 13—36 15—98 49—98	0,17 (желтый) 0,202 (желтый) 0,17 (красный) 0,205 (жидкий)
Ni	От -253 до -196 » -188 » +20 0—353 353—1450 1450 и выше	0,0208 0,0869 $0,1055 + 0,000312 t + 0,0142 \cdot 10^{-8} t^2$ $0,13088 - \frac{2,17}{t}$ $0,1755 + \frac{0,63}{t}$ (жидкий Ni)
Si	От -188 до +20 0—1415 1415 и выше	0,0118 $0,200 + 0,0000188 t$ $0,232 + \frac{124,5}{t}$
W	0—2200 0—420	$0,032 + 2,33 \cdot 10^{-6} t$ $0,0912 + 0,0000166 t +$ $+ 1,275 \cdot 10^{-8} t^2 - 6,375 \cdot 10^{-12} t^3$
Zn	420—900	$0,1107 + \frac{22,579}{t}$ (жидкий Zn)
Al ₂ O ₃	0—500 500—1000 0—1000	$0,18735 + 0,0001427 t - 0,071 \cdot 10^{-6} t^2$ $0,2303 + 0,465 \cdot 10^{-4} t + \frac{1,7}{t}$ $0,2081 + 0,0000877 t$ (приближенно)
CaC ₂	—	0,28
CaO	0—800	$0,17874 + 0,0000901 t - 0,0366 \cdot 10^{-6} t^2$
FeO	—	0,146
Fe ₂ O ₃	0—700	$0,14588 + 0,00012735 t - 0,9577 \cdot 10^{-6} t^2$
Fe ₃ O ₄	0—700	$0,14269 + 0,00015235 t - 0,0725 \cdot 10^{-6} t^2$

Таблица 13 (Продолжение)

Вещество	Температурные границы °C	Средняя удельная теплоемкость ккал/кг
MgO	0—100	$0,2166 + 0,0001755 t$
	100—1200	$0,244 + 0,0000408 t - \frac{1,373}{t}$
SiO ₂	0—572	$0,1653 + 0,000225 t - 0,17083 t^2$
	572—1710	$0,28 - \frac{21,784}{t}$
	0—1500	$0,1833 + 0,000077 t$ (приближенно)
Mg	От —186 до —79	0,189
	0—644	$0,242 + 0,0000525 t$
	644—800	$0,284 + \frac{41,2}{t}$ (жидкий Mg)
Mn	От —253 до —196	0,0225
	» —79,2 » +15	0,1091
	0—835	$0,10455 + 0,0000673 t$
	835—1044	$0,1646 - \frac{0,6424}{t}$
	1044—1221	$0,1905 - \frac{23,181}{t}$
	1221 и выше	$0,1975 - \frac{31,0}{t}$ (жидкий Mn)
Hg	От —270,2 до —269,1	0,00053
	» —253 » —196	0,0232
	» —77,2 » —41,8	0,0329
	» —40 » +357	$0,03537 - 0,345 \cdot 10^{-6} t$ (жидкая Hg)
	357 и выше	0,025 (пары Hg)

Таблица 13 (Продолжение)

Вещество	Температурные границы °C	Средняя удельная теплоемкость ккал/кг
Pb	От -192 до +20 15—100 0—327 327 и выше	0,0293 0,0309 0,02925 + 0,000019 t 0,0402 (жидкий Pb)
S	0—94,5 17—45 94,5—113,0 113—160 160—264	0,1751 } (ромбическая сера; при 94,5° 0,1630 } переходит в моноклиническую) 0,1982 (моноклиническая сера) 0,235 } (жидкая сера; при 160° переходит 0,300 } в тестообразную; см. также табл. 15)
CaCO ₃ CaSiO ₃	0—1200 0—900	0,1972 + 0,000091 t 0,170514 + 0,0001136 t — 0,0485 · 10 ⁻⁶ t ²
Динас	600—1400	0,31625 — $\frac{43,75}{t}$
Шамот	0—500 500—1100	0,2039 — 0,0036 · 10 ⁻³ t + 0,1332 · 10 ⁻⁶ t ² 0,3831 — 0,00026875 t + 0,1875 · 10 ⁻⁶ t ²
Доменные шлаки	0—1300 1300—1600	0,16523 + 0,00021354 t — 0,28184 · 10 ⁻⁶ t ² + + 0,1361 · 10 ⁻⁹ t ⁴ 0,286
Основные мартенов- ские шлаки	От 0° до темпера- туры плавления Температура пла- вления и выше	0,1854 + 0,00003125 t + 0,013 · 10 ⁻⁶ t ² 0,286

Таблица 14

Средняя удельная теплоемкость твердых тел при комнатной температуре

а) Элементы и химические соединения

Вещество	Средняя удельная теплоемкость ккал/кг	Вещество	Средняя удельная теплоемкость ккал/кг	Вещество	Средняя удельная теплоемкость ккал/кг
Al	0,21	ZnCl ₂	0,1326	NaNO ₃	0,260
Au	0,0313	NH ₄ Cl	0,363	NH ₄ NO ₃	0,298
Cd	0,0555	KJ	0,0742	KAl(SO ₄) ₂ · 12H ₂ O	0,349
P	0,2121	KClO ₃	0,196	CuSO ₄ · 2H ₂ O	0,256
Bi	0,0303	NaClO ₃	0,2241	CuSO ₄	0,151
Pt	0,0328	Ca(PO ₃) ₂	0,1992	CuSO ₄ · 5H ₂ O	0,269
Pb	0,0297	CuS	0,1243	FeSO ₄ · 7H ₂ O	0,346
Sn	0,0496	CuFeS ₂	0,1291	K ₂ SO ₄	0,1789
S	0,1809	ZnS	0,1146	MnSO ₄ · 5H ₂ O	0,323
V	0,1153	K ₂ S	0,1615	Na ₂ SO ₄	0,2312
Ag	0,0556	CuO	0,1306	CaSO ₄	0,1753
Лед при 0°C	0,505	FeO	0,1600	NiSO ₄	0,216
Лед при -20°C	0,431	FeCO ₃	0,1960	ZnSO ₄	0,174
AgCl	0,0856	K ₂ CO ₃	0,2162	K ₂ Cr ₂ O ₇	0,1894
CaCl ₂	0,1642	Na ₂ CO ₃	0,2728	KClO ₄	0,190
CuCl ₂	0,1383	AgNO ₃	0,1436	KMnO ₄	0,179
KCl	0,1616	KNO ₃	0,2210	NaOH	0,78
NaCl	0,206				

б) Сплавы

Вещество	Средняя удельная теплоемкость ккал/кг	Вещество	Средняя удельная теплоемкость ккал/кг
Сталь углеродистая . .	0,1225	Бронза фосфористая .	0,0860
» хромо-никелевая . .	0,118	» алюминиевая . .	0,1943
» хромистая	0,121	Вуда сплав . .	0,0352
» марганцовистая . .	0,125	Константан . .	0,0977
» кремнистая . .	0,119	Латунь . .	0,0917
» ванадиевая . .	0,118	Нейзильбер . .	0,0874
Бронза (80% Cu, 20% Sn)	0,086	Манганин . .	0,10

Таблица 14 (Продолжение)

в) Минералы и строительные материалы

Вещество	Средняя удельная теплоскость ккал/кг	Вещество	Средняя удельная теплоскость ккал/кг
Апатит	0,190	Кирпич	0,215
Асбест	0,195	Мел	0,214
Асфальт	0,22	Мрамор	0,212
Базальт	0,205	Песок	0,191
Бетон	0,21	Песчаник	0,174
Гематит	0,174	Пирит	0,128
Гипс	0,21	Пробка	0,485
Глина сухая	0,22	Слюда	0,208
Гранит	0,197	Стекло лабораторное	0,20
Доломит	0,222	Тальк	0,209
Известняк	0,21	Фирфор	0,26
Известь	0,19	Шифер	0,18
Инфузорная земля	0,212	Эбонит	0,3—0,4
Каолин	0,224		

г) Органические соединения

Вещество	Средняя удельная теплоскость ккал/кг	Вещество	Средняя удельная теплоскость ккал/кг
Анилин	0,5	Молочный сахар	0,288
Антрацен	0,318	Масло растительное	0,5
Антрахинон	0,303	Нафталин	0,314
Гидрохинон	0,258	Нефть	0,4—0,5
Каучук	0,45	Парафин	0,7
м-Крезол	0,55	Резина	0,5
Кислота муравьиная	0,430	Тростниковый сахар	0,304
» уксусная	0,618	Тимол	0,387
» винная	0,3595	Фенол	0,561
» щавелевая	0,2785	Целлюлоза	0,36
Мальтоза	0,322	Этилацетат	0,48

Таблица 15

Удельная теплоемкость и теплота испарения жидких тел

Жидкость	Химическая формула	Температура кипения при $p = 1 \text{ атм}$, °C	Теплота испарения ккал/кг	Удельная теплоемкость ккал/кг	Температурные границы °C
Алюминий . . .	Al	1800	2227,0	См. табл. 13	—
Аммиак (жидкий)	NH ₃	—33,4	327	1,051	—40
				1,098	0
				1,215	60
Ацетон	CH ₃ COCH ₃	56	125,3	0,506+0,000764 <i>t</i>	от —30 до +56
Анилин	C ₆ H ₅ NH ₂	184	109,3	0,478	0
				0,521	50
				0,547	100
Бензол	C ₆ H ₆	80,2	94,4	0,376	0
				0,389	5
				0,406	20
				0,444	60
				0,473	90
Вода	H ₂ O	100	538,9	1,008	0
				1,000	4
				1,002	100
Глицерин	C ₃ H ₅ (OH) ₃	290	—	0,485	—50
				0,540	0
				0,598	50
				0,668	100
Железо . . .	Fe	3000	1595,0	См. табл. 13	—
Кислота муравьиная .	HCOOH	101	120,4	0,496+0,000709 <i>t</i>	0—120
» уксусная .	CH ₃ COOH	118	97	0,468+0,000929 <i>t</i>	0—80
Кислота серная (концентр.)	H ₂ SO ₄	338	—	0,339+0,00038 <i>t</i>	10—45
Кислота стеариновая	C ₁₇ H ₃₅ COOH	—	—	0,550	75—137
Кремний	Si	2600	1262	См. табл. 13	—
Нитробензол	C ₆ H ₅ NO ₂	211	79,2	0,358	10
				0,329	50
				0,393	120
Олово .	Sn	2260	271	См. табл. 13	—
Пиридин . . .	C ₅ H ₅ N	116	102	0,405	Ок. 100
Ртуть	Hg	357	68,7	См. табл. 12 и 13	—
Сернистый ангидрид	SO ₂	—10,1	94,9	0,313	—20
				0,327+0,00028 <i>t</i>	11—140

Таблица 15 (Продолжение)

Жидкость	Химическая формула	Температура кипения при $P = 1 \text{ атм}$ °C	Теплота испарения ккал/кг	Удельная теплоемкость ккал/кг	Температурные границы °C
Смола (каменно-угольная) .	—	—	~85,0	~0,60	—
Сера .	S	316	362	0,199 0,2346 0,279 0,331 0,324	119 119—147 161—201 201—233 233—264
Сероуглерод .	CS ₂	46	84,1	0,235 + 0,000246t	От —100 до +150
Сжиженные газы .	N ₂ , O ₂ , CO, CO ₂	—	—	См. табл. 5	—
Спирт метиловый .	CH ₃ OH	66,5	262	0,566 0,616	0 40
» этиловый .	C ₂ H ₅ OH	78	216,4	0,473 0,535 0,580 0,652 0,824 1,053	—50 0 25 50 100 150
пропиловый .	C ₃ H ₇ OH	97,3	163	0,456 0,480 0,654	—50 0 50
Толуол .	C ₆ H ₅ CH ₃	111	86,2	0,386 0,421 0,470	0 50 100
Фосфор	P	280	287	0,205	49—98
Хлороформ .	CHCl ₃	60,2	61,2	0,221 + 0,000330t	От —30 до +60
Цинк	Zn	906	450	См. табл. 12 и 13	—
Четыреххлористый углерод	CCl ₄	76,6	46,6	0,198 + 0,000031t	0—70
Эфир серный	C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅	34,8	84,5	0,529 0,548 0,802	0 30 120
» уксусноэтиловый	CH ₃ COOC ₂ H ₅	77	88	0,478	20

Таблица 16

Теплосодержание газов при различных температурах при $P = 1 \text{ атм}$

Темпера- тура °C	Значения теплосодержания ккал/кг·мол										
	H ₂	O ₂	N ₂	CO	CO ₂	CH ₄	H ₂ O	NH ₃	NO	SO ₂	C ₂ H ₄
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
100	693	707	685	688	935	873	791	864	692	1 011	1 050
200	1 388	1 435	1 386	1 393	1 936	1 893	1 613	1 803	1 407	2 077	2 320
300	2 088	2 184	2 102	2 115	3 000	3 053	2 465	2 816	2 138	3 194	3 810
400	2 791	2 951	2 831	2 852	4 120	4 344	3 345	3 897	2 887	4 556	5 520
500	3 498	3 735	3 575	3 604	5 292	5 756	4 253	5 046	3 651	5 650	7 450
600	4 210	4 535	4 331	4 370	6 512	7 294	5 189	6 255	4 432	6 802	10 800
700	4 928	5 349	5 100	5 149	7 773	8 917	6 152	7 523	5 225	8 078	11 970
800	5 652	6 175	5 879	5 940	9 072	10 648	7 141	8 847	6 032	9 383	14 560
900	6 383	7 012	6 670	6 742	10 403	12 469	8 155	10 226	6 850	10 713	17 370
1 000	7 121	7 859	7 471	7 554	11 761	14 370	9 194	11 651	7 675	12 064	20 400
1 100	7 866	8 713	8 281	8 375	13 142	16 343	10 258	—	8 511	13 431	23 550
1 200	8 620	9 574	9 100	9 205	14 539	18 380	11 344	—	9 354	14 812	27 120
1 300	9 383	10 439	9 926	10 041	15 950	20 474	12 453	—	—	16 213	—
1 400	10 155	11 308	10 761	10 865	17 368	22 615	13 585	—	—	17 607	—
1 500	10 937	12 178	11 602	11 734	18 788	24 793	14 738	—	—	19 070	—
1 600	11 730	13 049	12 448	12 588	20 206	27 073	15 911	—	—	20 389	—
1 700	12 534	13 917	13 300	13 445	21 616	29 236	17 105	—	—	21 770	—
1 800	13 349	14 731	14 231	14 375	23 015	—	18 318	—	—	23 020	—
1 900	14 177	15 092	15 092	15 236	24 395	—	19 549	—	—	24 400	—
2 000	15 019	15 865	15 865	16 009	25 795	—	20 797	—	—	25 800	—
2 500	19 540	20 050	20 050	20 194	33 900	—	29 800	—	—	33 900	—
3 000	24 214	24 214	24 214	24 358	42 075	—	38 730	—	—	42 080	—
3 500	28 672	28 672	28 672	28 816	52 658	—	49 640	—	—	52 660	—
4 000	33 522	33 522	33 622	33 666	62 966	—	62 026	—	—	62 970	—

**Теплоты образования важнейших химических соединений при
~ 20° С и $P = 1 \text{ атм}$**

I. Неметаллические соединения

Соединение	Исходные вещества (реакция образования)	Теплота образования ккал/кг-мол		
		газ	жидкость	раствор
1. Водородные соединения				
HCl	$\frac{1}{2} \text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{Cl}_2$	+22 000	—	+39 310
HBr	$\frac{1}{2} \text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{Br}_2$	+8 400	—	+28 300
HJ	$\frac{1}{2} \text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{J}_2$	—6 000	—	+13 200
H ₂ O	$\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$ (при 0° С)	+57 800	+68 520	—
H ₂ O	$\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$ (при 20° С)	+57 850	+68 380	—
H ₂ O ₂	$\text{H}_2 + \text{O}_2$	—	+46 800	+45 300
H ₂ S	$\text{S}_{\text{ромб.}} + \text{H}_2$	+5 000	—	+9 600
H ₂ S	$\frac{1}{2} \text{S}_{\text{газ}} + \text{H}_2$	+19 600	—	—
NH ₃	$\frac{1}{2} \text{N}_2 + \frac{3}{2} \text{H}_2$	+11 000	+16 700	+19 350
PH ₃	$\text{P}_{\text{тверд.}} + \frac{3}{2} \text{H}_2$	—5 800	—	—
AsH ₃	$\text{As}_{\text{крист.}} + \frac{3}{2} \text{H}_2$	—44 200	—	—
CH ₄	$\text{C}_{\text{графит}} + 2\text{H}_2$	+18 600	—	—
C ₂ H ₆	$2\text{C}_{\text{графит}} + 3\text{H}_2$	+22 700	—	—
C ₂ H ₄	$2\text{C}_{\text{графит}} + 2\text{H}_2$	—20 900	—	—
C ₂ H ₂	$2\text{C}_{\text{графит}} + \text{H}_2$	—54 800	—	—

Таблица 17 (Продолжение)

Соединение	Исходные вещества (реакция образования)	Теплота образования ккал/кг-мол		
		газ	жидкость	раствор
2. Кислородные соединения				
HClO	$\frac{1}{2} \text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{Cl}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$	—	—	+30 400
HClO ₃	$\frac{1}{2} \text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{Cl}_2 + \frac{3}{2} \text{O}_2$	—	—	+23 900
HClO ₄	$\frac{1}{2} \text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{Cl}_2 + 2\text{O}_2$	—	+18 800	+39 100
SO ₂	S _{ромб.} + O ₂	+69 000	+75 000	+78 000
SO ₃	$\frac{1}{2} \text{S}_{2(\text{газ})} + \text{O}_2$	+83 000	—	—
SO ₃	S _{ромб.} + $\frac{3}{2} \text{O}_2$	+91 900	+102 000	+141 500
SO ₃	SO ₂ + $\frac{1}{2} \text{O}_2$	+22 900	+33 000	+72 500
H ₂ SO ₄	S _{ромб.} + 2O ₂ + H ₂	—	+192 900	+210 800
H ₂ SO ₄	SO ₂ раствор + $\frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	—	—	+63 700
H ₂ S ₂ O ₄	2S _{ромб.} + 2O ₂ + H ₂	—	—	+156 100
N ₂ O	N ₂ + $\frac{1}{2} \text{O}_2$	—17 700	—15 000	—13 200
NO	$\frac{1}{2} \text{N}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$	—21 600	—	—
N ₂ O ₃	N ₂ + $\frac{3}{2} \text{O}_2$	—21 400	—	+7 600
NO ₂	$\frac{1}{2} \text{N}_2 + \text{O}_2$	—8 100	—	—
N ₂ O ₄	N ₂ + 2O ₂	—2 600	+5 200	+11 500
HNO ₃	$\frac{1}{2} \text{N}_2 + \text{O}_2 + \frac{1}{2} \text{H}_2$	—	—	+30 800
HNO ₃	$\frac{1}{2} \text{N}_2 + \frac{3}{2} \text{O}_2 + \frac{1}{2} \text{H}_2$	+34 400	+41 500	+49 100
P ₂ O ₅	2P _{тврд.} + $\frac{5}{2} \text{O}_2$	—	366 000 тврд.	+405 100

Таблица 17 (Продолжение)

Соединение	Исходные вещества (реакция образования)	Теплота образования ккал/кг-мол		
		газ	жидкость	раствор
H_3PO_4	$P_{\text{тверд.}} + 2O_2 + \frac{3}{2} H_2$	—	+300 100	+305 300
As_2O_3	$2As_{\text{тверд.}} + \frac{3}{2} O_2$	—	+154 700	+147 100
As_2O_5	$2As_{\text{тверд.}} + \frac{5}{2} O_2$	—	+219 400	+225 400
H_3AsO_4	$As_{\text{тверд.}} + 2O_2 + \frac{3}{2} H_2$	—	+215 600	+215 200
Sb_2O_3	$2Sb + \frac{3}{2} O_2$	—	+163 000	—
B_2O_3	$2B_{\text{аморф.}} + \frac{3}{2} O_2$	—	+282 100	+289 400
CO	$C_{\text{аморф.}} + \frac{1}{2} O_2^*$	+29 700	—	—
CO	$C_{\text{графит.}} + \frac{1}{2} O_2$	+26 200	—	—
CO ₂	$C_{\text{аморф.}} + O_2^*$	+97 800	—	+103 680
CO ₂	$C_{\text{графит.}} + O_2$	+94 250	—	+100 130
CO ₂	$CO + \frac{1}{2} O_2$	+68 100	—	—
SiO ₂	$Si_{\text{аморф.}} + O_2$	(+ 196 420 для твердого)		
SiO ₂	$Si_{\text{крист.}} + O_2$	(+ 191 000 для твердого)		

* При всех процессах обугливания (например, при коксовании угля) получается так называемый аморфный углерод. Поэтому при расчетах сгорания кокса и подобных ему видов топлива теплоту сгорания обычно берут для $C_{\text{аморф.}}$.

Таблица 17 (Продолжение)

Соединение	Исходные вещества (реакция образования)	Теплота образования ккал/кг-мол		
		газ	жидкость	раствор
3. Другие соединения				
NOCl	$\frac{1}{2} N_2 + \frac{1}{2} O_2 + \frac{1}{2} Cl_2$	-6000	—	—
PCl ₃	$P_{\text{тврд.}} + \frac{3}{2} Cl_2$	+ 68 300	+ 75 300	—
PCl ₅	$P_{\text{тврд.}} + \frac{5}{2} Cl_2$	—	(+ 105 000 для тврдого)	—
AsCl ₃	$As_{\text{тврд.}} + \frac{3}{2} Cl_2$	—	+ 71 400	—
CCl ₄	$C_{\text{аморф.}} + 2Cl_2$	+ 18 200	+ 25 400	—
COCl ₂	$C_{\text{графит}} + \frac{1}{2} O_2 + Cl_2$	+ 51 600	—	—
COCl ₂	$CO + Cl_2$	+ 26 200	—	—
SiF ₄	$Si_{\text{крст.}} + 2F_2$	+ 360 200	—	—
H ₂ SiF ₆	$Si_{\text{крст.}} + 3F_2 + H_2$	—	—	+545 400
CS ₂	$C_{\text{аморф.}} + 2S_{\text{тврд.}}$	- 26 000	- 19 600	—
CS ₂	$C_{\text{аморф.}} + S_{2\text{газ}}$	+ 12 500	—	—
HCN	$C + \frac{1}{2} H_2 + \frac{1}{2} N_2$	- 30 000	- 25 000	- 24 000

Таблица 17 (Продолжение)

II. Соединения металлов

Соединение	Исходные вещества (реакция образования)	Теплота образования ккал/кг·мол	
		твёрдое вещество	раствор
Окислы и щелочи			
Na ₂ O	$2\text{Na} + \frac{1}{2}\text{O}_2$	+ 100 700	+ 157 200
Na ₂ O ₂	$2\text{Na} + \text{O}_2$	+ 119 800	—
NaOH	$\text{Na} + \frac{1}{2}\text{O}_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2$	+ 102 700	+ 112 700
K ₂ O	$2\text{K} + \frac{1}{2}\text{O}_2$	+ 86 800	+ 161 800
KOH	$\text{K} + \frac{1}{2}\text{O}_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2$	+ 102 700	+ 116 000
NH ₄ OH	$\frac{1}{2}\text{N}_2 + \frac{3}{2}\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$	—	+ 20 300
Cu ₂ O	$2\text{Cu} + \frac{1}{2}\text{O}_2$	+ 40 800	—
CuO	$\text{Cu} + \frac{1}{2}\text{O}_2$	+ 37 800	—
Cu(OH) ₂	$\text{CuO} + \text{H}_2\text{O}$	+ 1 660	—
Ag ₂ O	$2\text{Ag} + \frac{1}{2}\text{O}_2$	+ 6 500	—
MgO	$\text{Mg} + \frac{1}{2}\text{O}_2$	+ 145 800	—
Mg(OH) ₂	$\text{Mg} + \text{O}_2 + \text{H}_2$	+ 217 300	—
CaO	$\text{Ca} + \frac{1}{2}\text{O}_2$	+ 152 100	+ 170 100
Ca(OH) ₂	$\text{Ca} + \text{O}_2 + \text{H}_2$	+ 236 000	+ 238 800
BaO	$\text{Ba} + \frac{1}{2}\text{O}_2$	+ 133 400	+ 167 900

Таблица 17 (Продолжение)

Соединение	Исходные вещества (реакция образования)	Теплота образования ккал/кг-мол	
		твердое вещество	раствор
Ba(OH) ₂	Ba + O ₂ + H ₂	+ 219 100	+ 231 400
ZnO	Zn + $\frac{1}{2}$ O ₂	+ 83 000	—
Zn(OH) ₂	Zn + O ₂ + H ₂	+ 2 400	—
CdO	Cd + $\frac{1}{2}$ O ₂	+ 65 200	—
Hg ₂ O	2Hg + $\frac{1}{2}$ O ₂	+ 22 200	—
HgO	Hg + $\frac{1}{2}$ O ₂	+ 21 500	—
Al ₂ O ₃	2Al + $\frac{3}{2}$ O ₂	+ 378 000	—
Al(OH) ₃	Al + $\frac{3}{2}$ O ₂ + $\frac{3}{2}$ H ₂	+ 297 000	—
SnO	Sn + $\frac{1}{2}$ O ₂	+ 66 800	—
SnO ₂	Sn + O ₂	+ 138 000	—
PbO	Pb + $\frac{1}{2}$ O ₂	+ 52 700	—
PbO ₂	Pb + O ₂	+ 65 300	—
V ₂ O ₃	2V + $\frac{3}{2}$ O ₂	+ 302 000	—
V ₂ O ₅	2V + $\frac{5}{2}$ O ₂	+ 437 000	—
Cr ₂ O ₃	2Cr + $\frac{3}{2}$ O ₂	+ 267 000	—
CrO ₃	Cr + $\frac{3}{2}$ O ₂	+ 140 000	+ 142 500

Таблица 17 (Продолжение)

Соединение	Исходные вещества (реакция образования)	Теплота образования ккал/кг-мол	
		твердое вещество	раствор
MnO	$Mn + \frac{1}{2} O_2$	+90 800	—
MnO ₂	$Mn + O_2$	+123 000	—
Mn ₂ O ₄	$3Mn + 2O_2$	+327 000	—
FeO	$Fe + \frac{1}{2} O_2$	+64 000	—
Fe ₂ O ₃	$2Fe + \frac{3}{2} O_2$	+195 000	—
Fe ₃ O ₄	$3Fe + 2O_2$	+265 500	—
Fe(OH) ₃	$3Fe + \frac{3}{2} O_2 + \frac{3}{2} H_2$	+191 200	—
NiO	$Ni + \frac{1}{2} O_2$	+54 700	—
TiO ₂	$Ti + O_2$	+218 400	—
WO ₃	$W + O_2$	+131 400	—
MoO ₃	$Mo + O_2$	+142 800	—
2. Сульфиды *			
Na ₂ S	$2Na + S$	+88 700	+104 200
K ₂ S	$2K + S$	+87 300	+110 000
CuS	$Cu + S$	+11 600	—
Cu ₂ S	$2Cu + S$	+19 000	—
Ag ₂ S	$2Ag + S$	+3 300	—
CaS	$Ca + S$	+111 200	+117 300
BaS	$Ba + S$	+102 500	+109 500

* Здесь принимается, что исходным является сера твердая (ромбическая).

Таблица 17 (Продолжение)

Соединение	Исходные вещества (реакция образования)	Теплота образования ккал/кг-мол	
		твердое вещество	раствор
ZnS	$Zn + S$	+41 300	—
SnS	$Sn + S$	+23 900	—
CdS	$Cd + S$	+34 000	—
HgS	$Hg + S$	+10 900	—
PbS	$Pb + S$	+20 900	—
MnS	$Mn + S$	+62 900	—
FeS	$Fe + S$	+23 100	—
FeS ₂	$Fe + 2S$	+35 500	—
3. Хлориды			
NaCl	$Na + \frac{1}{2}Cl_2$	+97 700	+96 400
KCl	$K + \frac{1}{2}Cl_2$	+105 600	+101 200
NH ₄ Cl	$NH_3(газ) + HCl_{газ}$	+41 900	+38 000
NH ₄ Cl	$\frac{1}{2}N_2 + 2H_2 + \frac{1}{2}Cl_2$	+75 800	+71 900
CuCl	$Cu + \frac{1}{2}Cl_2$	+32 900	—
CuCl ₂	$Cu + Cl_2$	+51 600	62 700
AgCl	$Ag + \frac{1}{2}Cl_2$	+30 600	+14 900
MgCl ₂	$Mg + Cl_2$	+151 000	+186 900
CaCl ₂	$Ca + Cl_2$	+191 000	+208 400
BaCl ₂	$Ba + Cl_2$	+205 000	+207 100
ZnCl ₂	$Zn + Cl_2$	+98 700	+114 300
HgCl	$Hg + \frac{1}{2}Cl_2$	+31 300	—
HgCl ₂	$Hg + Cl_2$	+53 200	+49 900

Таблица 17 (Продолжение)

Соединение	Исходные вещества (реакция образования)	Теплота образования ккал/кг-мол	
		твердое вещество	раствор
$AlCl_3$	$Al + \frac{3}{2} Cl_2$	+161 000	+237 800
$SnCl_2$	$Sn + Cl_2$	+80 800	+81 200
$SnCl_4$	$Sn + 2Cl_2$	+127 300	+157 200
$PbCl_2$	$Pb + Cl_2$	+85 700	+78 900
$MnCl_2$	$Mn + Cl_2$	+112 000	+128 000
$FeCl_2$	$Fe + Cl_2$	+82 100	+100 000
$FeCl_3$	$Fe + \frac{3}{2} Cl_2$	+96 000	+128 700

4. Нитриды, карбиды, * цианиды

Ca_3N_2	$3Ca + N_2$	+112 200	—
CaC_2	$Ca + 2C$	+14 100	—
$Ca(CN)_2$	$Ca + 2C + N_2$	—	+58 700
CuN_3	$Cu + \frac{3}{2} N_2$	-63 700	—
$CuCN$	$Cu + C + \frac{1}{2} N_2$	-22 100	—
$NaCN$	$Na + C + \frac{1}{2} N_2$	+22 600	+22 100
AgN_3	$Ag + \frac{1}{2} N_2$	-67 800	—
$AgCN$	$Ag + C + \frac{1}{2} N_2$	-31 500	—
KCN	$K + C + \frac{1}{2} N_2$	+27 800	+24 800
AlN	$Al + \frac{1}{2} N_2$	+60 000	—
Al_4C_3	$4Al + 3C$	+245 000	—
Fe_3C	$3Fe + C$	-5 400	—
SiC	$Si_{амф} + C$	+2 500	—

* Углерод всюду входит как С_{графит}.

Таблица 17 (Продолжение)

Соединение	Исходные вещества (реакция образования)	Теплота образования ккал/кг-мол	
		твердое вещество	раствор
HgN_3	$\text{Hg} + \frac{3}{2} \text{N}_2$	-71 400	—
$\text{Hg}(\text{CN})_2$	$\text{Hg} + 2\text{C} + \text{N}_2$	-63 600	-66 600
5. Сульфаты*			
Na_2SO_4	$2\text{Na} + \text{S} + 2\text{O}_2$	+327 900	+328 100
NaHSO_4	$\text{Na} + \frac{1}{2} \text{H}_2 + \text{S} + 2\text{O}_2$	+267 400	+268 600
K_2SO_4	$2\text{K} + \text{S} + 2\text{O}_2$	+340 600	+334 200
KHSO_4	$\text{K} + \frac{1}{2} \text{H}_2 + 2\text{O}_2$	+274 000	+270 200
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	$\text{N}_2 + 4\text{H}_2 + \text{S} + 2\text{O}_2$	+281 900	+279 500
NH_4HSO_4	$\frac{1}{2} \text{N}_2 + \frac{5}{2} \text{H}_2 + \text{S} + 2\text{O}_2$	+244 600	+244 600
CuSO_4	$\text{Cu} + \text{S} + 2\text{O}_2$	+111 500	+126 300
MgSO_4	$\text{Mg} + \text{S} + 2\text{O}_2$	+302 300	+322 800
CaSO_4	$\text{Ca} + \text{S} + 2\text{O}_2$	+332 500	+336 900
BaSO_4	$\text{Ba} + \text{S} + 2\text{O}_2$	+340 200	+334 600
ZnSO_4	$\text{Zn} + \text{S} + 2\text{O}_2$	+230 100	+248 500
CdSO_4	$\text{Cd} + \text{S} + 2\text{O}_2$	+221 600	+232 600
Hg_2SO_4	$2\text{Hg} + \text{S} + 2\text{O}_2$	+175 000	—
HgSO_4	$\text{Hg} + \text{S} + 2\text{O}_2$	+165 100	+170 000
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	$2\text{Al} + 3\text{S} + 6\text{O}_2$	—	+879 700
MnSO_4	$\text{Mn} + \text{S} + 2\text{O}_2$	+249 400	+263 200
FeSO_4	$\text{Fe} + \text{SO}_3 + \frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{вода}$	—	+93 200
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	$2\text{Fe} + 3\text{SO}_3 + \frac{3}{2} \text{O}_2 + \text{вода}$	—	+224 900

* Серы вступают в реакцию как $\text{S}_{\text{ромб}}$.

Таблица 17 (Продолжение)

Соединение	Исходные вещества (реакция образования)	Теплота образования ккал/кг-мол	
		твердое вещество	раствор
6. Нитраты, нитриты			
NaNO ₃	$\text{Na} + \frac{1}{2} \text{N}_2 + \frac{3}{2} \text{O}_2$	+111 200	+106 200
KNO ₃	$\text{K} + \frac{1}{2} \text{N}_2 + \frac{3}{2} \text{O}_2$	+119 500	+111 000
NH ₄ NO ₃	$\text{N}_2 + 2\text{H}_2 + \frac{3}{2} \text{O}_2$	+88 100	+81 800
Cu(NO ₃) ₂	$\text{Cu} + \text{N}_2 + 3\text{O}_2$	+71 500	+82 000
AgNO ₃	$\text{Ag} + \frac{1}{2} \text{N}_2 + \frac{3}{2} \text{O}_2$	+28 700	+23 300
Ca(NO ₃) ₂	$\text{Ca} + \text{N}_2 + 3\text{O}_2$	+216 700	+220 700
Pb(NO ₃) ₂	$\text{Pb} + \text{N}_2 + 3\text{O}_2$	+108 100	+100 500
Ba(NO ₃) ₂	$\text{Ba} + \text{N}_2 + 3\text{O}_2$	+228 400	+219 000
NaNO ₂	$\text{Na} + \frac{1}{2} \text{N}_2 + \text{O}_2$	—	+84 500
KNO ₂	$\text{K} + \frac{1}{2} \text{N}_2 + \text{O}_2$	—	+87 400
NH ₄ NO ₂	$\text{N}_2 + 2\text{H}_2 + \text{O}_2$	+65 000	+60 200
AgNO ₂	$\text{Ag} + \frac{1}{2} \text{N}_2 + \text{O}_2$	+11 300]	+2 500
7. Карбонаты*			
Na ₂ CO ₃	$2\text{Na} + \text{C} + \frac{3}{2} \text{O}_2$	+272 600	+278 200
NaHCO ₃	$\text{Na} + \frac{1}{2} \text{H}_2 + \text{C} + \frac{3}{2} \text{O}_2$	+229 300	+225 000
K ₂ CO ₃	$2\text{K} + \text{C} + \frac{3}{2} \text{O}_2$	+281 100	+287 600
KHCO ₃	$\text{K} + \frac{1}{2} \text{H}_2 + \text{C} + \frac{3}{2} \text{O}_2$	+233 300	+228 000

* Углерод всюду входит как Сграфит.

Таблица 17 (Продолжение)

Соединение	Исходные вещества (реакция образования)	Теплота образования ккал/кг-мол	
		твердое вещество	раствор
$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	$\text{N}_2 + 4\text{H}_2 + \text{C} + \frac{3}{2} \text{O}_2$	—	+221 600
NH_4HCO_3	$\frac{1}{2} \text{N}_2 + \frac{5}{2} \text{H}_2 + \text{C} + \frac{3}{2} \text{O}_2$	+205 300	+199 000
CuCO_3	$\text{Cu} + \text{C} + \frac{3}{2} \text{O}_2$	+142 800	—
CaCO_3	$\text{Ca} + \text{C} + \frac{3}{2} \text{O}_2$	+284 500	—
BaCO_3	$\text{Ba} + \text{C} + \frac{3}{2} \text{O}_2$	+285 600	—
ZnCO_3	$\text{Zn} + \text{C} + \frac{3}{2} \text{O}_2$	+194 200	—
PbCO_3	$\text{Pb} + \text{C} + \frac{3}{2} \text{O}_2$	+169 500	—
FeCO_3	$\text{Fe} + \text{C} + \frac{3}{2} \text{O}_2$	+171 700	—
8. Фосфаты			
Na_3PO_4	$3\text{Na} + \text{P} + 2\text{O}_2$	+451 400	—
Na_2HPO_4	$2\text{Na} + \frac{1}{2} \text{H}_2 + \text{P} + 2\text{O}_2$	+413 900	+419 500
NaH_2PO_4	$\text{Na} + \text{P} + \text{H}_2 + 2\text{O}_2$	—	+355 000
K_3PO_4	$3\text{K} + \text{P} + 2\text{O}_2$	—	+483 600
K_2HPO_4	$2\text{K} + \frac{1}{2} \text{H}_2 + \text{P} + 2\text{O}_2$	—	+429 200
KH_2PO_4	$\text{K} + \text{H}_2 + \text{P} + 2\text{O}_2$	+374 400	+369 600
$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	$\text{N}_2 + \frac{9}{2} \text{H}_2 + \text{P} + 2\text{O}_2$	—	+373 000
MgHPO_4	$\text{Mg} + \frac{1}{2} \text{H}_2 + \text{P} + 2\text{O}_2$	+413 600	—
MgNH_4PO_4	$\text{Mg} + \frac{1}{2} \text{N}_2 + 2\text{H}_2 + \text{P} + 2\text{O}_2$	+898 800	—
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$3\text{Ca} + 2\text{P} + 4\text{O}_2$	+975 000	—

Таблица 17 (Продолжение)

Соединение	Исходные вещества (реакция образования)	Теплота образования ккал/кг-мол	
		твердое вещество	раствор

9. Другие соединения*

NaF	$\text{Na} + \frac{1}{2} \text{F}_2$	+136 600	+136 600
Na_2SiO_3	$2\text{Na} + \text{Si} + \frac{3}{2} \text{O}_2$	+97 800	—
KJ	$\text{K} + \text{J}_{\text{тв.}}$	+80 100	+75 000
NaClO	$\text{Na} + \frac{1}{2} \text{O}_2 + \frac{1}{2} \text{Cl}_2$	—	+82 800
NaClO_3	$\text{Na} + \frac{3}{2} \text{O}_2 + \frac{1}{2} \text{Cl}_2$	+86 700	+81 100
NaClO_4	$\text{Na} + 2\text{O}_2 + \frac{1}{2} \text{Cl}_2$	+100 300	+96 800
KClO	$\text{K} + \frac{1}{2} \text{O}_2 + \frac{1}{2} \text{Cl}_2$	—	+85 700
KClO_3	$\text{K} + \frac{3}{2} \text{O}_2 + \frac{1}{2} \text{Cl}_2$	+95 900	+85 900
KClO_4	$\text{K} + 2\text{O}_2 + \frac{1}{2} \text{Cl}_2$	+113 500	+101 400
CaF_2	$\text{Ca} + \text{F}_2$	+289 400	—
$\text{Ca}(\text{OCl})_2$	$\text{Ca} + \text{O}_2 + \text{Cl}_2$	—	+180 600
CaSiO_3	$\text{CaO} + \text{SiO}_2$	+33 100	—
CaCN_2	$\text{Ca} + \text{C} + \text{N}_2$	+83 300	—
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$2\text{K} + \text{Cr}_2\text{O}_3 + 2\text{O}_2$	+226 400	+209 400
K_2CrO_4	$\text{CrO}_3 + \text{K}_2\text{O}$	—	+71 500
$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$2\text{CrO}_3 + \text{Na}_2\text{O}$		+70 000
Na_2CrO_4	$\text{CrO}_3 + \text{Na}_2\text{O}$	+77 400	+75 200
KMnO_4	$\text{K} + \text{Mn} + 2\text{O}_2$	+194 800	+184 400
$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$	$4\text{K} + \text{Fe} + 6\text{C} + 3\text{N}_2$	+137 200	+125 200
$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$	$3\text{K} + \text{Fe} + 6\text{C} + 3\text{N}_2$	+41 600	+27 200

* Углерод входит в виде С_{графит}.

Таблица 17 (Продолжение)

Соединение	Исходные вещества (реакция образования)	Теплота образования ккал/кг-мол	
		твердое вещество	раствор
FeSiO ₃	$\text{Fe} + \text{Si} + \frac{3}{2} \text{O}_2$	+254 600	—
Na ₂ MnO ₄	$\text{Na}_2\text{O} + \text{Mn} + \frac{3}{2} \text{O}_2$	+169 000	—
NH ₂ ·CO·ONH ₄ {	2NH ₃ газ + CO ₂ газ	+38 060	—
	(NH ₂) ₂ CO ₄ + H ₂ O*	+7 900	—

* Теплота образования карбамата NH₂·CO·ONH₄ из мочевины (NH₂)₂CO и воды дана для жидкой фазы при 150° С.

III. Органические соединения

Вещество	Химическая формула	Теплота образования из элементов	
		ккал/кг-мол	ккал/кг
Антрацен	C ₁₄ H ₁₀	—42 400	—
Бензол	C ₆ H ₆	—13 000	—166
Глицерин	C ₃ H ₅ (OH) ₃	+157 000	+1 700
Гликоль	C ₂ H ₄ (OH) ₂	+111 500	+1 799
Гуанидиннитрат	CN ₃ H ₅ ·HNO ₃	+88 000	+719
Гремучая ртуть	Hg(CNO) ₂	—65 400	—230
1,5-Динитронафталин	C ₁₀ H ₆ (NO ₂) ₂	—7 300	—33,5
1,8-Динитронафталин	C ₁₀ H ₆ (NO ₂) ₂	—4 600	—21,1
2,4-Динитротолуол	C ₆ H ₃ CH ₃ (NO ₂) ₂	+6 900	+38
Диметиланилин	C ₆ H ₅ N(CH ₃) ₂	—12 860	—106
м-Динитробензол	C ₆ H ₄ (NO ₂) ₂	+4 000	+24
Коллодий	C ₂₄ H ₃₁ (ONO ₂) ₉ O ₁₁	+639 000	+559
Клетчатка	C ₆ H ₁₀ O ₅	+27 700	—
м-Крезол	C ₆ H ₄ CH ₃ OH	+36 000	+328
Ксилол	C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	+4 000	+35
Крахмал	(C ₆ H ₁₀ O ₅) _x	—	+1 827

Таблица 17 (Продолжение)

Вещество	Химическая формула	Теплота образования из элементов	
		ккал/кг-мол	ккал/кг
<i>d</i> -Маннит	$C_6H_8(OH)_6$	+316 270	+1 738
Нафталин	$C_{10}H_8$	-42 000	—
Нитроглицерин	$C_3H_5(ONO_2)_3$	+82 700	+364
Нитроманнит	$C_6O_8(ONO_2)_6$	+152 000	+337
<i>o</i> -Нитротолуол	$C_6H_4CH_3NO_2$	+8 400	+61
<i>p</i> -Нитрофенол	$C_6H_4NO_2OH$	+54 800	+394
Нитронафталин	$C_{10}H_7NO_2$	-8 700	-50,3
Пироксилан (13% N)	$C_{24}H_{29}(ONO_2)_{11}O_9$	+656 000	+574
Пикриновая кислота	$C_6H_2(NO_2)_3OH$	+50 200	—
Пикрат калия . .	$C_6H_2(NO_2)_3OK$	+117 480	+440
Резорцин	$C_6H_4(OH)_2$	+86 000	+782
Спирт метиловый	CH_3OH	+53 500	—
» этиловый	C_2H_5OH	+60 700	—
Толуол	$C_6H_5CH_3$	-8 000	-90
Тетранитрометан	$C(NO_2)_4$	+12 000	+62
1, 3, 5-Тринитробензол	$C_6H_3(NO_2)_3$	+2 300	+11
2, 4, 6-Тринитротолуол	$C_6H_2CH_3(NO_2)_3$	+13 000	+59
2, 4, 6-Тринитрофенол	$C_6H_2(NO_2)_3OH$	+53 500	+230
Тринитрокрезол	$C_6HCH_3(NO_2)_3OH$	+52 700	+217
Тетрил	$C_6H_7(NO_2)_3NCH_3NO_2$	-9 300	-32,4
Терпентин	$C_{10}H_{18}$	+8 600	—
Уксусная кислота	CH_3COOH	+117 500	—
Фенол	C_6H_5OH	+3 500	+372
Хлопок	—	+921 600	—
Целлюлоза	$(C_6H_{10}O_5)_x$	—	+1 825
Щавелевая кислота . .	$H_2C_2O_4$	+197 000	—
Эфир серный . . .	$C_2H_5OC_2H_5$	+65 300	—

Таблица 18

Теплоты сгорания органических соединений при 18 °С и $P = 1 \text{ атм}$ Конечные продукты: CO_2 (гиз), H_2O (жидк.), SO_2 (газ), N_2 (газ)

г—газ; ж—жидкость; тв.—твердое вещество

Соединение	Состояние	Формула	Теплота сгорания ккал/кг-мол
Углерод	Графит	C	94 400
»	Кокс	C	97 000
Окись углерода	г	CO	67 620
Водород	»	H ₂	68 310
Углеводороды			
Метан	г	CH ₄	212 790
Этан	»	C ₂ H ₆	372 810
Пропан	»	C ₃ H ₈	530 570
Бутан	»	C ₄ H ₁₀	687 940
изо Бутан	»	C ₄ H ₁₀	686 310
Пентан	»	C ₅ H ₁₂	845 370
изо-Пентан	»	C ₅ H ₁₂	838 300
»	ж	C ₅ H ₁₂	844 700
Гексан	»	C ₆ H ₁₄	990 600
Гептан	»	C ₇ H ₁₆	1 149 000
Октан	»	C ₈ H ₁₈	1 305 000
Этилен	г	CH ₂ = CH ₂	332 000
Пропилен	»	C ₂ H ₄ = CH ₂	490 200
изо-Бутилен	»	C ₃ H ₆ = CH ₂	647 200
Ампилен	ж	C ₄ H ₈ = CH ₂	803 400
Гексилен	»	C ₅ H ₁₀ = CH ₂	952 600
Ацетилен	г	CH ≡ CH	312 000
Аллилен	»	CH ₂ — C ≡ CH	464 600
Триметилен (циклопропан)	»	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 \end{array}$	496 800
Циклопентан	ж	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \quad \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{array}$	783 600
Циклогексан	»	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{array}$	939 000

Таблица 18 (Продолжение)

Соединение	Состояние	Формула	Теплота сгорания ккал/кг-мол
Циклогептан	ж	$\text{CH}_2 \begin{array}{l} \diagup \text{C}_2\text{H}_2-\text{CH}_2 \\ \diagdown \text{C}_2\text{H}_4-\text{CH}_2 \end{array}$	1 087 300
Бензол	г	C_6H_6	787 200
»	ж	C_6H_6	783 400
Толуол	»	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	936 000
Ксилол, орто	»	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$	1 093 000
» мета	»	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$	1 089 600
» пара	»	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$	1 089 100
Мезитилен	»	$\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3$	1 243 600
Нафталин	тв.	C_{10}H_8	1 231 800
Дифенил	»	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_6\text{H}_5$	1 493 600
Антрацен	»	$\text{C}_{14}\text{H}_{10}$	1 695 000
Фенантрен	»	$\text{C}_{14}\text{H}_{10}$	1 693 000
Камфен	»	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	1 468 00

Спирты

Метиловый	ж	CH_3OH	170 900
Этиловый	»	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	328 000
Пропиловый	»	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	428 000
изо-Пропиловый	»	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	474 800
Бутиловый	»	$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	639 000
Амилловый	»	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$	787 000
Этиленгликоль	»	$\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2\text{OH}$	281 000
Глицерин	»	$\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2\text{OH}$	379 000
Аллиловый	»	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$	442 400

Кислоты

Муравьиная	ж	HCOOH	62 800
Уксусная	»	CH_3COOH	208 000
Пропионовая	»	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$	365 000
Масляная	»	$\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$	520 000
Щавелевая	тв.	$\text{COOH}-\text{COOH}$	60 150
Пальмитиновая	»	$\text{C}_{15}\text{O}_{31}\text{COOH}$	2 380 000

Таблица 18 (Продолжение)

Соединение	Состояние	Формула	Теплота сгорания ккал/кг-мол
Олеиновая .	тв.	$C_{17}H_{33}COOH$	2 669 000
Стеариновая .	ж	$C_{17}H_{35}COOH$	2 698 000
Гликолевая .	тв.	$CH_2(OH)-COOH$	166 600
Молочная .	»	$C_2H_4(OH)-COOH$	326 000
Винная (d) .	»	$COOH-(CHON)_2-COOH$	275 100
Лимонная .	»	$(CH_2COOH)_3-C(OH)COOH$	474 500
Бензойная . .	»	C_6H_5COOH	771 840
о-Фталевая .	»	$C_6H_4(COOH)_2$	771 000
о-Толуидиновая .	»	$C_6H_4CH_3COOH$	928 900

Углеводы

Глюкоза (декстроза)	тв.	$C_6H_{12}O_6$	673 000
l-Фруктоза .	»	$C_6H_{12}O_6$	675 000
Лактоза .	»	$C_{12}H_{22}O_{11}$	1 350 800
Сахароза	»	$C_{12}H_{22}O_{11}$	1 349 600
Ацетилцеллюлоза .	»	—	4 496
Декстрин .	»	—	4 110
Крахмал .	»	—	4 179
Целлюлоза .	»	—	4 181

Другие кислородные соединения

Формальдегид .	г	CH_2O	134 000
Ацетальдегид .	»	C_2H_4O	280 000
Ацетон	ж	C_3H_6O	427 000
Метилацетат .	г	$C_3H_6O_2$	397 700
Этилацетат .	»	$C_4H_8O_2$	544 400
» .	ж	$C_4H_8O_2$	538 500
Серый эфир .	»	$C_4H_{10}O_2$	651 700
Фенол	тв.	C_6H_5OH	732 000
Пирогаллол .	»	$C_6H_3(OH)_3$	639 000
Амилацетат .	ж	$C_7H_{14}O_2$	1 040 000
Капфора .	тв.	$C_{10}H_{16}O_2$	1 411 000

Таблица 18 (Продолжение)

Соединение	Состояние	Формула	Теплота сгорания ккал/кг-мол
------------	-----------	---------	------------------------------------

Соединения, содержащие азот

Мочевина	тв.	$\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$	152 000
Триметиламин	ж	$\text{N}(\text{CH}_3)_3$	578 600
Пиридин	»	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	660 000
1,3,5-Тринитробензол	тв.	$\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_3$	664 000
1,4,6-Тринитробензол	»	$\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})(\text{NO}_2)_3$	620 000
Нитробензол	ж	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	739 000
o-Нитробензол	тв.	$\text{C}_6\text{H}_4\text{OHNO}_2$	689 000
o-Динитробензол	»	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_2$	703 200
Анилин	ж	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	812 000
2,4,6-Тринитротолуол	тв.	$\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)(\text{NO}_2)_3$	821 000
Никотин	ж	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2$	1 428 000

Соединения, содержащие серу

Сероводород	г	H_2S	138 380
Сероокись углерода	»	COS	130 500
Сероуглерод	ж	CS_2	246 600
Метилмеркаптан	г	CH_3SH	297 000
Диметилсульфид	»	$(\text{CH}_3)_2\text{S}$	455 600
Этилмеркаптан	»	$\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$	452 000

Галогидпроизводные

Четыреххлористый угле- род	г	CCl_4	44 500
Черыреххлористый угле- род	ж	CCl_4	37 300
Хлороформ	г	CHCl_3	96 250
»	ж	CHCl_3	89 200
Хлористый метил	»	CH_3Cl	164 000
» этил	г	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$	321 800
Хлоруксусная кислота	тв.	CH_3COOCl	171 000

Таблица 19

Энергия связи элементов при 25° С и $P = 1 \text{ атм}$

Связь	Энергия связи ккал/кг-мол	Связь	Энергия связи ккал/кг-мол
H—H	102 600	N=O	108 000
H—O	110 000	N—Cl	38 400
O—O	35 000	P—P	18 900
O=O	117 000	P—H	63 000
O—C	75 000	As—As	15 100
O=C(альдегиды)	150 000	Cl—Cl	70 000
O=C (кетоны)	156 000	Br—Br	45 000
C—C	62 800	J—J	35 000
C=C	101 200	F—F	63 500
C≡C	128 000	P—Cl	62 800
C _{газ} →C _{алмаз}	125 000	P—Br	49 200
C _{газ} →C _{графит}	125 170	P—J	35 200
C—H	85 600	As—Cl	60 300
C—N	53 500	As—Br	48 000
C=N	84 000	As—J	33 100
C≡N	149 000	S—S	63 800
C—S	54 000	S—H	82 000
C=S	117 800	S—Cl	66 100
C—Cl	70 000	S—Br	57 200
C—Br	57 000	Si—Si	42 500
C—J	43 000	Si—H	45 100
C—Si	57 600	Si—O	89 300
N—N	27 000	Si—S	60 900
N=N	80 000	Si—Cl	85 800
N≡N	170 000	Si—Br	69 300
N—H	83 700		
N—O	61 000		

Таблица 20

Теплота растворения при 20°C

Вещество	Количество молекул воды	Теплота растворения ккал/кг-мо	Вещество	Количество молекул воды	Теплота растворения ккал/кг-мо
CO ₂	1 700	+ 5 880	Na ₂ SO ₄	400	+ 550
NH ₃	200	+ 8 430	Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O	400	-18 760
N ₂ O ₃	—	+ 13 800	Na ₂ CO ₃	400	+ 5 640
H ₂ S	900	+ 4 560	Na ₂ CO ₃ ·10H ₂ O	400	-16 160
SO ₂	250	+ 7 500	KCl	200	- 4 440
HCl	200	+ 18 440	KOH	250	+13 290
Cl ₂	1 000	+ 4 900	KNO ₃	200	- 8 460
H ₂ SO ₄	200	+ 17 750	K ₂ SO ₄	400	- 6 550
HNO ₃	200	+ 7 480	K ₂ Cr ₂ O ₇	400	-16 700
NH ₄ Cl	200	- 3 900	KMnO ₄	1000	-10 390
NH ₄ NO ₃	200	- 6 340	Ca(OH) ₂	2500	+ 2 790
(NH ₄) ₂ SO ₄	200	- 2 370	CaCl ₂	300	+17 990
NaCl	200	- 1 280	CaCl ₂ ·6H ₂ O	400	- 4 560
Na ₂ S	~1000	+ 15 000	CuCl ₂ ·2H ₂ O	200	+ 3 700
NaOH	200	+ 9 940	CuSO ₄ ·5H ₂ O	800	- 2 850
NaNO ₃	200	- 5 010	CuSO ₄	800	+15 890
NaHCO ₃	—	- 4 300	FeSO ₄ ·7H ₂ O	400	- 4 510
NaNH ₄ HPO ₄ ·4H ₂ O	800	- 10 750	ZnSO ₄	400	+18 430
Na ₂ HPO ₄	400	+ 5 640	ZnSO ₄ ·7H ₂ O	400	- 4 260
Na ₂ HPO ₄ ·12H ₂ O	400	- 22 830	KAl(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O	1200	-10 100

Таблица 21

Таблица стандартных термодинамических функций

- а) изменения теплосодержания ΔI° , б) изменения свободной энергии ΔF° и
 в) абсолютное значение энтропии S° при 25°C и $P=1 \text{ атм}$
 г—газ; ж—жидкость; р—раствор; тв.—твердое вещество

Вещество	Состояние	Изменение тепло- содержания ΔI° (энтальпия, ΔH°)	Изменение свободной энергии ΔF°	Значение энтропии S°
		ккал/кг-мол		

Элементы

H_2	г	0	0	31,23
$\text{H}_{\text{атом.}}$	»	+ 51 800	+ 48 300	27,41
O_2	»	0	0	49,02
$\text{O}_{\text{атом.}}$	»	+ 33 930	+ 3 885	57,0
N_2	»	0	0	45,79
Cl_2	»	0	0	53,31
$\text{Cl}_{\text{атом.}}$	»	+ 28 430	+ 25 040	38,02
Br_2	ж	0	0	35,78
Br_2	г	+ 7 590	+ 760	58,67
J_2	тв.	0	0	13,56
J_2	г	+ 15 120	+ 4 620	62,29
$\text{J}_{\text{атом.}}$	»	+ 1 758	+ 1 439	41,83
$\text{S}_{\text{ромб.}}$	тв.	0	0	7,78
$\text{S}_{\text{монокл.}}$	»	—	+ 18	—
S_2	г	+ 29 640	+ 18 280	53,64
S_8	»	—	+ 11 900	—
$\text{C}_{\text{графит}}$	тв.	0	0	1,36
$\text{C}_{\text{алмаз}}$	»	+ 450	+ 220	0,59
Si	»	0	0	4,5
Li	»	0	0	7,6
Na	»	0	0	12,25
K	»	0	0	15,2
Mg	»	0	0	7,76
Ca	»	0	0	7,92
Al	»	0	0	6,64
Pb	»	0	0	15,49
Cu	»	0	0	7,82
Ag	»	0	0	10,0
Sn-α	»	0	0	9,23

Таблица 21 (Продолжение)

Вещество	Состояние	Изменение тепло- содержания ΔI° (энтальпия ΔH°)	Изменение свободной энергии ΔF°	Значение энтропии S°
		ккал/кг-мол		
Zn	тв.	0	0	10,0
Sb	»	0	0	10,5
Fe- α	»	0	0	6,54
Mn	»	0	0	7,3
Ni	»	0	0	7,1
Hg	ж	0	0	17,71
Hg	г	+ 14 600	+ 7 630	41,51

Неорганические соединения

H ₂ O	г	— 57 801	— 54 629	45,1
H ₂ O	ж	— 68 318	— 56 681	16,71
H ₂ O	тв.	— 44 870	— 28 200	24,4
HCl	г	— 22 030	— 2 274	44,66
HBr	»	— 8 310	— 12 500	47,48
HJ	»	+ 6 500	+ 460	49,4
HCN	»	+ 32 900	+ 28 510	54,63
H ₂ S	»	— 4 800	— 78 300	49,2
NH ₃	»	— 11 040	— 3 940	45,95
N ₂ O	»	+ 19 470	+ 24 770	52,58
NO	»	+ 21 530	+ 20 100	52,20
NO ₂	»	+ 7 960	+ 12 280	57,5
N ₂ O ₄	»	+ 2 240	+ 23 440	72,7
C ₂ N ₂	»	—	+ 92 000	—
CO	»	— 26 393	— 32 778	47,28
CO ₂	»	— 94 030	— 94 242	51,09
CCl ₄	»	— 25 600	— 16 500	74,2
CS ₂	»	+ 35 200	+ 17 600	76,0
SO ₂	»	— 70 940	— 71 600	59,0
SO ₃	»	— 94 440	— 87 000	56,4
SiO ₂	тв.	— 207 850	—	10,35
NaCl	»	— 98 300	— 91 800	17,10
KCl	»	— 104 400	— 97 600	19,1
NaBr	»	— 86 800	— 83 100	17,8

Таблица 21 (Продолжение)

Вещество	Состояние	Изменение тепло- содержания ΔI° (энтальпия ΔH°)	Изменение свободной энергии ΔF°	Значение энтропии S°
		ккал/кг-мол		
KBr	тв.	— 94 100	— 90 500	21,0
NaJ	»	— 69 200	— 68 500	23,5
KJ	»	— 78 700	— 77 500	25,0
NaOH	»	— 102 700	— 90 800	12,4
KOH	»	— 102 600	— 93 000	23,0
NH ₄ OH	р	—	— 62 860	—
MgO	тв.	— 145 800	— 138 100	6,4
CaO	»	— 151 700	— 141 700	9,0
HgO	»	— 21 740	— 14 000	16,4
SnO	»	— 67 900	— 63 300	13,86
ZnO	»	— 83 300	— 76 100	10,4
CuO	»	— 34 900	— 28 400	10,4
Cu ₂ O	»	— 39 300	— 34 500	24,1
MnO	»	— 96 700	— 91 500	14,4
PbO	»	— 52 350	— 45 000	16,9
NiO	»	— 58 300	— 50 330	8,97
FeO	»	— 64 200	— 58 700	12,7
Fe ₂ O ₂	»	— 195 200	— 176 100	22,6
Fe ₃ O ₄	»	— 266 800	— 241 900	34,2
Al ₂ O ₃	»	— 393 300	— 371 400	12,4
CaS	»	— 116 000	— 117 000	13,5
ZnS	»	— 41 500	— 42 700	13,8
FeS	»	— 22 800	— 23 600	17,0
CuS	»	— 11 700	— 11 800	15,9
Cu ₂ S-α	»	— 18 900	— 30 100	28,95
PbS	»	— 22 490	— 26 280	22,17
NaNO ₂	»	— 112 500	— 88 400	27,9
KNO ₂	»	— 118 800	— 95 800	31,8
HClO	р	—	— 19 018	—
HClO ₃	»	—	— 250	—
H ₂ SO ₄	»	—	— 176 500	—
HNO ₃	»	—	— 26 500	—
HNO ₃	г	—	+ 8 290	—

Таблица 21 (Продолжение)

Вещество	Состояние	Изменение теплосодержания ΔI° (энтальпия ΔH°)	Изменение свободной энергии ΔF°	Значение энтропии S°
		ккал/кг-мол		

Органические соединения

CH_4 (метан)	г	-17 870	-12 090	44,44
C_2H_6 (этан)	»	-20 190	-7 790	54,84
C_3H_8 (пропан)	»	-24 750	-5 550	64,59
C_4H_{10} (н-бутан)	»	-29 700	-3 630	74,1
C_5H_{12} (н-пентан)	»	-34 700	-1 620	83,2
C_6H_{14} (н-гексан)	»	-40 000	+80	92,3
C_2H_4 (этилен)	»	+12 560	+16 280	52,7
C_3H_6 (пропилен)	»	+4 960	+14 730	65,02
C_4H_8 (1-бутен)	»	+380	+16 810	75,3
C_2H_2 (ацетилен)	»	+57 150	+49 970	48,03
C_6H_6 (бензол)	ж	+11 120	+29 400	40,56
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ (толуол)	»	+1 930	+26 500	52,06
C_{10}H_8 (нафталин)	тв.	+18 130	+45 200	47,74
$\text{C}_{14}\text{H}_{10}$ (антрацен)	»	+28 390	+64 800	53,09
$\text{C}_{14}\text{H}_{10}$ (фенантрен)	»	+16 940	+54 100	50,59
CH_3OH	ж	-57 030	-39 960	31,09
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	»	-66 350	-42 200	39,94
$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	»	-73 210	-40 900	45,16
$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	»	-79 610	-40 400	54,6
$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$	»	-85 770	-39 100	62,2
HCOH	г	-28 480	-27 100	52,4
HCOOH	ж	-99 450	-85 200	33,7
CH_3COOH	»	-116 000	-94 500	42,1
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	тв.	-16 550	-11 000	34,0
$\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}_3$	ж	-57 300	-35 100	47,9
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	»	+63 680	+35 400	45,54
$\text{NH}_2\text{CO}\cdot\text{NH}_2$	тв.	-78 600	-47 300	29,3
$\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ (хинон)	»	-45 600	-21 800	39,6

Таблица 21 (Продолжение)

Вещество	Состояние	Изменение теплосодержания ΔI°	Изменение свободной энергии ΔF°	Значение энтропии S°
		ккал/кг-мол		
И о н ы				
H ⁺	раствор	0,00	0,00	0,00
Na ⁺	»	—57 480	—62 580	+14,0
K ⁺	»	—60 270	—67 320	+24,2
Ag ⁺	»	+25 520	+18 430	+17,54
Mg ⁺⁺	»	—110 230	—53 910	—31,6
Ca ⁺⁺	»	—129 740	—66 120	—11,4
Fe ⁺⁺	»	—20 600	—10 140	—25,9
Cu ⁺⁺	»	+15 100	+15 530	—25,6
Zn ⁺⁺	»	—36 300	—17 560	—25,7
Hg ₂ ⁺⁺	»	+40 000	+20 960	+17,7
Cd ⁺⁺	»	—17 600	—9 220	—16,4
Mn ⁺⁺	»	—40 200	—24 190	—19,1
Ni ⁺⁺	»	—15 200	—6 440	—
Al ⁺⁺⁺	»	—126 300	—38 480	—76,0
Fe ⁺⁺⁺	»	—9 300	—920	—61
Cr ⁺⁺⁺	»	—64 600	—16 360	—
OH'	»	—54 660	—32 260	—2,5
Ce'	»	—39 687	+31 350	+13,5
Br'	»	—28 670	+24 880	+19,7
I'	»	—13 870	—12 310	+25,3

Температурная зависимость изменения свободной энергии некоторых химических соединений при $P = 1 \text{ атм}$

Химическое соединение	Реакция образования	Изменение свободной энергии ΔF , ккал/г-моль
$\text{CO}_{\text{газ}}$	Из элементор	$-26\,600 - 4,945 T \lg T + 2,15 \cdot 10^{-3} T^2 - 0,2 \cdot 10^{-6} T^3 - 8,2 T$
$\text{CO}_{2\text{газ}}$	»	$-94\,110 + 1,38 T \lg T - 0,65 \cdot 10^{-3} T^2 + 0,11 \cdot 10^{-6} T^3 - 3,74 T$
$\text{H}_2\text{O}_{\text{газ}}$		$-57\,410 + 2,162 T \lg T - 1,65 \cdot 10^{-3} T^2 - 0,37 \cdot 10^{-6} T^3 + 3,92 T$
$\text{NO}_{\text{газ}}$		$21\,605 - 3,47 T$
$\text{NH}_{3\text{газ}}$		$-9\,500 + 11,408 T \lg T + 0,575 \cdot 10^{-3} T^2 - 0,85 \cdot 10^{-6} T^3 - 9,61 T$
$\text{H}_2\text{S}_{\text{газ}}$		$-19\,200 + 2,162 T \lg T - 1,65 \cdot 10^{-3} T^2 - 0,37 \cdot 10^{-6} T^3 + 1,65 T$
$\text{SO}_{2\text{газ}}$		$-83\,260 + 6,225 T \lg T - 2,8 \cdot 10^{-3} T^2 - 0,31 \cdot 10^{-6} T^3 + 0,90 T$
$\text{HCl}_{\text{газ}}$		$-21\,870 + 1,035 T \lg T - 0,025 \cdot 10^{-3} T^2 - 5,31 T$
$\text{CH}_3\text{OH}_{\text{газ}}$		$-41\,760 + 35,305 T \lg T - 12 \cdot 10^{-3} T^2 - 61,2 T$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{\text{газ}}$		$-49\,770 + 47,035 T \lg T - 13 \cdot 10^{-3} T^2 - 75,5 T$
$\text{HCOH}_{\text{газ}}$		$-26\,900 + 11,155 T \lg T - 0,005 T^2 - 23,5 T$
$\text{CH}_3\text{CHO}_{\text{газ}}$		$-43\,400 + 37,1 T$

Таблица 22 (Продолжение)

Химическое соединение	Реакция образования	Изменение свободной энергии ΔF , кал./моль
$\text{C}_2\text{H}_5\text{COONH}_{\text{газ}}$	Из элементов	$-105\,300 \pm 47,1\,T$
CaCO_3	$\text{CaO} + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3$	$+42\,216 - 5,52\,T \lg T + 3,55 \cdot 10^{-3}T^2 - 0,31 \cdot 10^{-6}T^3 - 23\,698\,T$
$\text{NO}_{\text{газ}}$	Из элементов	$+21\,605 - 2,47\,T$
$\text{NO}_{2\text{газ}}$	$\text{NO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{NO}_2$	$-14\,170 + 6,325\,T \lg T - 2,8 \cdot 10^{-3}T^2 + 0,31 \cdot 10^{-6}T^3 + 2,73\,T$
$\text{N}_2\text{O}_{4\text{газ}}$	$2\text{NO}_2 = \text{N}_2\text{O}_4$	$-13\,600 \pm 41,6\,T$
NH_4SH	$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{S} = \text{NH}_4\text{SH}$	$-22\,240 \pm 70,148\,T$ (от 277 до 300° K)
$\text{NOCl}_{\text{газ}}$	$\text{NO} + \frac{1}{2}\text{Cl}_2$	$-9\,100 \pm 14,3\,T$
2NaHCO_3	$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}_{\text{газ}} + \text{CO}_2$	$-30\,600 - 81,86\,T$
$\text{SO}_{3\text{газ}}$	$\text{SO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{SO}_3$	$-22\,600 \pm 21,36\,T$
$\text{CH}_{4\text{газ}}$	Из элементов	$-14\,343 + 25,53\,T \lg T - 8,1 \cdot 10^{-3}T^2 + 0,6 \cdot 10^{-6}T^3 - 51,591$
$\text{HCl}_{\text{газ}}$	»	$-21\,870 + 1,035 \lg T - 0,025 \cdot 10^{-3}T - 5,31\,T$
$\text{HBr}_{\text{газ}}$	»	$-11\,970 + 1,035 \lg T - 0,025 \cdot 10^{-3}T - 5,74\,T$
$\text{HI}_{\text{газ}}$	»	$-1\,270 + 1,035 \lg T - 0,025 \cdot 10^{-3}T - 5,01\,T$

Температурная зависимость теплового эффекта и константы равновесия важнейших химических реакций при $P = 1$ атм

№ п/п	Реакция и ее тепловой эффект при 20°C	Константа равновесия	$q = q_0 + \alpha T + \beta T^2 + \gamma T^3 = -4,574 q'_0 + 1,98 \alpha' T + 4,574 \beta' T^2 + 4,574 \gamma' T^3$ $\lg K_p = \frac{q_0'}{T} + \alpha' \lg T + \beta' T + \gamma' T^2 + C$
1	$2H_2 + O_2 = 2H_2O + 115\,700$	$K_p = \frac{p_{H_2}^2 \cdot p_{O_2}}{p_{H_2O}^2}$	$q = 114025 + 6,24T - 0,001844T^2 + 0,158 \cdot 10^{-6} T^3$ $\lg K_p = -\frac{25116,1}{T} + 0,9466 \lg T + 0,0007216 T - 0,1618 \cdot 10^{-6} T^2 + 1,714$
2	$H_2 + Cl_2 = 2HCl + 44\,000$	$K_p = \frac{p_{H_2} \cdot p_{Cl_2}}{p_{HCl}^2}$	$q = 43\,738 + 0,9 T + 0,5 \cdot 10^{-6} T^2$ $\lg K_p = -\frac{9\,586}{T} + 0,44 \lg T - 2,16$
3	$2Cl_2 + 2H_2O = 4HCl + O_2 - 27\,700$	$K_p = \frac{p_{HCl}^4 \cdot p_{O_2}}{p_{Cl_2}^2 \cdot p_{H_2O}^2}$	$q = -26\,550 - 4,44 T + 0,001854 T^2 - 0,158 \cdot 10^{-6} T^3$ а) $\lg K_p = -\frac{5\,750}{T} + 2,136 \lg T + 0,000857 T - 0,0683 \cdot 10^{-6} T^2 - 0,296$ б) $\lg K_p = -\frac{6\,010}{T} + 1,02 \lg T - 0,0024 T - 5,83$
4	$Cl_2 + CO = COCl_2 + 26\,200$	$K_p = \frac{p_{Cl_2} \cdot p_{CO}}{p_{COCl_2}}$	значение q см. примечание 1 $K_p = -\frac{5\,020}{T} + 1,75 \lg T - 1,158$

Таблица 23 (Продолжение)

№ п/п	Реакции и ее тепловой эффект при 20° С	Константы равновесия	$q = q_0 + \alpha T + \beta T^2 + \gamma T^3 = -4,574q_0' + 1,98\alpha T + 4,574\beta T^2 + 4,574\gamma T^3$ $\lg K_p = -\frac{q_0'}{T} + \alpha' \lg T + \beta' T + \gamma' T^2 + C$
5	$C + O_2 = CO_2 + 97\,800$	$K_p = \frac{p_{O_2}}{p_{CO_2}}$	$q = 97\,853 - 0,469 T + 0,000879 T^2 + 0,62 \cdot 10^{-6} T^3$ $\lg K_p = -\frac{20582,8}{T} + 0,302 \lg T - 0,000143 T + 0,0196 \cdot 10^{-6} T^2 - 0,62$
6	$2C + O_2 = 2CO + 59\,400$	$K_p = \frac{p_{O_2}}{p_{CO}^2}$	$q = 60\,320 - 4,298 T + 0,003594 T^2 + 1,25 \cdot 10^{-6} T^3$ $\lg K_p = -\frac{11635,1}{T} - 2,1656 \lg T + 0,0009394 T - 0,1064 \cdot 10^{-6} T^2 - 3,394$
7	$C + 2H_2 = CH_4 + 18\,600$	$K_p = \frac{p_{H_2}^2}{p_{CH_4}}$	$q = 15\,713 + 11,351 T - 0,00673 T^2 + 2,182 \cdot 10^{-6} T^3$ $\lg K_p = -\frac{3\,140}{T} + 5,58 \lg T - 0,00177 T - 13,1 \cdot 10^{-6} T^2 - 11,3$
8	$2C + 2H_2 = C_2H_4 + 20\,900$	$K_p = \frac{p_{C_2H_4}}{p_{H_2}^2}$	$q = -18\,000 - 11,1 T + 0,00465 T^2 + 0,8 \cdot 10^{-6} T^3$ $\lg K_p = -\frac{3\,540}{T} - 5,589 \lg T + 0,001025 T + 0,175 \cdot 10^{-6} T^2 + 13,04$
9	$2C + H_2 = C_2H_2 + 54\,800$	$K_p = \frac{p_{C_2H_2}}{p_{H_2}}$	$\lg K_p = -\frac{1\,190}{T} + 2,37$ (приближенно)

Таблица 23 (Продолжение)

№ п/п	Реакция и ее тепловой эффект при 20° С	Константа равновесия	$q = q_0 + \alpha T + \beta T^2 + \gamma T^3 = -4,574q_0' + 1,98x' /$ $+ 4,574\beta T^2 + 4,574\gamma T^3$ $\lg K_p = -\frac{q_0'}{T} + \alpha' \lg T + \beta' T + \gamma' T^2 + C$
10	$C + H_2O = CO + H_2 - 28150$	$K_p = \frac{p_{CO} \cdot p_{H_2}}{p_{H_2O}}$	$q = -26853 - 5,269 T + 0,002719 T^2$ $+ 0,546 \cdot 10^{-6} T^3$ $\lg K_p = \frac{6740,5}{T} - 1,5561 \lg T - 1,092 \cdot 10^{-4} T$ $- 0,028 \cdot 10^{-6} T^2 + 2,554$
11	$C + 2H_2O = CO_2 + 2H_2 - 17900$	$K_p = \frac{p_{CO_2} \cdot p_{H_2}^2}{p_{H_2O}^2}$	$q = -16172 - 6,709 T + 0,002723 T^2$ $+ 0,462 \cdot 10^{-6} T^3$ $\lg K_p = -\frac{4533,3}{T} + 0,6446 \lg T + 0,0008646 T$ $+ 0,1814 \cdot 10^{-6} T^2 - 2,336$
12	$C + CO_2 = 2CO - 38400$	$K_p = \frac{p_{CO}^2}{p_{CO_2}}$	$q = -37533 - 3,829 T + 0,002715 T^2$ $+ 0,63 \cdot 10^{-6} T^3$ а) $\lg K_p = -\frac{8947,7}{T} + 2,4673 \lg T - 0,0010824 T$ $+ 0,116 \cdot 10^{-6} T^2 - 2,772$ б) $\lg K_p = -\frac{8200}{T} + 1,75 \lg T + 0,006 T + 3,8$ (приближенно)

Таблица 23 (Продолжение)

п/п №	Реакция и ее тепловой эффект при 20° С	Константа равновесия	$q = q_0 + \alpha T + \beta T^2 + \gamma T^3 = -4,574q_0' + 1,982\gamma T + 4,574\beta T^2 + 4,574\gamma T^3$ $\lg K_p = -\frac{q_0'}{T} + \alpha' \lg T + \beta' T + \gamma' T^2 + \epsilon$
13	$C + S_2 = CS_{2\text{ газ}} - 12\,500$	$K_p = \frac{[S_2]}{[CS_2]}$	$\lg K_p = -\frac{1\,890}{T} + 1,75 \lg T - 1,56 \text{ (приблизленно)}$
14	$2CO + O_2 = 2CO_2 + 136\,200$	$K_p = \frac{p_{CO}^2 \cdot p_{O_2}}{p_{CO_2}^2}$	$q = 135\,386 + 3,36T - 0,001836T^2 - 0,01 \cdot 10^{-6}T^3$ $\lg K_p = -\frac{29530,5}{T} + 2,769 \lg T - 0,001225T + 0,1356 \cdot 10^{-6}T^2 + 2,150$
15	$CO + H_2O = H_2 + CO_2 + 10\,250$	$K_p = \frac{p_{CO} \cdot p_{H_2O}}{p_{H_2} \cdot p_{CO_2}}$	$q = 10\,681 - 1,44T - 0,4 \cdot 10^{-4}T^2 + 0,084 \cdot 10^{-6}T^3$ а) $\lg K_p = \frac{2203,24}{T} - 5,1588 \cdot 10^{-5}T - 2,5426 \cdot 10^{-7}T^2 + 7,461 \cdot 10^{-11}T^3 + 2,3$ б) $\lg K_p = -\frac{2059}{T} + 1,5904 \lg T - 1,817 \cdot 10^{-3}T + 5,65 \cdot 10^{-7}T^2 - 8,24 \cdot 10^{-11}T^3 - 1,5313$
16	$CO + 2H_2 = CH_3OH_{\text{газ}} + 21\,660$	$K_p = \frac{p_{CO} \cdot p_{H_2}^2}{p_{CH_3OH}}$	$\lg K_p = -\frac{3\,724}{T} + 9,1293 \lg T - 0,00308T - 13,412$

Таблица 23 (Продолжение)

№ п/п	Реакция и ее тепловой эффект при 20° С	Константа равновесия	$q = q_0 + \alpha T + \beta T^2 + \gamma T^3 = -4,574q_0' + 1,98\alpha' T +$ $+ 4,574 \beta' T^2 + 4,574 \gamma' T^3$ $\lg K_p = -\frac{q_0'}{T} + \alpha' \lg T + \beta' T + \gamma' T^2 + C$
17	$\text{CO} + \text{H}_2 = \text{HCOH}_{\text{газ}} + 870$	$K_p = \frac{p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{H}_2}}{p_{\text{HCOH}}}$	$\lg K_p = -\frac{374}{T} + 5,431 \text{ (приближенно)}$
18	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + 3\text{H}_2 - 46\,750$	$K_p = \frac{p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{H}_2}^3}{p_{\text{CH}_4} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}}$	$q = -42\,566 - 16,62 T + 0,00945 T^2 -$ $- 1,636 \cdot 10^{-6} T^3$ $\lg K_p = -\frac{9874}{T} + 7,14 \lg T - 0,00188 T +$ $+ 0,094 \cdot 10^{-6} T^2 - 8,64$
19	$\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 4\text{H}_2 - 36\,500$	$K_p = \frac{p_{\text{CO}_2} \cdot p_{\text{H}_2}^4}{p_{\text{CH}_4} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}^2}$	$q = -31\,885 - 18,060 T + 0,009453 T^2 -$ $- 1,72 \cdot 10^{-6} T^3$ $\lg K_p = -\frac{7\,674}{T} + 6,23 \lg T - 0,000906 T -$ $- 0,0546 \cdot 10^{-6} T^2 - 8,72$
20	$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 = 2\text{CO} + 2\text{H}_2 - 57\,000$	$K_p = \frac{p_{\text{CO}}^2 \cdot p_{\text{H}_2}}{p_{\text{CH}_4} \cdot p_{\text{CO}_2}}$	$q = -53\,246 - 15,18 T + 0,008445 T^2 -$ $- 1,552 \cdot 10^{-6} T^3$ $\lg K_p = -\frac{11\,087,7}{T} + 3,1127 \lg T -$ $- 0,0028524 T + 13,216 \cdot 10^{-6} T^2 - 8,528$

Таблица 23 (Продолжение)

№ п/п	Реакция и ее тепловой эффект при 20° С	Константа равновесия	
21	$C_2H_4 + H_2O = C_2H_5OH$ — 14 230	$K_p = \frac{p_{C_2H_5OH}}{p_{C_2H_4} \cdot p_{H_2O}}$	$q = q_0 + \gamma T + \beta T^2 + \gamma T^3 = -4,574q_0' + 1,95\gamma T +$ $+ 4,574 \beta T^2 + 4,574 \gamma T^3$ $\lg K_p = -\frac{q_0'}{T} + \gamma' \lg T + \beta' T + \gamma' T^2 + C$
22	$C_6H_6 + 3H_2 = C_6H_{12}$ + 83 490 — теплота испарения циклогексана	$K_p = \frac{p_{C_6H_6} \cdot p_{H_2}^3}{p_{C_6H_{12}}}$	$\lg K_p = -\frac{1090}{T} + 4,71 \lg T - 0,00235 T - 7,05$
23	$C_2H_5OH = CH_3COH$ H_2 — 7 100	$K_p = \frac{p_{CH_3COH} \cdot p_{H_2}}{p_{C_2H_5OH}}$	$\lg K_p = -\frac{9590}{T} + 9,9194 \lg T - 0,002285 T - 8,565$
24	$2S = S_2 + 120 000$ (см. примечание 3)	$K_c = \frac{[S]^2}{[S_2]}$	$\lg K_p = -\frac{2492}{T} + 2,0132 \lg T - 2,186$ $\lg K_c = -\frac{26250}{T} + 8,58$
25	$3S_2 = S_6 + 64 000$ (см. примечание 2)	$K_p = \frac{p_{S_2}^3}{p_{S_6}}$	$\lg K_p = -\frac{14 000}{T} + 3,5 \lg T + 5,325$
26	$4S_8 = 3S_6 + 20 000$ (см. примечание 2)	$K_p = \frac{p_{S_6}^4}{p_{S_8}^3}$	$\lg K_p = -\frac{6340}{T} + 1,75 \lg T + 3,86$
27	$\frac{1}{2} S_2 + H_2 = H_2S + 19 600$	$K_p = \frac{p_{H_2} \sqrt{p_{S_2}}}{p_{H_2S}}$	$\lg K_p = -\frac{4200}{T} + 0,474 \lg T + 0,000361 T +$ $+ 0,081 \cdot 10^{-5} T^2 + 0,36$

Таблица 23 (Продолжение)

№ п/п	Реакция и ее тепловой эффект при 20°C	Константа равновесия	$q = q_0 + \alpha T + \beta T^2 + \gamma T^3 = -4,574q_0' + 1,98\alpha T +$ $+ 4,574\beta T^2 + 4,574\gamma T^3$ $\lg K_p = -\frac{q_0'}{T} + \alpha' \lg T + \beta' T + \gamma' T^2 + C$
28	$2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3 + 45\,800$	$K_p = \frac{p_{\text{SO}_2}^2 \cdot p_{\text{O}_2}}{p_{\text{SO}_3}^2}$	а) $\lg K_p = -\frac{9\,480}{T} + 6,38 \lg T - 0,0049T - 5,41$ б) $\lg K_p = -\frac{9\,231}{T} + 1,75 \lg T + 3,4$ (приближенно) в) $\lg K_p = -\frac{10\,373}{T} - 1,222 \lg T + 13,80$ (приближенно)
29	$2\text{SO}_2 + 4\text{H}_2 = \text{S}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 63\,800$	$K_p = \frac{p_{\text{SO}_2}^2 \cdot p_{\text{H}_2}^4}{p_{\text{H}_2\text{O}}^4 \cdot p_{\text{S}_2}}$	$\lg K_p = -\frac{13\,810}{T} - 0,877 \lg T + 0,00267T -$ $- 0,46 \cdot 10^{-6} T^2 + 3,38$
30	$2\text{SO}_2 + 4\text{CO} = \text{S}_2 + 4\text{CO}_2 + 104\,800$	$K_p = \frac{p_{\text{SO}_2}^2 \cdot p_{\text{CO}}^4}{p_{\text{CO}_2}^4 \cdot p_{\text{S}_2}}$	$\lg K_p = -\frac{23\,000}{T} + 4,34 \lg T - 1,62 \cdot 10^{-3} T +$ $+ 0,23 \cdot 10^{-6} T^2 - 2,43$
31	$\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4 + 21\,300$	$K_c = \frac{[\text{H}_2\text{O}] \cdot [\text{SO}_3]}{[\text{H}_2\text{SO}_4]}$	значение q см. примечание 1 $\lg K_c = -\frac{5\,000}{T} + 0,75 \lg T - 0,00057T + 4,086$

Таблица 23 (Продолжение)

№ п/п	Реакция и ее тепловой эффект при 20°C	Константа равновесия	
32	$N_2 + O_2 = 2NO - 43\,200$	$K_p = \frac{p_{NO}^2}{p_{N_2} p_{O_2}}$	$q = q_0 + \alpha T + \beta T^2 + \gamma T^3 = -4,574q_0' + 1,98\alpha' T +$ $+ 4,574\beta' T^2 + 4,574\gamma' T^3$ $\lg K_p = -\frac{q_0'}{T} + \alpha' \lg T + \beta' T + \gamma' T^2 + C$ а) $\lg K_p = -\frac{9\,397}{T} - 1,75 \lg T + 0,0068T -$ $- 2,97 \cdot 10^{-6} T^2 + 0,442 \cdot 10^{-9} T^3 - 1,6$ б) $\lg K_p = -\frac{10\,900}{T} + 1,26$ (приближенно)
33	$\frac{1}{2} N_2 + \frac{3}{2} H_2 = NH_3 + 11\,000$	$K_p = \frac{\sqrt{p_{N_2} \cdot p_{H_2}^3}}{p_{NH_3}}$	$q = 9\,110 + 7,55T - 0,003975T^2 + 0,67 \cdot 10^{-6} T^3$ $\lg K_p = -\frac{2074,8}{T} + 2,4943 \lg T + \beta T -$ $- 0,18564 \cdot 10^{-6} T^2 + J$ значения β и J см. примечание 3
34	$2NO + O_2 = 2NO_2 + 27\,000$	$K_p = \frac{p_{NO}^2 p_{O_2}}{p_{NO_2}^2}$	значение q см. примечание 1 $\lg K_p = -\frac{5\,749}{T} + 1,75 \lg T - 0,0005 T + 2,839$
35	$2NO_2 = N_2O_4 + 13\,600$	$K_p = \frac{p_{N_2O_4}^2}{p_{N_2O_2}^2}$	значение q см. примечание 1 $\lg K_p = -\frac{2\,692}{T} - 1,75 \lg T + 0,00483 T -$ $- 7\,144 \cdot 10^{-6} T^2 + 3,062$
36	$4NH_3 + 5O_2 = 4NO + 6H_2O + 216\,700$	$K_p = \frac{p_{NH_3}^4 \cdot p_{O_2}^5}{p_{NO}^4 \cdot p_{H_2O}^6}$	$q = 219\,180 - 11,20T + 0,01007 T^2 - 2,13 \cdot 10^{-6} T^3$ $\lg K_p = -\frac{47\,500}{T} - 1,75 \lg T - 8,4$

Таблица 23 (Продолжение)

№	Реакция и ее тепловой эффект при 20° С	Константа равновесия	$q = q_0 + \alpha T + \beta T^2 + \gamma T^3 = -4,574q_0' + 1,98\alpha T + 4,574\beta T^2 + 4,574\gamma T^3$ $\lg K_p = -\frac{q_0'}{T} + \alpha' \lg T + \beta T + \gamma T^2 + C$
37	$4\text{NH}_3 + 3\text{O}_2 = 2\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O} + 303\,100$	$K_p = \frac{p_{\text{NH}_3}^4 \cdot p_{\text{O}_2}^3}{p_{\text{N}_2}^2 \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}^6}$	$q = 305\,495 - 11,30 T + 0,011\,327 T^2 - 2,173 \cdot 10^{-6} T^3$ $\lg K_p = -\frac{66\,250}{T} - 1,75 \lg T - 5,2$
38	$2\text{Me} + \text{O}_2 = 2\text{MeO} + q$ (см. примечание 4)	$K_p = p_{\text{O}_2}$	$\lg K_p = -\frac{q}{4,573 T} + 1,75 \lg T + 2,8$
39	$\text{MeCO}_3 = \text{MeO} + \text{CO}_2 + q$ (см. примечание 4)	$K_p = p_{\text{CO}_2}$	$\lg K_p = -\frac{q}{4,573 T} + 1,75 \lg T + 3,2$
40	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO} = 3\text{FeO} + \text{CO}_2 - 5\,350$	$K_p = \frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}}$	$\lg K_p = -\frac{1\,373}{T} - 0,341 \lg T + 0,41 \cdot 10^{-3} T + 2,303$
41	$\text{FeO} + \text{CO} = \text{Fe} + \text{CO}_2 + 3\,150$	$K_p = \frac{p_{\text{CO}}}{p_{\text{CO}_2}}$	$\lg K_p = -\frac{381}{T} + 2,110 \lg T - 0,395 \cdot 10^{-3} T - 5,357$
42	$\text{PbO} + \text{CO} = \text{Pb} + \text{CO}_2$	$K_p = \frac{p_{\text{CO}}}{p_{\text{CO}_2}}$	$\lg K_p = -\frac{3\,250}{T} + 0,417 \cdot 10^{-3} T + 0,3$
43	$\text{Cu}_2\text{O} + \text{CO} = 2\text{Cu} + \text{CO}_2 + 27\,200$	$K_p = \frac{p_{\text{CO}}}{p_{\text{CO}_2}}$	$\lg K_p = -\frac{5\,980}{T} + 0,74 \lg T - 0,306 \cdot 10^{-3} T + 0,11 \cdot 10^{-6} T^2 - 1,53$

Таблица 23 (Продолжение)

№ п.п.	Реакция и ее тепловой эффект при 20°C	Константа равновесия	$q = q_0 + \alpha T + \beta T^2 + \gamma T^3 = -4,574q_0' + 1,98 \alpha' T + 4,574\beta T^2 + 4,574\gamma T^3$ $\lg K_p = -\frac{q_0'}{T} + \alpha' \lg T + \beta' T + \gamma' T^2 + C$
44	$ZnO + CO = Zn_{газ} + CO_2 - 46\,300$	$K_p = \frac{p_{Zn} \cdot p_{CO_2}}{p_{CO}}$	$\lg K_p = -\frac{10360}{T} - 0,348 \lg T - 0,72 \cdot 10^{-3} T + 0,137 \cdot 10^{-6} T^2 + 8,36$
45	$MgO + C + Mg_{газ} + CO - 162\,500$	$K_p = p_{Mg} \cdot p_{CO}$	$\lg K_p = -\frac{35520}{T} - 10,33$ (приближенно)

Примечания: 1. В практике работы промышленных установок реакции 4, 31, 34 и 35 обычно протекают при сравнительно низких температурах. Поэтому значения тепловых эффектов для них без какой-либо значительной ошибки можно брать непосредственно из таблицы 17 (при 20°C).

2. Практически можно считать, что молекула паробразной серы при температуре около 500°C состоит из 8 атомов (т. е. имеет химическую формулу S_8); при температуре около 800°C—из 6 атомов (S_6) и выше 2000°C—из 2 атомов (S_2).

3. Коэффициент β и постоянная J зависят от давления. Числовые их значения для различных давлений следующие:

Давление ата	β	J	Давление ата	β	J
1	+ 0,000125	-2,100	100	+ 1,256 $\cdot 10^{-4}$	-2,113
10	0	-1,993	300	+ 1,256 $\cdot 10^{-4}$	-2,206
30	+ 3,4 $\cdot 10^{-5}$	-2,021	600	+ 1,0856 $\cdot 10^{-3}$	-3,059
50	+ 1,256 $\cdot 10^{-4}$	-2,090	1000	+ 2,6833 $\cdot 10^{-3}$	-4,473

4. Ме означает атом двухвалентного металла (например, Са, Mg и т. п.); q —тепловой эффект реакции при 20°C (табличное значение).

Т а б л и ц а 24

**Условные химические константы для подсчета по уравнению Нернста
константы равновесия химических реакций**

Вещество	Значение условной химической константы	Вещество	Значение условной химической константы
H ₂	1,6	CO ₂	3,3
N ₂	2,6	NO ₂	3,5
O ₂	2,8	NH ₃	3,3
Cl ₂	3,1	CH ₄	2,5
Br ₂	3,2	CS ₂	3,1
J ₂	3,9	H ₂ O	3,6
HCl	3,0	CCl ₄	3,1
HBr	3,2	C ₂ H ₂	3,2
HJ	3,4	C ₂ H ₄	2,8
NO	3,5	C ₆ H ₆	3,0
CO	3,5	CH ₃ Cl	3,2
N ₂ O	3,3	S ₂	2,8
H ₂ S	3,0	SO ₃	3,0
SO ₂	3,2		

Т а б л и ц а 25

Значения функции $f = \ln \frac{T}{298} + \frac{298}{T} - 1$
при разных температурах

T° K	f	$\frac{f}{4,573}$
300	0,00	0,00
400	0,039	0,0085
500	0,113	0,0250
600	0,196	0,0430
700	0,279	0,0610
800	0,360	0,0785
900	0,436	0,0955
1000	0,508	0,1110
1100	0,576	0,1265
1200	0,641	0,1400
1300	0,702	0,1535
1400	0,759	0,1660
1500	0,814	0,1780
1600	0,866	0,1895
1700	0,916	0,2005
1800	0,993	0,2105
1900	1,009	0,2205
2000	1,052	0,2300
2200	1,134	0,2480
2500	1,246	0,2725
3000	1,408	0,3080

Таблица 26

Растворимость некоторых газов в воде при различных температурах

Газ	Количество мл газа (приведенного к 0° и 760 мм рт. ст.) растворяющихся в 1 л воды								
	0°	10°	15°	20°	25°	30°	40°	50°	60°
Азот N_2	23,5	19,0	17,5	16,0	14,9	13,4	11,8	10,9	10,2
Ацетилен C_2H_2 1730	1310	1140	1030	920	840	—	—	—	—
Водород H_2 . . .	21,7	20,0	19,0	18,2	17,7	17,2	16,6	16,3	16,2
Кислород O_2 . .	48,9	38,0	34,0	31,0	28,1	26,1	23,1	20,9	19,5
Метан CH_4 . . .	55,6	41,8	36,2	33,1	30,4	27,6	23,7	21,3	19,5
Оксись углерода CO	35,4	28,2	25,0	23,2	21,0	20,0	17,8	16,2	14,9
Сернистый газ SO_2	800	570	470	395	330	270	190	—	—
Сероводород H_2S	4670	3400	2960	2580	2320	2040	1660	1390	1190
Углекислый газ CO_2	1710	1190	992	878	756	665	530	436	359
Хлор Cl_2	—	3110	2650	2260	1990	1790	1485	1200	—
Этилен C_2H_4 . .	2,26	162	140	122	108	98	—	—	—

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	3
----------	---

Глава I.

Основные понятия и единицы измерений

Система мер и размерность	7
Длина, площадь и объем	9
Масса	9
Сила и вес	11
Давление	12
Скорость	16
Работа и энергия	19
Мощность	19
Теплота	21
Температура	22
Единицы измерения электричества	22
Процентные соотношения (концентрация) веществ	23
Задачи	25

Глава II.

Основы материального баланса

Расчет количества и состава технических продуктов	27
Стехиометрические расчеты	30
Уравнение материального баланса	31
Примеры расчетов	32
Задачи	40

Глава III.

Газовые законы

Закон Бойля	45
Закон Гей-Люссака	45
Закон Авогадро	48
Уравнение состояния идеальных газов	48
Закон Дальтона. Газовые смеси	52
Уравнение состояния реальных газов	54
Примеры расчетов	57
Задачи	62

Глава IV.

Тепловые и энергетические законы

Первый закон термодинамики	66
Работа изотермического процесса	68
Работа адиабатического и политропического процессов	70
Работа изобарического процесса	78
Изохорический процесс	80
Уравнение теплового баланса	81
Теплоемкость	87
Теплосодержание	100
Теплоты химических и физических превращений	107
Теплота сгорания топлива и его температура горения	127
Примеры расчетов	129
Задачи	149

Глава V.

Направленность химических реакций

Второй закон термодинамики	158
Свободная энергия	167
Закон действующих масс	172
Константы равновесия	175
Зависимость константы равновесия от температуры	185
Уравнения изохоры и изобары реакции Вант-Гоффа	187
Приближенное уравнение Нернста	190
Изотерма реакции	190
Энтропийный метод подсчета константы равновесия	193
Примеры расчетов	196
Задачи	212

Глава VI.

Кинетика химических реакций

Молекулярность и порядок реакций	216
Факторы, обуславливающие скорость химических реакций	223
Зависимость скорости реакций от катализаторов	229
Кинетика гетерогенных процессов	232
Примеры расчетов	235
Задачи	244

Глава VII.

Законы электрохимии и электротермии

Законы Фарадея	246
Электродвижущие силы	249
Законы электротермии	256
Примеры расчетов	257
Задачи	260

Глава VIII.

Расчеты производственных процессов

Уголь, его сжигание и химическая переработка	265
Примеры расчетов	265
Задачи	318
Серная кислота	324
Примеры расчетов	324
Задачи	345
Азот, синтез аммиака; азотная кислота	347
Примеры расчетов	347
Задачи	376
Электрохимические и электротермические производства	379
Примеры расчетов	379
Задачи	390
Предметный указатель	392
Литература	397
Приложение	399
Таблица 1. Атомные веса некоторых элементов	401
Таблица 2. Механические единицы измерения в различных системах	402
Таблица 3. Переводные коэффициенты количества энергии в различных единицах измерения	403
Таблица 4. Давление насыщенного водяного пара в мм рт. ст. при различных температурах	404
Таблица 5. Некоторые константы наиболее употребительных газов	405
Таблица 6. Температурная зависимость истинной молекулярной теплоемкости газов и паров при $P=1 \text{ атм.}$	406
Таблица 7. Температурная зависимость истинной молекулярной теплоемкости для H_2 , CO и N_2 при различных давлениях	408
Таблица 8. Температурная зависимость средней молекулярной теплоемкости газов от 0° до $t^\circ \text{C}$ при $P=1 \text{ атм.}$	409
Таблица 9. Температурная зависимость средней молекулярной теплоемкости газов от 0° до $t^\circ \text{C}$ при постоянном объеме	410
Таблица 10. Средняя молекулярная теплоемкость газов от 0° до $t^\circ \text{C}$ при $P=1 \text{ атм.}$	410
Таблица 11. Средняя молекулярная теплоемкость газов от 0° до $t^\circ \text{C}$ при постоянном объеме	411
Таблица 12. Температурная зависимость истинной удельной теплоемкости и теплота плавления твердых тел	412
Таблица 13. Температурная зависимость средней удельной теплоемкости твердых тел	415
Таблица 14. Средняя удельная теплоемкость твердых тел при комнатной температуре	420
Таблица 15. Удельная теплоемкость и теплота испарения жидких тел	422

	Стр.
Т а б л и ц а 16. Теплосодержание газов при различных температурах при $P=1$ ата	424
Т а б л и ц а 17. Теплоты образования важнейших химических соединений при $\sim 20^\circ\text{C}$ и $P=1$ ата	425
Т а б л и ц а 18. Теплоты сгорания органических соединений при 18°C и $P=1$ ата	440
Т а б л и ц а 19. Энергия связи элементов при 25°C и $P=1$ ата	444
Т а б л и ц а 20. Теплота растворения при 20°C	445
Т а б л и ц а 21. Таблица стандартных термодинамических функций ..	446
Т а б л и ц а 22. Температурная зависимость изменения свободной энергии некоторых химических соединений при $P=1$ ата	451
Т а б л и ц а 23. Температурная зависимость теплового эффекта и константы равновесия важнейших химических реакций при $P=1$ ата	453
Т а б л и ц а 24. Условные химические константы для подсчета по уравнению Нернста константы равновесия химических реакций	463
Т а б л и ц а 25. Значения функции $f = \ln \frac{T}{298} + \frac{298}{T} - 1$ при разных температурах	463
Т а б л и ц а 26. Растворимость некоторых газов в воде при различных температурах	464
Номограммы и диаграммы вкладкой	

Сергей Дмитриевич Бесков

Техно-химические расчеты

Редактор Я. Г. Алавердов

Технический редактор Р. К. Воронина

Корректоры: С. В. Морозова, В. С. Спиридонова

Переплет художника Л. М. Чернышева

Сдано в набор 21/VI—61 г.	Подписано к печати 15/XI—61 г.
Бумага $60 \times 90^{1/16}$ 29,25 печ. л. + 8 шт. вкладок	29,74 уч.-изд. л.
Тираж 15 000 Т-13137	Изд. № ФМХ/14 Цена 99 коп.

Государственное издательство «Высшая школа»,
Москва, Б-62, Подсосенский пер., 20
Типография Металлургиздата, Москва, Цветной б. д. 30