



**Некоммерческое  
акционерное  
общество**

**АЛМАТИНСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ  
ЭНЕРГЕТИКИ И**

Кафедра охраны труда и  
окружающей среды

## **МЕТОДЫ И СРЕДСТВА КОНТРОЛЯ И ИЗМЕРЕНИЙ**

Методические указания по выполнению расчетно-графических работ  
для студентов специальности  
5В073100–Безопасность жизнедеятельности и защита окружающей среды

Алматы 2014

СОСТАВИТЕЛЬ: И.Ф. Мазалов. Методы и средства контроля и измерений. Методические указания по выполнению расчетно-графических работ для студентов специальности 5В073100 – Безопасность жизнедеятельности и защита окружающей среды – Алматы: АИЭС, 2014. Алматы: АУЭС, 2014. – 36 с.

Методические указания содержат теоретический материал в кратком изложении в соответствии с программой курса, что позволит студентам выполнить расчетно-графическую часть работы и тесты для самоподготовки, также 2 задания по 12 вариантов.

Рис. – 3, библиогр. – 8 назв.

Рецензент: М.В.Башкиров

Печатается по дополнительному плану издания некоммерческого акционерного общества «Алматинский университет энергетики и связи» на 2014 г.

## Введение

В настоящее время существует большое количество различных приборов контроля окружающей среды. Для ориентирования в данной области и реализации полученных знаний, целесообразно классифицировать приборы.

Это позволит правильно выполнить анализ и приобрести умения и навыки. Классификация проведена по следующим признакам.

### *I. По видам исследуемой среды:*

- приборы для измерения концентрации вредных примесей в атмосфере (газоанализаторы различного типа, хроматографы, масс-спектрометры);
- приборы для определения качества воды (фотоэлектрокалориметры, ионометры, рефрактометры);
- приборы для исследования состояния почвы и твердых веществ (спек-трометры, флуориметры, радиометры);

### *По методам получения информации:*

- химические (реактивы и оборудование стационарных химических лабораторий, так называемая «мокрая химия»);
- физико-химические;
- оптические (спектрофотометры, фотоэлектроколориметры, ионометры);
- электрохимические (ионометры, кондуктометры, полярографы);
- хроматографические (жидкостные и газовые хроматографы и различные хроматографические колонки);
- физические;
- радиометры и дозиметры;
- электромагнитометры;
- масс-спектрографы;
- шумомеры.

### *По условиям применения:*

- стационарные приборы (для атомного и молекулярного спектрального анализа, хроматографы). Эти приборы прецизионные (точные) и требуют специальных условий для работы и подготовки обслуживающего персонала;
- переносные приборы экологического контроля (чаще всего они называются приборами экспресс-анализа и используются, в частности, в передвижных экологических лабораториях). Эти приборы (радиометры, нитратометры, комплексы для качественного анализа воды и почвы) имеют невысокую точность, но для проведения простейших экологических работ, вполне могут использоваться.

## Задание №1

### Вариант 1

1. Из 400 г 20%-ного (по массе) раствора при охлаждении выделилось 50 г растворенного вещества. Чему равна массовая доля этого вещества в оставшемся растворе?
2. Плотность 15 %-ного (по массе) раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  равна 1,105 г/мл. Вычислить: а) нормальность; б) молярность; с) моляльность раствора.
3. Вычислить рН растворов, в которых концентрация ионов  $\text{H}^+$  (в моль/л) равна: а)  $2 \cdot 10^{-7}$ ; б)  $8,1 \cdot 10^{-3}$ ; с)  $2,7 \cdot 10^{-10}$ .

### Вариант 2

1. Какой объем воды надо прибавить к 100 мл 20 %-ного (по массе) раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $\rho=1,14$  г/мл), чтобы получить 5 %-ный раствор?
2. В 1 кг воды растворено 666 КОН; плотность раствора равна 1,395 г/мл. Найти: а) массовую долю КОН; б) молярность; с) молярные доли щелочи и воды.
3. Вычислить рН растворов, в которых концентрация ионов  $\text{OH}^-$  (в моль/л) равна: а)  $4,6 \cdot 10^{-4}$ ; б)  $5 \cdot 10^{-6}$ ; с)  $9,3 \cdot 10^{-9}$ .

### Вариант 3

1. 1 мл 25 %-ного (по массе) раствора содержит 0,458 г растворенного вещества. Какова плотность этого раствора?
2. Какой объем 6,0 М раствора  $\text{HCl}$  нужно взять для приготовления 25 мл 2,5 М раствора  $\text{HCl}$ ?
3. Вычислить рН 0,01 н. раствора уксусной кислоты, в котором степень диссоциации кислоты равна 0,042.

### Вариант 4

1. При 25 °С растворимость  $\text{NaCl}$  равна 36,0 г в 100 г воды. Найти массовую долю  $\text{NaCl}$  в насыщенном растворе.
2. Сколько мл. 0,5 М раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  можно приготовить из 15 мл 2,5 М раствора?
3. Определить рН раствора, в 1 л которого содержится 0,1 г  $\text{NaOH}$ . Диссоциацию щелочи считать полной.

### Вариант 5

1. В какой массе воды надо растворить 67,2 л  $\text{HCl}$  (объем измерен при нормальных условиях), чтобы получить 9 %-ный (по массе) раствор  $\text{HCl}$ ?
2. Растворимость хлорида кадмия при 20 °С равна 114,1 в 100 г  $\text{H}_2\text{O}$ . Вычислить массовую долю и моляльность  $\text{CdCl}_2$  в насыщенном растворе.
3. Во сколько раз концентрация ионов водорода в крови (рН = 7,36) больше, чем в спинномозговой жидкости (рН = 7,53).

#### Вариант 6

1. Какую массу 20 %-ного (по массе) раствора KOH надо добавить к 1 кг 50 %-ного (по массе) раствора, чтобы получить 25 %-ный раствор?
2. Найти массу воды, необходимую для приготовления раствора хлорида натрия, содержащего 1,50 моль NaCl на 1000 г H<sub>2</sub>O, если имеется 10 г NaCl?
3. Определить [H<sup>+</sup>] и [OH<sup>-</sup>] в растворе, pH которого равен 6,2.

#### Вариант 7

1. До какого объема надо разбавить 500 мл 20 %-ного (по массе) раствора NaCl ( $\rho=1,152$  г/мл), чтобы получить 4,5 %-ный раствор ( $\rho=1,029$  г/мл)?
2. Для нейтрализации 20 мл 0,1 н. раствора кислоты потребовалось 8 мл раствора NaOH. Сколько граммов NaOH содержит 1 л этого раствора?
3. Степень диссоциации слабой одноосновной кислоты в 0,2 г. растворе равна 0,03. Вычислить значения [H<sup>+</sup>], [OH<sup>-</sup>] и pOH для этого раствора.

#### Вариант 8

1. К 500 мл 32 %-ной (по массе) HNO<sub>3</sub> ( $\rho=1,20$  г/мл) прибавили 1 л воды. Чему равна массовая доля HNO<sub>3</sub> в полученном растворе?
2. Рассчитать нормальность концентрированной соляной кислоты (плотность 1,18 г/мл), содержащей 36,5 % (масс.) HCl.
3. Чему равна концентрация раствора уксусной кислоты, pH которого равен 5,2?

#### Вариант 9

1. Сколько граммов 30 %-ного (по массе) раствора NaCl нужно добавить к 300 г воды, чтобы получить 10 %-ный раствор соли?
2. Сколько миллилитров концентрированной соляной кислоты ( $\rho=1,19$  г/мл), содержащей 38 % (масс.) HCl, нужно взять для приготовления 1 л 2 н. раствора?
3. Как изменится pH, если вдвое разбавить водой: а) 0,2 М раствор HCl; б) 0,2 М раствор CH<sub>3</sub>COOH.

#### Вариант 10

1. Сколько граммов Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> потребуется для приготовления 5 л 8 %-ного (по массе) раствора ( $\rho=1,075$  г/мл).
2. Какой объем 10 %-ной (по массе) серной кислоты ( $\rho=1,07$  г/мл) потребуется для нейтрализации раствора, содержащего 16,0 г NaOH?
3. Рассчитать pH раствора, полученного смешением 25 мл 0,5 М раствора HCl, 10 мл 0,5 М раствора NaOH и 15 мл воды. Коэффициенты активности не учитывать.

### Вариант 11

1. Определить массовую долю вещества в растворе, полученном смешением 300 г 25 %-ного и 400 г 40 %-ного (по массе) растворов этого вещества?

2. Какой объем 0,2 н. раствора щелочи потребуется для осаждения в виде  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  всего железа, содержащегося в 100 мл 0,5 н. раствора  $\text{FeCl}_3$ ?

3. Найти молярную концентрацию ионов  $\text{H}^+$  в водных растворах, в которых концентрация гидроксид-ионов (в моль/л) составляет:

а)  $10^{-4}$ ; б)  $3,2 \cdot 10^{-6}$ ; с)  $7,4 \cdot 10^{-11}$ .

### Вариант 12

1. Сколько литров  $\text{NH}_3$  (объем измерен при нормальных условиях) следует растворить в 200 г 10 %-ного (по массе) раствора  $\text{NH}_4\text{OH}$ , чтобы получить 15 %-ный раствор  $\text{NH}_4\text{OH}$ ?

2. На нейтрализацию 40 мл раствора щелочи израсходовано 24 мл 0,5 н. раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Какова нормальность раствора щелочи? Какой объем 0,5 н. раствора  $\text{HCl}$  потребовался бы для этой же цели?

3. Найти молярную концентрацию ионов  $\text{OH}^-$  в водных растворах, в которых концентрация ионов водорода (в моль/л) равна: а)  $10^{-3}$ ; б)  $6,5 \cdot 10^{-8}$ ; с)  $1,4 \cdot 10^{-12}$ .

## Задание №2

### Вариант 1

1. В газгольдере имеется  $2500 \text{ м}^3$  водорода под давлением  $101,6 \text{ кН/м}^2$  при  $27 \text{ }^\circ\text{C}$ . Сколько баллонов емкостью  $25 \text{ дм}^3$  можно наполнить эти водородом, если баллоны наполняются под давлением  $14 \text{ МН/м}^2$  при  $27 \text{ }^\circ\text{C}$ .

2. Через раствор сульфата натрия пропустили ток в течение 2 ч, в результате чего выделилось 2 л  $\text{O}_2$ , измеренного при н.у. Вычислите силу тока.

### Вариант 2

1. Определить плотность водяного пара при  $0,25 \text{ МН/м}^2$  и  $427 \text{ }^\circ\text{C}$ , если состав его: 50 %  $\text{H}_2$ , 38 %  $\text{CO}$ , 6 %  $\text{N}_2$ , 0,2 %  $\text{O}_2$ , 5 %  $\text{CO}_2$  и 0,8 %  $\text{CH}_4$ .

2. Через раствор некоторого металла пропустили ток силой 6 А в течение 2700 с, в результате чего на катоде выделилось 5,49 г металла. Вычислите эквивалент металла.

### Вариант 3

1. В сосуде емкостью  $2,0 \text{ дм}^3$  находится 5,23 г азота и 7,10 г водорода. Какое давление будет в сосуде при  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ?

2. Через раствор нитрата серебра пропустили ток силой 2 А в течение 4 ч. Сколько граммов серебра выделилось на катоде?

#### Вариант 4

1. Производительность компрессора  $1000 \text{ м}^3/\text{ч}$  воздуха (условия нормальные). Подсчитать объем этого количества воздуха на выходе из компрессора, если давление равно  $5,0 \text{ МН}/\text{м}^2$  и температура  $97 \text{ }^\circ\text{C}$ .

3. Рассчитать количество электричества, необходимого для выделения из раствора: а)  $4 \text{ г}$  кислорода; б)  $4 \text{ г}$  водорода.

#### Вариант 5

1. Газ состава (по объему)  $52 \text{ \% H}_2$ ,  $30 \text{ \% CO}_2$ ,  $15 \text{ \% N}_2$  и  $3 \text{ \% CO}$  находится под давлением  $122 \text{ кН}/\text{м}^2$  и при  $450 \text{ }^\circ\text{C}$ . Определить состав газа в процентах по массе.

2. Какой силы ток следует пропустить через раствор в течение  $1 \text{ ч } 40 \text{ мин } 25 \text{ с}$ , чтобы на катоде выделилось  $1,4 \text{ л}$  водорода, измеренного при н.у.?

#### Вариант 6

1. В баллоне находится  $0,65 \text{ г}$  кислорода при  $14,5 \text{ }^\circ\text{C}$ . Определить концентрацию кислорода в  $\text{кмоль}/\text{м}^3$ , если давление его  $0,85 \text{ кН}/\text{м}^2$ .

2. Сколько времени пропускали через раствор щелочи ток силой  $3 \text{ А}$ , если при этом выделилось  $2,24 \text{ л O}_2$ , измеренного при н.у.?

#### Вариант 7

Азото-водородная смесь, идущая для синтеза аммиака, имеет состав (по объему):  $75 \text{ \% H}_2$  и  $25 \text{ \% N}_2$ . Пересчитать состав ее в  $\text{кмоль}/\text{м}^3$  при  $27 \text{ }^\circ\text{C}$  и  $24 \text{ МН}/\text{м}^2$ .

1. Сколько времени пропускали ток силой  $10 \text{ А}$  через раствор щелочи, если было получено  $8,4 \text{ л O}_2$ , измеренного при н.у.?

#### Вариант 8

1. Подсчитать плотность и приведенную молекулярную массу азото-кислородной смеси, если состав ее по объему следующий:  $50 \text{ \% N}_2$  и  $50 \text{ \% O}_2$ .

2. Ток силой  $10 \text{ А}$  пропускали в течение  $20 \text{ минут}$  через раствор сульфата меди с медными электродами. На сколько граммов уменьшилась масса анода?

#### Вариант 9

1. Подсчитать плотность и приведенную молекулярную массу азото-кислородной смеси, если состав ее по объему следующий:  $20 \text{ \% N}_2$  и  $80 \text{ \% O}_2$ .

2. Железный гвоздь массой  $12 \text{ г}$  опустили в раствор медного купороса. Через некоторое время масса гвоздя стала  $15 \text{ г}$ . Сколько меди выделилось на железном гвозде?

#### Вариант 10

1. Подсчитать плотность и приведенную молекулярную массу азото-кислородной смеси, если состав ее по объему следующий:  $55 \text{ \% N}_2$  и  $45 \text{ \% O}_2$ .

2. Ток силой 2,5 А, проходя через раствор электролита, за 30 мин выделяет из раствора 2,77 г металла. Найти эквивалентную массу металла.

#### Вариант 11

1. Из газогенератора поступает 70 м<sup>3</sup>/ч водорода при 47 °С и 110 кН/м<sup>2</sup>. Сколько теоретически можно получить аммиака из этого количества водорода?

2. Ток силой 6 А пропустили через водный раствор серной кислоты в течение 1,5 ч. Вычислить массу разложившейся воды и объем выделившегося кислорода и водорода (условия нормальные).

#### Вариант 12

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

2. За 10 минут из раствора платиновой соли ток силой 5 А выделил 1,517 г Pt. Определить эквивалентную массу платины.

### Концентрация вещества

*Концентрация растворов* – это соотношение между растворенным веществом и растворителем.

Содержание вещества выражается либо безразмерными единицами – долями, либо размерными – концентрациями. Наиболее часто содержание вещества (компонента) определяется в процентах (массовых, объемных или мольных) по отношению ко всей смеси или же в молях на 1 дм<sup>3</sup> смеси (моль/дм<sup>3</sup> или кмоль/м<sup>3</sup>). Необходимо иметь в виду, что для всех газов объемные и мольные проценты по величине совпадают, так как 1 моль любого газа в одинаковых условиях занимает один и тот же объем.

Перевод массовых процентов в мольные и объемные производят на основании следующих подсчетов.

#### Пример 1.

Пусть имеется смесь газов или жидкостей, содержащая по массе  $a$  % вещества (компонента) А,  $b$  % вещества (компонента) В,  $c$  % вещества (компонента) С и т.д. Если  $M_A$  – молекулярная масса вещества А,  $M_B$  – вещества В,  $M_C$  – вещества С и т.д., то в каждом 100 кг смеси содержится

$a$  кг или  $a/M_A$  кмоль компонента;

$b$  кг или  $b/M_B$  кмоль компонента В;

$c$  кг или  $c/M_C$  кмоль компонента С

и т.д., а всего

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

или

$$\frac{a}{M_A} + \frac{b}{M_B} + \frac{c}{M_C} + \dots = n \text{ кмоль смеси.}$$



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

компонента А

$$\frac{100 \cdot \frac{a}{M_A}}{\frac{a}{M_A} + \frac{b}{M_B} + \frac{c}{M_C}} = \frac{100a}{M_A \cdot n} = a_0\% ,$$

компонента В

$$\frac{100 \cdot \frac{b}{M_B}}{\frac{a}{M_A} + \frac{b}{M_B} + \frac{c}{M_C}} = \frac{100 \cdot b}{M_B \cdot n} = b_0\% \text{ и т.д.}$$

## Растворы

Универсальным растворителем является вода. *Массовая доля (С)* – это отношение (обычно в процентах) массы растворенного вещества к общей массе раствора; например, С = 9,25 % (масс.). *Процентная концентрация* показывает, сколько граммов растворенного вещества находится в 100 г раствора.

*Молярная доля (N<sub>i</sub>)* – это отношение количества растворенного вещества (или растворителя) к сумме количеств всех веществ, находящихся в растворе. Например, в системе, состоящей из растворителя и единственного растворенного вещества, молярная доля последнего (N<sub>2</sub>) равна:

$$N_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} ,$$

а молярная доля растворителя (N<sub>1</sub>) равна:

$$N_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} ,$$

где n<sub>1</sub> и n<sub>2</sub> – соответственно количество вещества растворителя и количество растворенного вещества.

*Молярная концентрация* или молярность (C<sub>М</sub> или М) – это отношение количества растворенного вещества к объему раствора; например, 1,5 М раствор или C<sub>М</sub> = 1,5 моль/л. Молярная концентрация показывает, сколько молей растворенного вещества находится в 1 л (1000 мл) раствора.

*Моляльная концентрация* или моляльность (m) – отношение количества растворенного вещества к массе растворителя; например, m = 1,5 моль/кг (H<sub>2</sub>O).

*Эквивалентная концентрация или нормальность (C<sub>н</sub> или н)* – это отношение числа эквивалентов растворенного вещества к объему раствора; например, 0,75 н. раствор или C<sub>н</sub> = 0,75 моль/л.

*Растворимость* вещества измеряется содержанием вещества в его насыщенном растворе. Обычно растворимость твердых веществ и жидкостей выражают значением *коэффициента растворимости*, т.е. массой вещества,

растворяющегося при данных условиях в 100 г растворителя с образованием насыщенного раствора.

*Титр раствора* количество г растворенного вещества в 1 мл раствора:

$$T = \frac{H \cdot \mathcal{E}}{1000} \text{ г/мл.},$$

где  $H$  – количество моль-эквивалентов;

$\mathcal{E}$  – эквивалент растворенного вещества, г.

*Закон эквивалентов:* вещества взаимодействуют в эквивалентных соотношениях,

$$N_1 \cdot V_1 = N_2 \cdot V_2,$$

где  $N$  – нормальность соответствующих растворов,

$V$  – объемы растворов.

*Пример 1.*

В 250 г воды растворено 50 г железного купороса ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ). Вычислить массовую долю кристаллогидрата и безводного сульфата железа (II) в растворе.

*Решение.*

Масса полученного раствора составляет 300 г. Массовую долю кристаллогидрата находим из пропорции:

300 г раствора ----- 100 %

50 г кристаллогидрата -----  $x$  %

$$x = \frac{50 \cdot 100}{300} = 16,7\% .$$

Теперь вычислим массу безводной соли в 50 г кристаллогидрата. Молярная масса  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  равна 278 г/моль, а молярная масса  $\text{FeSO}_4$  составляет 152 г/моль. Содержание  $\text{FeSO}_4$  в 50 г  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  найдем из пропорции:

$$278 : 152 = 50 : x, \quad x = \frac{50 \cdot 152}{278} = 27,4\text{г} .$$

Отсюда массовая доля безводной соли в 300 г раствора равна:

$$C = \frac{27,4 \cdot 100}{300} = 9,1\% .$$

*Пример 2.*

Найти массы воды и медного купороса  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , необходимые для приготовления раствора, содержащего 8 % (масс.) безводной соли. Плотность 8 % раствора  $\text{CuSO}_4$  равна 1,084 г/мл.

*Решение.*

Масса 1 л полученного раствора будет составлять  $1,084 \cdot 1000 = 1084$  г. В этом растворе должно содержаться 8 % безводной соли  $\text{CuSO}_4$ , т.е.

$1084 \cdot 0,08 = 86,7$  г. Массу  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (молярная масса 249,7 г/моль), содержащую 86,7 г безводной соли (молярная масса 159,6 г/моль), найдем из пропорции:  $249,7 : 159,6 = x : 86,7$ ,  $x = \frac{249,7 \cdot 86,7}{159,6} = 135,6\text{г}$ .

Необходимая для приготовления раствора масса воды составит  
 $1084 - 135,6 = 948,4$  г.

*Пример 3.*

Какой объем 96 %-ной (по массе) серной кислоты (плотностью  $\rho = 1,84$  г/мл) и какую массу воды нужно взять для приготовления 100 мл 15 %-ного (по массе) раствора  $H_2SO_4$  ( $\rho = 1,10$  г/мл)?

*Решение.*

Найдем массу 100 мл 15 % раствора  $H_2SO_4$ . Она составляет  $100 \cdot 1,10 = 110$  г

Масса  $H_2SO_4$ , содержащаяся в 110 г этого раствора, равна  $15 \cdot 110 / 100 = 16,5$  г.

Теперь найдем объем 96 % раствора, содержащего 16,5 г  $H_2SO_4$ . 1 мл раствора с массой 1,84 г содержит  $1,84 \cdot 0,96 = 1,77$  г  $H_2SO_4$ . Следовательно, искомый объем исходного раствора  $H_2SO_4$  равен  $16,5 / 1,77 = 9,32$  мл.

Итак, для приготовления 100 мл 15 % раствора  $H_2SO_4$  требуется 9,32 мл 96 % раствора  $H_2SO_4$  и  $110 - 16,5 = 93,5$  г  $H_2O$ .

*Пример 4.*

Какой объем воды нужно прибавить к 200 мл 30 %-ного (по массе) раствора NaOH ( $\rho = 1,33$  г/мл) для получения 10 % раствора щелочи?

*Решение.*

Масса 200 мл исходного раствора NaOH равна  $200 \cdot 1,33 = 266$  г. В этом растворе содержится 30 % NaOH, т.е.  $266 \cdot 0,3 = 79,8$  г. По условию задачи эта масса составит 10 % от общей массы разбавленного раствора. Тогда масса полученного раствора будет равна  $(79,8 / 10) \cdot 100 = 798$  г. Следовательно, к исходному раствору необходимо прибавить  $798 - 266 = 532$  г воды.

*Пример 5.*

Найти моляльность и молярную долю растворенного вещества в 67 %-ном (по массе) растворе сахарозы  $C_{12}H_{22}O_{11}$ .

*Решение.*

Массу сахарозы, приходящуюся на 1000 г воды, найдем из пропорции:

$$1000 : 33 = x : 67, \quad x = 67 \cdot 1000 / 33 = 2030 \text{ г.}$$

Поскольку молярная масса сахарозы равна 342 г/моль, то моляльность  $m = 2030 / 342 = 5,96$  моль/кг.

Молярная доля растворенного вещества  $N_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$ . В 100 г раствора содержится 67 г сахарозы и 33 г воды, откуда  $n_1 = 33 / 18 = 1,83$  моль и  $n_2 = 67 / 342 = 0,196$  моль. Следовательно,  $N_2 = \frac{0,196}{1,83 + 0,196} = 0,097$ .

*Пример 6.*

Найти моляльность, нормальность и молярность 15 %-ного (по массе) раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $\rho = 1,10$  г/моль).

*Решение.*

Для вычисления моляльности найдем сначала массу серной кислоты, приходящуюся на 1000 г воды:

$$1000 : 85 = x : 15, \quad x = 15 \cdot 1000/85 = 176,5 \text{ г.}$$

Молярная масса  $\text{H}_2\text{SO}_4$  равна 98 г/моль, следовательно,  $m = 176,5/98 = 1,80$  моль/кг.

Для расчета нормальности и молярности раствора найдем массу серной кислоты, содержащуюся в 1000 мл (т.е. в  $1000 \cdot 1,1 = 1100$  г раствора):

$$1100 : 100 = y : 15 \quad y = 1100 \cdot 15/100 = 165 \text{ г.}$$

Эквивалентная масса серной кислоты равна 49 г/моль. Следовательно,

$$C_n = 165/49 = 3,37 \text{ н. и } C_m = 165/98 = 1,68 \text{ моль/л.}$$

*Пример 7.*

Какие объемы 2 и 6 М растворов  $\text{HCl}$  нужно смешать для приготовления 500 мл 3 М раствора? Изменением объема при смешивании пренебречь.

*Решение.*

В 500 мл 3 М раствора содержится  $0,5 \cdot 3 = 1,5$  моль  $\text{HCl}$ . Обозначим нужный объем 6 М раствора через  $x$ , тогда необходимый объем 2 М раствора равен  $(0,5 - x)$  л. В  $x$  л 6 М раствора содержится  $6x$  моль  $\text{HCl}$ , а в  $(0,5 - x)$  л 2 М раствора –  $2(0,5 - x)$  моль  $\text{HCl}$ . Поскольку общее количество  $\text{HCl}$  в растворе должно быть равно 1,5 моль, можно написать:

$$6x + 2(0,5 - x) = 1,5, \quad x = 0,125 \text{ л.}$$

Значит, для приготовления требуемого раствора надо взять 125 мл 6 М и 375 мл 2 М растворов  $\text{HCl}$ .

*Пример 8.*

Для нейтрализации 42 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  потребовалось добавить 14 мл 0,3 н. щелочи. Определить молярность раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

*Решение.*

Поскольку вещества взаимодействуют в эквивалентных количествах, то можно написать:

$$C_{\text{н,к}} V_{\text{к}} = C_{\text{н,щ}} V_{\text{щ}},$$

где  $C_{\text{н,к}}$  и  $C_{\text{н,щ}}$  – нормальности кислоты и щелочи;

$V_{\text{к}}$  и  $V_{\text{щ}}$  – соответствующие объемы.

Следовательно,

$$C_{\text{н,к}} \cdot 42 = 14 \cdot 0,3, \quad C_{\text{н,к}} = 14 \cdot 0,3/42 = 0,1,$$

т.е. концентрация кислоты 0,1 н. Эквивалент серной кислоты равен 0,5 моль.

Отсюда молярность кислоты составляет  $0,1 \cdot 0,5 = 0,05$  моль/л.

*Пример 9.*

При 60 °С насыщенный раствор  $KNO_3$  содержит 52,4 % (масс.) соли. Найти коэффициент растворимости соли при этой температуре.

*Решение.*

Коэффициент растворимости находим из пропорции:

На 47,6 г  $H_2O$  приходится 52,4 г  $KNO_3$

На 100 г  $H_2O$  »  $x$  г  $KNO_3$

$$x = 100 \cdot 52,4/47,6 = 110 \text{ г.}$$

Таким образом, растворимость  $KNO_3$  при 60 °С равна 110 г в 100 г  $H_2O$ .

*Пример 10.*

При охлаждении 300 г 15 %-ного (по массе) раствора часть растворенного вещества выпала в осадок и концентрация раствора стала равной 8 %. Чему равна масса выпавшего в осадок вещества?

*Решение.*

В 300 г 15 %-ного раствора содержится 45 г растворенного вещества и 255 г растворителя. При охлаждении количество растворителя не изменилось. Содержание растворенного вещества в 255 г растворителя находим из пропорции:

92 г растворителя содержат 8 г вещества

255 г » »  $x$  г вещества

$$x = 8 \cdot 255/92 = 22,2 \text{ г.}$$

Таким образом, при охлаждении раствора в осадок выпало  $45 - 22,2 = 22,8$  г растворенного вещества.

### **Расчеты с использованием газовых законов**

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

*Идеальный газ* – состояние газа, в котором частицы газа отдалены на такое расстояние, что силами взаимодействия между ними можно пренебречь. Такому состоянию при н.у. соответствуют одноатомные газы (He, Ar, пары металлов и др.), при сравнительно высоких температурах (100 – 200 °С) – двухатомные газы ( $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ ) и при некотором разрежении или достаточно высокой температуре (>300-400 °С) – трехатомные и четырехатомные газы ( $CO_2$ ,  $CH_4$ ,  $NH_3$  и т.д.).

В практике идеальными называются такие газы, которые подчиняются уравнению Менделеева-Клапейрона.

Газы, которые отклоняются от идеального состояния, носят название *реальных газов*.

*Закон Бойля*: при постоянной температуре объем данного количества газа обратно пропорционален давлению:

$$PV = \text{const}$$

или

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{V_2}{V_1}. \quad (1)$$

*Пример 1.*

Газ, находящийся при давлении  $300 \text{ кН/м}^2$  ( $P_1$ ), занимает объем  $50 \text{ м}^3$  ( $V_1$ ). Какой объем ( $V_2$ ) займет газ при  $1000 \text{ кН/м}^2$  при той же температуре?

*Решение*

$$V_2 = \frac{P_1 \cdot V_1}{P_2} = \frac{300 \text{ кН/м}^2 \cdot 50 \text{ м}^3}{1000 \text{ кН/м}^2} = 15 \text{ м}^3.$$

*Закон Гей-Люссака* выражает зависимость:

1) между объемом и температурой идеального газа при постоянном давлении

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2}; \quad (2)$$

2) а также между температурой и давлением этого газа при постоянном объеме

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{T_1}{T_2}. \quad (3)$$

Если давление газа остается постоянным, то при повышении температуры на  $1$  град объем его увеличивается приблизительно на  $1/273$  ( $0,00367$ ) части такого объема ( $V_0$ ), который то же количество газа занимает при  $0^\circ\text{C}$ .

$$V = V_0 + \frac{V_0 t}{273} = V_0 \left( 1 + \frac{t}{273} \right) = V_0 (1 + 0,00367) \quad (4)$$

или

$$V = V_0 \left( \frac{273 + t}{273} \right) = V_0 \frac{T}{273}. \quad (5)$$

Решая совместно уравнения (2) и (3), получим

$$\frac{P_1 \cdot V_1}{T_1} = \frac{P_2 \cdot V_2}{T_2}. \quad (6)$$

При совместном решении уравнений (5) и (6) получаем очень часто применяемую в технических расчетах формулу для приведения объема газов к нормальным условиям ( $0^\circ\text{C}$  и  $101,325 \cdot 10 \text{ Н/м}^2$ )

$$V_0 = \frac{V \cdot P}{101,3(1 + 0,00367t) \cdot 10^3}. \quad (7)$$

Отсюда

$$V_0 = \frac{V \cdot P}{101,3(1 + 0,372t) \cdot 10^3}, \quad (8)$$

$$V_0 = \frac{2,7 \cdot 10^{-3} PV}{T}, \quad (9)$$

где  $P$  должно быть выражено в Н/м, а  $2,7 \cdot 10^{-3}$  имеет размерность  $(\text{Н/м}^2 \cdot \text{град})^{-1}$ .

С учетом давления водяных паров ( $\text{н/м}^2$ ) в составе газа объем его в сухом состоянии следует подсчитывать по формуле:

$$V_0 = \frac{2,7 \cdot 10^{-3} \cdot (P - \epsilon)V}{T}. \quad (10)$$

*Пример 1.*

Имеется  $10 \text{ м}^3$  газа при давлении  $200 \text{ кН/м}^2$  ( $200 \cdot 10^3 \text{ Н/м}^2$ ) и температуре  $27 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $T=300 \text{ К}$ ). Вычислить объем газа при н.у.

*Решение*

Пользуясь уравнением (9), получим

$$V_0 = \frac{2,7 \cdot 10^{-3} (\text{Н/м}^2 \cdot \text{град})^{-1} \cdot 10 \text{ м}^3 \cdot 200 \cdot 10^3 \text{ Н/м}^2}{300 \text{ град}} = 18,0 \text{ м}^3.$$

*Закон Авогадро.*

В одинаковых объемах любого идеального газа при одинаковых условиях ( $P$ ,  $T$ ) содержится одно и то же количество молекул.

Мольный объем газа равен  $22,4 \text{ дм}^3$ , 1 кмоль газа занимает объем  $22,4 \text{ м}^3$ .

*Уравнение Менделеева-Клапейрона.*

Уравнение связывает объем газа с его температурой и давлением и характеризует полное состояние газа:

для 1 моль газа

$$PV = RT; \quad (11)$$

для  $n$  моль газа

$$PV = nRT. \quad (12)$$

Если количество газа выражать в граммах, то уравнение (12) примет вид

$$PV = \frac{mRT}{M}, \quad (13)$$

откуда

$$m = \frac{MPV}{RT} = \frac{22,4 \cdot \rho_0 PV}{RT}. \quad (14)$$

В уравнении (13)  $m$  – количество газа (кг);

$M$  – молекулярная масса газа (кг/кмоль);  $R$  – универсальная газовая постоянная.

$$R = 8,3144 \text{ Дж/моль} \cdot \text{град},$$

$$R = 8,3144 \text{ кДж/кмоль/кг} \cdot \text{град}.$$

Если газ находится в состоянии термической диссоциации, то в уравнение Менделеева-Клапейрона должна быть введена поправка  $i$

$$i = \frac{n'}{n} = [1 + \alpha(m-1)], \quad (15)$$

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

$\alpha$  – 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):

$$PV = inRT = [1 + \alpha(m-1)]nRT. \quad (16)$$

Выведем формулу для расчета плотности газа ( $\rho$  кг/м<sup>3</sup>) для любых давлений и температур, так как плотность газов во всех таблицах и справочниках приводится только для нормальных условий (0 °C=273 К и 101,3·10<sup>3</sup> Н/м<sup>2</sup>).

Плотность (масса 1 м<sup>3</sup> в кг) какого – либо газа при н.у. ( $\rho_0$  кг/м<sup>3</sup> при  $T = 273$  К и  $P = 101,3 \cdot 10^3$  Н/м<sup>2</sup>) определяется из соотношения (14)

$$m_0 = \rho_0 = \frac{M \cdot P_0 \cdot V_0}{RT_0} = \frac{M \cdot 101,3 \cdot 10^3 \cdot V_0}{R \cdot 273}.$$

Отсюда

$$V_0 = \frac{273 \cdot \rho_0 \cdot R}{101,3 \cdot 10^3 \cdot M}.$$

При других условиях ( $P$  Н/м<sup>2</sup> и  $T$  К) плотность газа ( $\rho$  кг/м<sup>3</sup>) составит

$$m = \rho = \frac{M \cdot P \cdot V}{RT}.$$

Отсюда

$$V = \frac{\rho \cdot R \cdot T}{MP}.$$

В том и другом случае объем газа равен 1 м<sup>3</sup>, т.е.  $V_0 = V$ . Следовательно,

$$\frac{273 \cdot \rho_0 \cdot R}{101,3 \cdot 10^3 \cdot M} = \frac{\rho RT}{MP}; \quad \rho = \frac{2,7 \cdot 10^{-3} \cdot \rho_0 \cdot P}{T} \quad (17)$$

или

$$\rho_0 = \frac{M}{22,4};$$

$$\rho = \frac{273 \cdot M \cdot P}{22,4 \cdot 101,3 \cdot 10^3 \cdot T} = \frac{0,12 \cdot 10^{-3} \cdot M \cdot P}{T} \text{ кг/м}^3, \quad (18)$$

где  $M$  – (кг/кмоль);

$P$  – давление газа (Н/м<sup>2</sup>);

$T$  – температура, К;  $2,7 \cdot 10^{-3}$  – коэффициент, имеющий размерность, обратную давлению, на 1° [(Н/м<sup>2</sup>)<sup>-1</sup>·град];

$0,12 \cdot 10^{-3}$  – коэффициент, имеющий размерность, обратную молекулярной теплоемкости [Дж/кмоль·град]<sup>-1</sup>.

*Пример 1.*

Сколько содержится азота (по массе) в 50 м<sup>3</sup> его при давлении 500 кН/м<sup>2</sup> и температуре 127 °C ( $T=400$  К)?

*Решение.*

Пользуясь уравнением (14), имеем

$$m = \frac{28 \text{ кг/кмоль} \cdot 500 \cdot 10^3 \text{ Н/м}^2 \cdot 50 \text{ м}^3}{8314,4 \text{ Дж/кмоль} \cdot \text{град} \cdot 400 \text{ град}} = 212 \text{ кг}.$$



*Пример 2.*

Какой объем займут 560 г азота при давлении  $104 \text{ кН/м}^2$  и температуре минус  $43 \text{ }^\circ\text{C}$ ?

*Решение.*

Подставляя в уравнение (13) заданные величины ( $P = 104 \text{ кН/м}^2$ ,  $m = 0,560 \text{ кг}$ ,  $T = 273 - 43 = 230 \text{ К}$ ,  $M = 28 \text{ кг/кмоль}$ ,  $R = 8314,4 \text{ Дж/моль} \cdot \text{град}$ ), получим

$$V = \frac{0,560 \cdot 8314,4 \cdot 230}{28 \cdot 104 \cdot 10^3} = 368 \text{ м}^3.$$

*Пример 3.*

$0,756 \text{ г H}_2\text{O}$  при  $2500 \text{ }^\circ\text{C}$  и нормальном давлении, частично диссоциируя, занимают объем  $9,76 \text{ дм}^3$ . Вычислить степень диссоциации  $\text{H}_2\text{O}$  при указанной температуре.

*Решение.*

1 моль водяных паров образуют 1,5 моль продуктов диссоциации ( $\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2 + 0,5\text{O}_2$ ). Следовательно, величина  $m$  в уравнении (16) равна 1,5. Исходя из условий задачи, определяем  $n$

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

Подставляя в уравнение (16) величины  $m = 1,5$ ,  $n = 0,042 \text{ моль}$ ,  $P = 101,3 \cdot 10^3 \text{ Н/м}^2$ ,  $V = 0,00976 \text{ м}^3$ ,  $R = 8,3144 \text{ Дж/моль} \cdot \text{град}$ ,  $T = 2773 \text{ К}$  и решая его в отношении  $\alpha$ , получим

$$101,3 \cdot 10^3 \cdot 0,00976 = [1 + \alpha(1,5 - 1)]0,042 \cdot 8,3144 \cdot 2773.$$

Отсюда  $\alpha = 0,0424$ .

*Пример 4.*

Найти плотность воздуха при  $315 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $T = 588 \text{ К}$ ) и  $0,45 \text{ МН/м}^2$ , если плотность его при  $0 \text{ }^\circ\text{C}$  и нормальном давлении равна  $1,2928 \text{ кг/м}^3$ .

*Решение.*

Подставляя цифровые величины в уравнение (17), получим

$$\rho = \frac{2,7 \cdot 10^{-3} \left( \frac{\text{кг}}{\text{м} \cdot \text{с}} \right)^{-1} \cdot \text{град} \cdot 1,2928 \text{ кг/м}^3 \cdot 0,45 \cdot 10^6 \text{ Н/м}^2}{588 \text{ град}}.$$

Отсюда

$$\rho = 2,67 \text{ кг/м}^3 \left[ \frac{\text{м} \cdot \text{с}^2 \cdot \text{град}}{\text{кг}} \cdot \frac{\text{кг}}{\text{м}^3} \cdot \frac{\text{кг} \cdot \text{м}}{\text{с}^2 \cdot \text{м}^2} \cdot \frac{1}{\text{град}} \right].$$

То же значение  $\rho$  получим по уравнению (18); приведенная молекулярная масса воздуха  $28,96 \text{ кг/кмоль}$ :

$$\rho = \frac{0,12 \cdot 10^{-3} \left( \frac{\text{Дж}}{\text{кмоль} \cdot \text{град}} \right)^{-1} \cdot 28,96 \text{ кг} / \text{кмоль} \cdot 0,45 \cdot 10^6 \text{ Н} / \text{м}^2}{588 \text{ град}}.$$

Отсюда

$$\rho = 2,67 \text{ кг} / \text{м}^3 \left[ \frac{\text{кмоль} \cdot \text{град} \cdot \text{с}^2}{\text{кг} \cdot \text{м}^2} \cdot \frac{\text{кг}}{\text{кмоль}} \cdot \frac{\text{кг} \cdot \text{м}}{\text{с}^2 \cdot \text{м}^2} \cdot \frac{1}{\text{град}} \right].$$

*Газовые смеси*

*Закон Дальтона.*

Общее давление смеси газов (Р) равно сумме парциальных давлений ( $p_1, p_2, p_3$ ) отдельных составных частей

$$P = p_1 + p_2 + p_3 + \dots$$

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

$$p_1 = v_1 P, \quad (19)$$

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

$v_1$  – парциальный объем этого газа в единице объема газовой смеси;

Р – общее давление газовой смеси.

Из закона Дальтона вытекает очень важное следствие, к которому часто прибегают в расчетной практике: *если известен объемный (или мольный) состав смеси газов, то все физические константы ее (молекулярная плотность, удельный объем, теплоемкость и т.д.) подчиняются правилу аддитивности, т.е. их можно вычислять по правилу смешения (для случая не изменения объема).*

Допустим, что  $k_1, k_2, k_3, \dots$  – константы составных частей газовой смеси, а  $v_1, v_2, v_3, \dots$  – мольные (или объемные) доли этих частей в смеси. Тогда общая константа (К) смеси определится

$$K = k_1 v_1 + k_2 v_2 + k_3 v_3 + \dots \quad (20)$$

Пользуясь законом Дальтона и уравнением Менделеева-Клайперона, можно подсчитать концентрации отдельных компонентов газовой смеси в кмоль/м<sup>3</sup>, зная их процентное содержание. Если общее давление газовой смеси равно Р, а количество какого-либо компонента А в ней равно  $a$  % (объемных, или, что то же, мольных), то парциальное давление этого компонента составит

$$p_A = \frac{a_0}{100} P.$$

Отсюда, согласно уравнению (12), получим

$$p_A \cdot V = nRT, \quad (21)$$

где  $p_A$  – парциальное давление компонента А в смеси  $\left( \frac{a_0}{100} P \right)$ ;

V – общий объем газовой смеси, который в данном случае принимается равным единице, так как мы выводим расчетную формулу для 1 м<sup>3</sup> газа;

$n$  – число молей компонента А в общем объеме смеси (в данном случае в  $1 \text{ м}^3$ );

$R$  – газовая постоянная, равная  $8314,4 \text{ Дж/кмоль} \cdot \text{град}$ ;

$T$  – абсолютная температура газа.

Подставляя указанные величины в уравнение (21), найдем значение  $n$ , т.е. количество компонента А в кмоль на  $1 \text{ м}^3$  смеси в зависимости от процентного содержания его, температуры и общего давления  $P$  (в  $\text{Н/м}^2$ ) смеси

$$n = \frac{p_A \cdot V}{RT} = \frac{a_0 P V}{100 \cdot RT} \quad (22)$$

Подставляя в это выражение величины  $V = 1$  и  $R = 8314,4$ , получим

$$n = \frac{a_0 P}{831,44 \cdot 10^3 T} \text{ кмоль/м}^3 = \frac{a_0 P}{831,44 \cdot T} \text{ моль/м}^3, \quad (23)$$

или

$$m = \frac{a_0 P M}{831,44 \cdot 10^3 \cdot T} \text{ кг/м}^3.$$

### Пример 1.

Газовая смесь состава 30 %  $\text{CO}$ , 60 %  $\text{N}_2$  и 10 %  $\text{H}_2$  находится под давлением  $5,0 \text{ МН/м}^2$ . Найти парциальное давление каждой составной части смеси.

*Решение.*

Пользуясь уравнением (19), получим

$$p_{\text{CO}} = 5,0 \cdot 0,30 = 1,5 \text{ МН/м}^2,$$

$$p_{\text{N}_2} = 5,0 \cdot 0,60 = 3,0 \text{ МН/м},$$

$$p_{\text{H}_2} = 5,0 \cdot 0,10 = 0,5 \text{ МН/м}.$$

### Пример 2.

Подсчитать плотность  $\rho$  и приведенную молекулярную массу ( $M$ ) воздуха, если состав его (по объему): 21 %  $\text{O}_2$ , 78 %  $\text{N}_2$  и 1 %  $\text{Ar}$ , а плотность кислорода  $1,429$ , азота  $1,251$ , аргона  $1,781 \text{ кг/м}^3$ .

*Решение*

По уравнению (20) имеем

$$\rho = 0,21 \cdot 1,429 + 0,78 \cdot 1,251 + 0,01 \cdot 1,781 = 1,293 \text{ кг/м}^3.$$

### Пример 3.

Газ содержит (по массе) 82 %  $\text{N}_2$ , 8 %  $\text{SO}_2$  и 10 %  $\text{O}_2$ ; удельная теплоемкость  $c_{\text{N}_2} = 1,045$ ,  $c_{\text{SO}_2} = 0,628$ ,  $c_{\text{O}_2} = 0,920 \text{ Дж/кг}$ . (удельная теплоемкость – весовая единица, то состав смеси необходимо выражать в весовых процентах).

*Решение.*

Теплоемкость газа указанного состава равна

$$C = 0,82 \cdot 1,045 + 0,08 \cdot 0,628 + 0,10 \cdot 0,920 = 1,00 \text{ Дж/кг}.$$

*Пример 4.*

Водород при 127 °С (Т = 400 К) находится под давлением  $82,4 \cdot 10^3$  Н/м<sup>2</sup>. Определить содержание его в кмоль/м<sup>3</sup>.

*Решение.*

По уравнению (23) имеем ( $a_0 = 100 \%$ )

$$n = \frac{100 \cdot \text{м}^3 \cdot 82,4 \cdot 10^3 \text{ Н/м}^2}{831,44 \cdot 10^3 \text{ Дж/кмоль} \cdot \text{град} \cdot 400 \text{ град}}.$$

Отсюда

$$n = 0,0248 \text{ кмоль} \left[ \text{м}^3 \cdot \frac{\text{Н}}{\text{м}^2} : \frac{\text{Н} \cdot \text{м} \cdot \text{град}}{\text{кмоль} \cdot \text{град}} = \text{кмоль} \right]$$

или (килограмм-молекулярная масса водорода 2 кг/кмоль)

$$n' = 0,0248 (\text{кмоль}) \cdot 2 (\text{кг/кмоль}) = 0,0496 \text{ кг}.$$

*Реальные газы.*

Реальное состояние газов можно выразить следующими уравнениями Ван-дер-Ваальса

для 1 моля

$$\left( P + \frac{a}{V^2} \right) \cdot (V - b) = RT, \text{ откуда } P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2}, \quad (24)$$

для  $n$  молей

$$\left[ P + a \left( \frac{n}{V} \right)^2 \right] \cdot (V - nb), \text{ откуда } P = n \left( \frac{RT}{V - nb} - \frac{na}{V^2} \right), \quad (25)$$

где  $a$  и  $b$  – константы, зависящие от природы газа. Они имеются в таблицах.

Значения констант  $a$  и  $b$  можно подсчитать через критические параметры.

*Пример 1.*

Подсчитать давление при 100 °С одного моля диоксида серы, заключенного в сосуд на 10 л.

*Решение.*

Подсчитаем давление SO<sub>2</sub> в баллоне, пользуясь уравнением (12) для идеальных газов:

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

Подставляя сюда  $n = 1,0$ ;  $R = 8,3144$  Дж/моль·град;  $T = (273 + 100) = 373$  К и  $V = 0,01$  м<sup>3</sup>, получим

$$P = \frac{1 \cdot 8,3144 \cdot 373}{0,01} = 310,1 \cdot 10^3 \text{ Н/м}^2 (310,1 \text{ кН/м}^2).$$

Подставляя в уравнение (24) для реальных газов числовые значения (значения  $a$  и  $b$  даны на 1 кмоль газа, мы рассчитываем на 1 моль:

$$a = 0,676 \cdot 10^{-3} \frac{\text{Дж} \cdot \text{м}^3}{\text{моль}^2}; \quad b = 0,0565 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 / \text{моль}$$

получим

$$P' = \frac{8,3144 \cdot 373}{(0,01 - 0,0565 \cdot 10^{-3})} - \frac{0,676 \cdot 10^{-3}}{(0,01)^2} = 311,9 \cdot 10^3 \text{ Н/м}^2.$$

Значение  $P'$  больше значения  $P$  на  $1,8 \text{ кН/м}^2$ , или на  $0,6 \%$ , что в производственных расчетах вполне допустимо.

*Пример 2.*

В сосуде емкостью  $5 \text{ л}$  находится  $208,2 \text{ г}$  ацетилен при  $727 \text{ }^\circ\text{С}$ . Подсчитать давление ацетилена в сосуде.

*Решение.*

Из условия задачи следует

$$V = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3; n = \frac{208,2}{26,0} = 8,0 \text{ моль};$$

$$T = (273 + 727) = 1000 \text{ К};$$

$$a = 0,437 \cdot 10^{-3} \text{ Дж} \cdot \text{м}^3/\text{моль};$$

$$R = 8,3144 \text{ Дж/моль} \cdot \text{град};$$

$$b = 0,0512 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{моль}. a \text{ и } b \text{ берем табличные данные.}$$

Подставляем эти данные в уравнение (25), получим

$$P = 8,0 \left[ \frac{8,3144 \cdot 1000}{(5 - 8,0 \cdot 0,0512) \cdot 10^{-3}} - \frac{8,0 \cdot 0,437 \cdot 10^{-3}}{(0,005)^2} \right] = 14,489 \cdot 10^6 \text{ Н/м}^2.$$

Вычисляем давление  $P'$  по уравнению для идеальных газов:

$$P' = \frac{8,0 \cdot 8,3144 \cdot 1000}{5 \cdot 10^{-3}} = 13,303 \cdot 10^6 \text{ н/м}^2 (13,3 \text{ МН/м}^2).$$

Это отличается от вычисленного выше значения  $P$  на

$$\frac{(14,489 - 13,303) \cdot 100}{14,489} = 8,2\%.$$

*Пример 3.*

Газгольдер емкостью  $2000 \text{ м}^3$  наполнен азотом; давление в газгольдере  $125 \text{ кН/м}^2$ , температура  $22 \text{ }^\circ\text{С}$ . Привести объем азота к нормальным условиям и вычислить массу азота.

*Решение.*

Так как запорной жидкостью в газгольдере служит вода, то азот здесь насыщен водными парами. Поэтому подсчет значения  $V_0$  производим по уравнению (10). Давление водяных паров при  $22 \text{ }^\circ\text{С}$  равно  $2,64 \text{ кН/м}^2$ .

Таким образом,

$$V_0 = \frac{2,7 \cdot 10^{-3} \cdot 2000(125 - 2,64) \cdot 10^3}{295} = 2240 \text{ м}^3.$$

Подсчитаем массу азота в газгольдере.

*Первый метод.* Так как плотность азота  $1,252 \text{ кг/м}^3$ , то масса азота в газгольдере равна

$$2240 \cdot 1,252 = 2800 \text{ кг.}$$

*Второй метод.* Мольный объем азота  $22,4$ . Следовательно,  $2240 \text{ м}^3$  его составят

$$n = \frac{2240}{22,4} = 100,0 \text{ кмоль}$$

или

$$m = 100,0 \cdot 28 = 2800 \text{ кг } N_2.$$

*Третий метод.* Расчет ведем по уравнению Менделеева-Клапейрона. Выражая в уравнении (13) давление в  $\text{кН/м}^2$ ,  $R$  в  $\text{кДж/кг} \cdot \text{град}$  и вводя в уравнение поправку на давление паров воды, получим

$$m = \frac{28 \cdot (125 - 2,64) \cdot 2000}{8,3144 \cdot 295} = 2800 \text{ кг.}$$

### Растворы электролитов

Электролиты в водных растворах диссоциируют на ионы. Количество ионов связано с константой диссоциации и с концентрациями соответствующих частиц. *Степень диссоциации* – это доля его молекул, подвергшихся диссоциации, т.е. отношение числа молекул, распавшихся в данном растворе на ионы, к общему числу молекул электролита в растворе.

Константа и степень диссоциации связаны соотношением (*закон разбавления Оствальда*):

$$K = \frac{\alpha^2 C_M}{1 - \alpha}.$$

Для слабых электролитов  $1 - \alpha \approx 1$ . Тогда выражение закона разбавления упрощается:

$$K = \alpha^2 C_M \text{ откуда } \alpha = \sqrt{\frac{K}{C_M}}.$$

Показатель константы диссоциации связан с константой диссоциации соотношением:  $pK = -1gK$ .

#### *Пример 1.*

Степень диссоциации уксусной кислоты в  $0,1 \text{ М}$  растворе равна  $1,32 \cdot 10^{-2}$ . Найти константу диссоциации кислоты и значение  $pK$ .

*Решение.*

Подставим данные задачи в уравнение закона разбавления:

$$K = \frac{\alpha^2 C_M}{1 - \alpha} = \frac{(1,32 \cdot 10^{-2})^2 \cdot 0,1}{(1 - 0,0132)} = 1,77 \cdot 10^{-5}, \text{ откуда } pK = -1g(1,77 \cdot 10^{-5}) = 5 - 1g1,77 = 5 - 0,25 = 4,75.$$

Расчет по приближенной формуле приводит к близкому значению  $K$ :

$$K = (1,32 \cdot 10^{-2})^2 \cdot 0,1 = 1,74 \cdot 10^{-5}.$$

Откуда  $pK = 4,76$ .

#### *Ионное произведение воды. Водородный показатель.*

Вода является слабым электролитом и лишь в незначительной степени диссоциирует на ион  $H^+$  и  $OH^-$ :



Этому процессу соответствует константа диссоциации:

$$K = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]}.$$

Поскольку степень диссоциации воды очень мала, то равновесная концентрация недиссоциированных молекул воды  $[H_2O]$  с достаточной точностью равна общей концентрации воды, т.е.  $1000/18 = 55,55$  моль/л. В разбавленных водных растворах концентрация воды мало изменяется, так что ее можно считать постоянной величиной. Тогда выражение для константы диссоциации воды можно преобразовать следующим образом:

$$[H^+][OH^-] = K[H_2O] = K_{H_2O}.$$

Константа  $K_{H_2O}$ , равная произведению концентраций ионов  $H^+$  и  $OH^-$ , представляет собой постоянную при данной температуре величину и называется *ионным произведением воды*.

В чистой воде концентрации ионов водорода и гидроксид-ионов одинаковы и при  $25^\circ C$  составляют  $10^{-7}$  моль/л. Отсюда следует, что при этой температуре  $K_{H_2O} = 10^{-14}$ . Поскольку диссоциация воды – эндотермический процесс, то с ростом температуры она усиливается, а значение  $K_{H_2O}$  при разных температурах, а также часто употребляемые в расчетах значения  $pK_{H_2O}$  – отрицательные логарифмы ионного произведения воды:

t, °C	10	18	25	37	50	60	80	100
$K_{H_2O} \cdot 10^{14}$	0,29	0,57	1,00	2,47	5,47	9,61	25,1	55,0
$pK_{H_2O}$	14,54	14,24	14,00	13,61	13,26	13,02	12,60	12,26

Растворы, в которых концентрации ионов водорода и гидроксид-ионов одинаковы, называются *нейтральными растворами*. Так, при  $25^\circ C$  в нейтральном растворе  $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$  моль/л. В кислых растворах

$$[H^+] > [OH^-], \text{ в щелочных растворах } [H^+] < [OH^-].$$

Вместо концентраций ионов  $H^+$  и  $OH^-$  удобнее пользоваться их десятичными логарифмами, взятыми с обратным знаком; эти величины обозначаются символами рН и рОН и называются *водородным* и *гидроксильным* показателями:

$$pH = -\lg[H^+]; \quad pOH = -\lg[OH^-].$$

Логарифмируя соотношение  $[H^+][OH^-] = K_{H_2O}$  и меняя знаки на обратные, получим:  $pH + pOH = pK_{H_2O}$ .

В частности, при  $25^\circ C$   $pH + pOH = 14$ . При этой же температуре в нейтральных растворах  $pH = 7$ , в кислых –  $pH < 7$ , в щелочных –  $pH > 7$ .

#### Пример 1.

Концентрация ионов водорода в растворе равна  $4 \cdot 10^{-3}$  моль/л. Определить рН раствора.

*Решение.*

Округляя значение логарифма до 0,01, получим:

$$pH = -\lg(4 \cdot 10^{-3}) = -\bar{3},60 = -(-3 + 0,60) = 2,40.$$

*Пример 2.*

Определить концентрацию ионов водорода в растворе рН которого равен 4,60.

*Решение.*

Согласно условию задачи  $-1g[H^+] = 4,60$ . Следовательно,  $1g[H^+] = -4,60 = \bar{5},40$ . Отсюда по таблице логарифмов находим:  $[H^+] = 2,5 \cdot 10^{-5}$  моль/л.

*Пример 3.*

Чему равна концентрация гидроксид-ионов в растворе, рН которого равен 10,80?

*Решение.*

Из соотношения  $pH + pOH = 14$  находим:

$$pOH = 14 - pH = 14 - 10,80 = 3,2.$$

Отсюда  $-1g[OH^-] = 3,20$  или  $1g[OH^-] = -3,20 = \bar{4},80$ .

Этому значению логарифма соответствует значение  $[OH^-] = 6,31 \cdot 10^{-4}$  моль/л.

*Пример 4.*

Определить концентрации  $HCO_3^-$  и  $CO_3^{2-}$  в 0,01 М растворе угольной кислоты, если рН этого раствора равен 4,18.

*Решение.*

Найдем концентрацию ионов водорода в растворе:

$$-1g[H^+] = 4,18, \quad 1g[H^+] = -4,18 = \bar{5},82.$$

$$[H^+] = 6,61 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Запишем константу диссоциации угольной кислоты по первой ступени:

$$K_1 = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = 4,45 \cdot 10^{-7}.$$

Подставляя значения  $[H^+]$  и  $[H_2CO_3]$ , находим:

$$[HCO_3^-] = \frac{4,45 \cdot 10^{-7} \cdot 10^{-2}}{6,61 \cdot 10^{-5}} = 6,73 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Аналогично записываем выражение для константы диссоциации  $H_2CO_3$  по второй ступени и находим значение  $[CO_3^{2-}]$ :

$$K_2 = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = 4,69 \cdot 10^{-11},$$

$$[CO_3^{2-}] = \frac{4,69 \cdot 10^{-11} \cdot 6,73 \cdot 10^{-5}}{6,61 \cdot 10^{-5}} = 4,8 \cdot 10^{-11} \text{ моль/л.}$$

## **Адсорбция**

**Пример 1.** Определите поверхностное натяжение жидкости, если в капилляре с диаметром  $d = 1 \cdot 10^{-3}$  м она поднимается на высоту  $h = 32,6 \cdot 10^{-3}$  м. Плотность жидкости  $\rho = 1000$  кг/м<sup>3</sup>. Краевой угол смачивания  $\Theta = 0^\circ$ .



*Решение.*

При использовании метода поднятия жидкости в капилляре для расчёта применяют уравнение Жорена:

$$\sigma = \frac{\rho g h r \cos \theta}{2};$$

$$\sigma = \frac{10^3 \cdot 9,81 \cdot 32,6 \cdot 10^{-3} \cdot 0,5 \cdot 10^{-3} \cdot 1}{2} = 79,9 \cdot 10^{-3} \text{ Н/м.}$$

Пример 2. При адсорбции азота на активированном угле при 220 К получены следующие данные:

p, Па. . . . .	1870	6100	18000	33000	70000
a · 10 <sup>3</sup> , м <sup>3</sup> /кг . . . . .	5	14	23	32	41

Плотность газообразного азота  $\rho = 1,25 \text{ кг/м}^3$ . Постройте изотерму адсорбции в линейных координатах. Рассчитайте константы  $a_\infty$  и k уравнения Лэнгмюра. Определите удельную поверхность активированного угля.

*Решение.*

Площадь, занимаемая одной молекулой азота в насыщенном монослое, составляет  $S_0 = 16 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$ .

Линейная форма уравнения Лэнгмюра выражается  $\frac{1}{a} = \frac{1}{a_\infty} + \frac{1}{a_\infty k \rho}$ .

Определим  $1/\rho$  и  $1/a$  :

$\frac{1}{\rho} \cdot 10^4$ . . . . .	5,36	1,63	0,30	0,14
$\frac{1}{a} \cdot 10^{-3}$ . . . . .	0,20	0,07	0,03	0,02

Строим график зависимости  $\frac{1}{a} \cdot 10^{-3} - \frac{1}{\rho} \cdot 10^4$ . По графику находим  $1/a_\infty$  как отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат. Согласно графику  $1/a_\infty = 20$ ;  $a_\infty = 0,05 \text{ м}^3/\text{кг}$ . По графику тангенс угла наклона прямой  $\text{tg } \alpha = \frac{1}{a_\infty k} = 332 \cdot 10^3$ , откуда  $k = 6 \cdot 10^{-5}$ . Определим  $S_{y0} = a_\infty N_A S_0$ . Для расчета необходимо  $a_\infty$  выразить в моль/кг. Поэтому записываем  $S_{y0} = \left(\frac{a_\infty \rho}{M}\right) N_A S_0$ ; окончательно имеем  $S_{y0} = \left(\frac{0,05 \cdot 1,25}{28 \cdot 10^{-3}}\right) 6,02 \cdot 10^{23} \cdot 16 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2/\text{кг} = 215 \cdot 10^3 \text{ м}^2/\text{кг}$ .

Пример 3. Определите поверхностную активность масляной кислоты на границе раствор-воздух при 283 К по следующим данным :

C, кмоль/м <sup>3</sup> . . . . .	0,00	0,02	0,05	0,10	0,25	0,50
$\sigma \cdot 10^3$ , Дж/м <sup>2</sup> . . . . .	74	69	64	60	51	44

*Решение.*

Построив по данным график зависимости  $\sigma - C$ , определяем

$$G_{C \rightarrow 0} = -tg \alpha = \frac{34}{0,115} = 296 \cdot 10^{-3} \text{ Дж} \cdot \text{м} / \text{кмоль}.$$

Пример 4. Вычислите удельную поверхность угольной пыли с диаметром частиц  $d = 8 \cdot 10^{-5} \text{ м}$ . Плотность угля  $\rho = 1,8 \cdot 10^3 \text{ кг} / \text{м}^3$ .

*Решение.*

Под удельной поверхностью  $S_{y\phi}$  системы с шарообразными частицами понимают отношение общей поверхности раздробленного вещества к единице массы или единице объема. Поверхность шарообразной частицы

$$S_{ш} = 4\pi r^2.$$

Масса шарообразной частицы  $m = 4/3\pi r^3 \rho$ . Тогда

$$S_{y\phi} = \frac{S_{ш}n}{mn} = \frac{4\pi r^2 n}{4/3\pi r^3 \rho n} = \frac{3}{r \rho},$$

где  $n$  – число частиц в единице объема.

$$S_{y\phi} = \frac{3 \cdot 2}{8 \cdot 10^{-5} \cdot 1,8 \cdot 10^3} \text{ м}^2 / \text{кг} = 41,6 \text{ м}^2 \text{ кг}.$$

Пример 5. Рассчитайте  $\zeta$  – потенциал частиц полистирольного латекса: смещение цветной границы золя  $a$  при электрофорезе составляет  $2,5 \cdot 10^{-2} \text{ м}$  за время  $t$ , равное 60 мин. Напряжение, приложенное к концам электродов,  $E = 115 \text{ В}$ . Расстояние между электродами  $L = 0,55 \text{ м}$ . Диэлектрическую проницаемость среды принять равной 81. Вязкость среды  $\eta = 1 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$ . Электрическая константа  $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ Ф} / \text{м}$ .

*Решение.*

Уравнение Смолуховского, связывающее  $\zeta$  – потенциал частиц с линейной скоростью электрофореза  $u_0$ , выражается как

$$\zeta = \frac{u_0 \eta}{\epsilon \epsilon_0 H},$$

где  $H = \frac{E}{L}$  – напряжённость внешнего поля.

$$u_0 = \frac{a}{t} = \frac{2,5 \cdot 10^{-2}}{3600} \text{ м} / \text{с} = 0,7 \cdot 10^{-5} \text{ м} / \text{с};$$

$$H = \frac{115}{0,55} = 209 \text{ В} / \text{м};$$

$$\zeta = \frac{1 \cdot 10^{-3} \cdot 0,7 \cdot 10^{-5}}{81 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \cdot 209} = 0,046 \text{ В}.$$

Пример 6. Проверьте применимость теории быстрой коагуляции (теории Смолуховского) к кинетике процесса коагуляции гидрозоль золота. Начальная численная концентрация золя  $\nu_0 = 20 \cdot 10^{14} \text{ частиц} / \text{м}^3$ ;  $t$  – время от

начала коагуляции. Определите графически время половинной коагуляции золя  $\Theta$ , если  $T=300$  К. Данные по кинетике коагуляции следующие:

$T, \text{ с}$ .....	0	30	60	120	240	480
$\nu \cdot 10^{-14}, \text{ частиц/м}^3 \dots$	20,0	14,7	10,8	8,25	4,90	3,00

*Решение.*

При быстрой коагуляции изменение частиц во времени выражается уравнением

$$\nu = \nu_0 \frac{1}{1+t/\Theta} \quad \text{и} \quad \frac{\nu}{\nu_0} = 1+t/\Theta,$$

где  $\Theta$  не зависит от времени коагуляции и является постоянной величиной.

Зависимость  $\frac{\nu_0}{\nu} - t$  представляет прямую, не проходящую через начало координат. Тангенс угла наклона этой прямой к оси абсцисс равен  $1/\Theta$ . Построив график, определяем  $\text{tg } \alpha = 1,25 \cdot 10^{-2}$  и  $\Theta = 80$  с. Теоретическое значение  $\Theta$  рассчитываем по уравнению

$$\Theta = \frac{3}{4} \cdot \frac{\eta}{kT\nu_0},$$

где  $k$  – постоянная Больцмана, равная  $1,38 \cdot 10^{-23}$  Дж;

$\eta$  – вязкость воды равная  $1 \cdot 10^{-3}$  Па·с. Тогда

$$\Theta = \frac{3 \cdot 1 \cdot 10^{-3}}{4 \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 300 \cdot 20 \cdot 10^{14}} = 91,8 \text{ с.}$$

В пределах ошибок опыта экспериментально найденное значение совпадает с теоретически рассчитанным. Можно считать, что слипание частиц золя золота в данных условиях происходит по типу быстрой коагуляции.

**Пример 7.** Рассчитайте энергию притяжения частиц кварца со средним радиусом  $r = 1 \cdot 10^{-8}$  м в воде при расстоянии между ними  $h = 10$  нм, используя уравнение Гомакера

$$U_{np} = -\frac{Ar}{12h},$$

константу молекулярных сил  $A$  принять равной  $0,5 \cdot 10^{-20}$  Дж.

*Решение.*

$$U_{np} = -\frac{0,5 \cdot 10^{-20} \cdot 1 \cdot 10^{-8}}{12 \cdot 10^{-8}} = -0,04 \cdot 10^{-20} \text{ Дж.}$$

**Пример 8.** Рассчитайте размер частиц диоксида кремния, если известно, что время их оседания  $t$  на расстояние  $h = 10^{-2}$  м составляет 60 мин.

Плотности дисперсной фазы  $\rho = 2,7 \cdot 10^3$  и дисперсной среды  $\rho_0 = 1 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>; вязкость среды  $\eta = 1,5 \cdot 10^{-3}$  Па·с.

*Решение.*

По закону Стокса

$$r = \sqrt{\frac{9\eta u}{2(\rho - \rho_0)g}}; \quad u = h/t = 10^{-2}/3600 \text{ м/с.}$$

$$r = \sqrt{\frac{9 \cdot 1,5 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-2}}{2(2,7 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-3})9,81 \cdot 3600}} = 1,06 \text{ мкм.}$$

Пример 9. Определите вязкость глицерина, если он из вискозиметра вытекает через капилляр. Радиус капилляра  $r = 1 \cdot 10^{-3}$  м, длина капилляра  $l = 6 \cdot 10^{-2}$  м. Скорость течения  $14 \cdot 10^{-10}$  м<sup>3</sup>/с под давлением  $P=200$  Па.

*Решение.*

Согласно уравнению Пуазейля

$$\eta = \frac{\pi r^4 P}{8lv},$$

где  $v$  – скорость течения;

$$\eta = \frac{3 \cdot 14 \cdot 1 \cdot 10^{-12} \cdot 200}{8 \cdot 6 \cdot 10^{-2} \cdot 14 \cdot 10^{-10}} = 0,935 \text{ Па}\cdot\text{с.}$$

Пример 10. Рассчитайте молекулярную массу поливинилового спирта по данным вискозиметрии: характеристическая вязкость  $[\eta]=0,15$ . Константы уравнения Марка-Гувинка составляют  $K=4,53 \cdot 10^{-5}$ ;  $a=0,74$ .

*Решение.*

Согласно уравнению  $[\eta]=KM^a$ , отсюда

$$\lg M = \frac{\lg[\eta] - \lg K}{a} = \frac{\lg 0,15 - \lg 4,53 \cdot 10^{-5}}{0,74} = 4,75;$$

$$M = 56200.$$

Пример 11. Вычислить величину адсорбции аргона на угле при  $-78,3$  °С в см<sup>3</sup>/г (приведенных к нормальным условиям), если давление аргона равно

$$75,8 \text{ мм.рт.ст.}, \quad a = 3,698, \quad \frac{1}{n} = 0,6024.$$

*Решение.*

Для расчета применяем уравнение изотермы адсорбции Фрейндлиха

$$\frac{x}{m} = a \cdot P^{1/n},$$

где  $x$  – количество поглощенного вещества в молях или см<sup>3</sup>;

$m$  – масса поглотителя в г;

$P$  – давление в мм.рт.ст;

$a$  и  $n$  – константы, характерные для данного процесса адсорбции ( $n > 1$ ).

Подставляя опытные данные задачи в уравнение, рассчитываем адсорбцию

$$\frac{x}{m} = 3,698 \cdot 75,8^{0,6024} = 50 \text{ см}^3/\text{г.}$$

Пример 12. Вычислить величину адсорбции азота слюдой при температуре 90 К в см<sup>3</sup>/г (приведенных к температуре 20 °С и давлению 760 мм.рт.ст.), если давление азота равно 23,8 мм.рт.ст.,  $\Gamma_\infty = 38,9$  см<sup>3</sup>/г,  $b = 6,41$ .

*Решение.*

Для решения задачи используем уравнение изотермы адсорбции Лэнгмюра

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \cdot P / P + b,$$

где  $\Gamma$  – количество адсорбируемого вещества в молях (в нашем случае в  $\text{см}^3/\text{г}$ ) единицей поверхности поглотителя (в нашем случае слюды). Подставляем в уравнение опытные данные, находим адсорбцию

$$\Gamma = 38,9 \cdot 23,8 / 23,8 + 6,41 = 30,6 \text{ см}^3/\text{г}.$$

Пример 13. Исходя из следующих данных адсорбции азота на слюде при 90 К (приведенных к температуре 20 °С и давлению 760 мм.рт.ст.), графическим методом определить константы  $a$  и  $1/n$  в уравнении Фрейндлиха:

P, мм.рт.ст.	4	7,4	13,0	17,3	34
$x/m$	14,9	19,1	24,2	27,3	36,8

*Решение.*

Для нахождения констант  $a$  и  $1/n$  графическим методом необходимо построить график логарифмической изотермы адсорбции

$$\lg x/m = \lg a + 1/n \lg P.$$

При построении графика на оси абсцисс откладываем  $\lg P$ , а на оси ординат –  $\lg x/m$ , (рисунок 1).

$\lg P$	0,602	0,869	1,114	1,238	1,532
$\lg x/m$	1,173	1,281	1,384	1,436	1,566

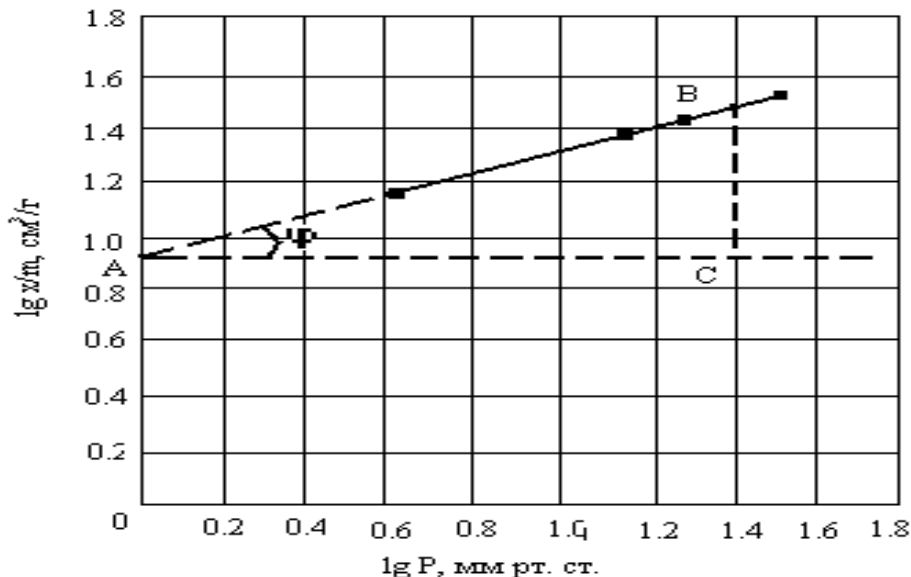


Рисунок 1 – Логарифмическая изотерма адсорбции азота слюдой

Из рисунка 1 видно, что  $\lg a = 0,924$ ,  $a = 8,4$ ,  $1/n = \text{tg}\varphi$ ;  $\text{tg}\varphi = BC/AC$ ;  $BC = 0,58$ ;  $AC = 1,4$ ;  $1/n = 0,58/1,4 = 0,414$ .

Пример 14. При адсорбции уксусной кислоты из водного раствора животным углем при 25 °С были получены при достижении равновесия следующие данные:

Начальная концентрация НАС, ммоль/л	0,485	0,655	0,863	1,236	2,511	3,362
Равновесная концентрация НАС, моль/л	0,018	0,031	0,062	0,126	0,471	0,882

Определить константы  $a$  и  $1/n$  графическим методом.

*Решение.*

Адсорбцию уксусной кислоты в миллимолях на 1 г угля находим по разности между начальной и равновесной концентрациями уксусной кислоты. Следовательно,  $x/m$  ммоль/г соответственно равна: 0,467; 0,624; 0,801; 1,11; 2,04; 2,48. Находим логарифмы равновесных концентраций соответствующих величин адсорбции и строим график логарифмической адсорбции (рисунок 2).

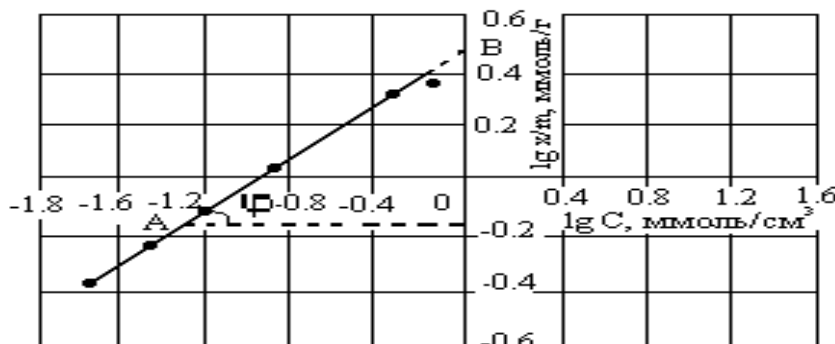


Рисунок 2 – Логарифмическая изотерма адсорбции уксусной кислоты животным углем

У части найденных логарифмов характеристика будет отрицательной, а мантисса – положительной. В таком виде логарифм нельзя отложить на графике. Предварительно его следует превратить в естественную форму, когда и характеристика и мантисса будут отрицательны. Например,  $\lg 0,467 = -1,6693 = -0,3307$ .

$\lg C$	-1,7447	-1,5086	-1,2076	-0,8996	-0,3270	-0,0545
$\lg x/m$	-0,3307	-0,2048	-0,0964	0,0453	0,3096	0,3945

Из рисунка 2 находим, что  $\lg a = 0,445$ , тогда  $a = 2,786$ .

$$1/n = \text{tg}\varphi = BC/AC = 0,62/1,4 = 0,44.$$

Задача 15. На основании опытных данных графическим методом рассчитать константы  $\Gamma_\infty$  и  $b$  в уравнении Лэнгмюра для адсорбции муравьиной кислоты из водного раствора углем:

Г, ммоль/г	0,124	0,186	0,238	0,267
Равновесная конц-я, ммоль/мл	0,002	0,005	0,014	0,055

*Решение.*

Рассчитываем величины  $1/\Gamma$  и  $1/c$ .

$1/\Gamma$	8,075	5,38	4,21	3,75
$1/c$	500	200	71,5	18,2

Для построения графика на оси ординат откладываем  $1/\Gamma$ , а на оси абсцисс –  $1/c$ .

Прямую линию, полученную на графике, продолжаем до пересечения с осью ординат (рисунок 3).

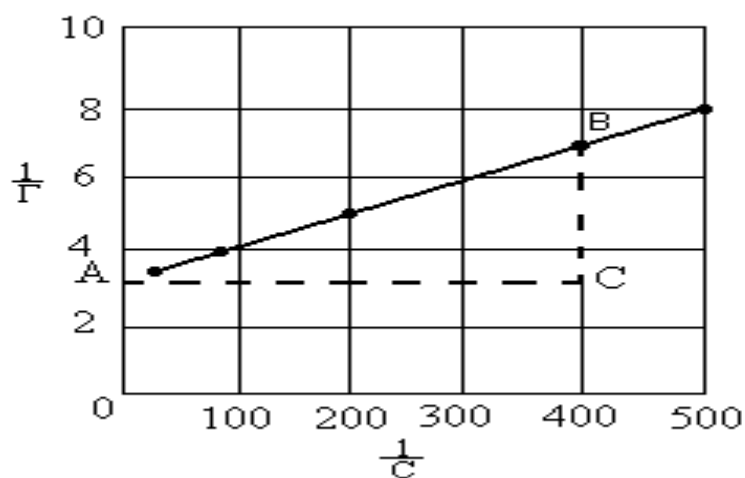


Рисунок 3 – Графическое определение  $\Gamma$  и  $b$  для адсорбции муравьиной кислоты на угле

Отрезок оси ординат от начала координат до точки пересечения с прямой линией равен  $1/\Gamma_{\infty}=3,6$ . Отсюда  $\Gamma_{\infty} = 0,278$ . Для определения константы  $b$  построим треугольник ABC. Тогда:

$$\begin{aligned} \operatorname{tg}\varphi &= b/\Gamma_{\infty} = BC/AC; \quad \operatorname{tg}\varphi = 6,3 - 3,6/300 = 0,009; \\ b &= \Gamma_{\infty} \cdot 0,009 = 0,278 \cdot 0,009 = 0,0025. \end{aligned}$$

## Расчеты по электрохимии

### Электролиз растворов и расплавов.

Процессы, происходящие на электродах под воздействием электрического тока в растворах и расплавах, называются электролизом.

Электрод, соединенный с отрицательным полюсом источника тока, называется катодом, с положительным – анодом. На катоде протекает процесс электровосстановления, а на аноде – процесс электроокисления.

Различают два вида электролиза – электролиз с растворимым и нерастворимым анодами.

Анод не растворяется в электролите в том случае, если ионы электролита окисляются (разряжаются) при менее положительных значениях

потенциала анода по сравнению с материалом самого анода. Вопрос о разряде ионов на электроде решается с использованием формулы Нернста:

$$E = E^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg C_{M^{e+}},$$

где  $C_{Me^{2+}}$  - концентрация катионов того же металла в г-ион/л;  
причем  $C_{Me^{2+}} = C \cdot \alpha \cdot k$  ( $C$  – общая концентрация электролита, моль/л;  
 $\alpha$  - степень диссоциации, т.е. доля от единицы;  
 $k$  – число ионов данного вида, образующихся при диссоциации одной молекулы электролита).

Для приближенных расчетов можно пользоваться формулой:

$$E = E^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg C,$$

где  $C$  – концентрация гидратированных ионов металла в растворе, моль/л;

$n$  – число электронов, участвующих в процессе.

В качестве нерастворимых анодов используются: платина, золото, диоксид свинца, графитовые стержни или графитовая паста, замешанная на неэлектроактивной связующей жидкости, и так далее.

Количественные характеристики процесса электролиза описываются законами Фарадея (1833 г):

1) Количество вещества, выделившегося на электроде, прямо пропорционально количеству прошедшего электричества.

2) Количество веществ, выделившихся на электродах, при прохождении одинаковых количеств электричества, прямо пропорциональны их химических эквивалентам.

В соответствии с законами Фарадея массу осажденного на катоде и растворенного на аноде металла можно вычислить по формуле:

$$m = \frac{\mathcal{E} \cdot I \cdot t}{96500},$$

где  $m$  – масса вещества, окисленного или выделенного на электроде;

$\mathcal{E}$  – эквивалент вещества (г);

$I$  – сила тока, А;

$t$  – время, с.

Количество вещества, выделившегося на электроде при прохождении 1 Фарадея электричества, т.е. 96500 Кл, соответствует химическому эквиваленту.

Количество вещества, выделившегося на электроде при прохождении 1 Кулона электричества, называется электрохимическим эквивалентом, т.е. величина  $\frac{\mathcal{E}}{F}$  (обозначим через  $\alpha$ ). Соотношение между химическим и электрохимическим эквивалентом следующее:

$$\mathcal{E} = F \cdot \alpha.$$

В практических расчетах электрохимические эквиваленты часто выражают в



$$\frac{z}{A \cdot \text{ч}}$$

Заменим:  $F = 96500 \text{ Кл} = 96500 \text{ А} \cdot \text{с} = 26,8 \text{ А} \cdot \text{ч}$ .

$$\alpha = \frac{\mathcal{E}}{F} = \frac{\mathcal{E}}{26,8} \cdot \frac{z}{\text{А} \cdot \text{ч}}$$

В реальных условиях при электролизе растворов, наряду с основными процессами, идут и побочные процессы, что увеличивает расход электро-энергии и выход металла всегда меньше теоретического. Выход по току рассчитывают по формуле:

$$\eta = \frac{m_{\text{ПРАКТ.}}}{m_{\text{ТЕОР}}} \cdot 100 = \frac{m_{\text{ДР}} \cdot 96500}{\mathcal{E} \cdot I \cdot \tau},$$

где  $m_{\text{ДР}}$  - масса выделившегося вещества на электроде;

$m_{\text{теор}}$  – масса вещества, вычисленная теоретически;

$\mathcal{E}$  – химический эквивалент;

$I$  – сила тока, А;

$\tau$  - время, с.

В производственных условиях порядок выделения ионов часто нарушается из-за перенапряжения. *Перенапряжение* – это добавочное напряжение, необходимое для преодоления сопротивления раствора. Катодное выделение металлов называется *электроэкстракцией*.

### Пример 1.

Определите время, в течение которого пропускали ток силой 1,5 А через раствор серной кислоты, чтобы выделилось  $0,5 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$  гремучего газа, если  $T = 293 \text{ К}$ ,  $P = 0,99975 \cdot 10^5 \text{ Н/м}^2$ .

*Решение.*

Чтобы на аноде и катоде выделилось по 1 кг-эквиваленту кислорода (0,25 кг-моля) и водорода (0,5 кг-моля) необходимо пропустить  $9,65 \cdot 10^7 \text{ Кл}$  электричества. При этом общая масса гремучего газа составит 0,75 кмоль. Объем каждого количества газа при нормальных условиях будет равен:

$$V = \frac{\sum n \cdot R \cdot T}{P} = \frac{0,75 \cdot 8,315 \cdot 10^3 \cdot 297}{0,99975 \cdot 10^5} = 18,289 \text{ м}^3.$$

Если пропустить  $26,80 \text{ м}^3$  гремучего газа необходимо:

$$x = \frac{26,80 \cdot 0,5 \cdot 10^3}{18,289 \cdot 10^{-3}} = 0,7327 \text{ А} \cdot \text{ч}.$$

При силе тока в 1,5 А потребуется времени:

$$\tau = \frac{0,7327 \cdot 3600}{115} = 1758,5 \text{ с} = 29 \text{ мин. } 18,5 \text{ с}.$$

## Список литературы

1. Васильев В.П. Физико-химические методы анализа. – М.: Дрофа, 2007. – 383 с.
2. Разживина Г.П., Чичкова Г.П. Аттестация рабочих мест. – Алматы: 2008. – 168 с.
3. Мазалов И.Ф. Дисперсные системы. – Алматы, 2011. – 230 с.
4. Никифоров А. Метрология, стандартизация и сертификация. - М., 2010. -215 с.
5. Сигов А.С. Метрология, стандартизация и технические измерения. - М., 2008.-205 с.
6. Аскарлов Е.С. Стандартизация, метрология и сертификация: Учебное пособие.-Алматы, 2005.- 278 с.
7. Анализ оценки рисков производственной деятельности. Учебное пособие/П.П.Кукин, В.Н.Шлыков, Н.Л. Пономарев, Н.И.Сердюк. – М.: Высшая школа. 2007. – 328 с.
8. Глебова Е.В. Производственная санитария и гигиена труда. – М.: «Высшая школа», 2007. – 254 с.

## Содержание

Введение	3
Задание №1	5
Задание №2	8
Концентрация вещества	9
Растворы	10
Расчеты с использованием газовых законов	14
Растворы электролитов	22
Адсорбция	24
Расчеты по электрохимии	31
Список литературы	33

Иван Федорович Мазалов

## МЕТОДЫ И СРЕДСТВА КОНТРОЛЯ И ИЗМЕРЕНИЙ

Методические указания по выполнению расчетно-графических работ  
для студентов специальности  
5В073100–Безопасность жизнедеятельности и защита окружающей среды

Редактор Л.Т. Сластихина  
Специалист по стандартизации Н.К.Молдабекова

Подписано в печать \_\_\_\_\_  
Тираж 100 экз.  
Объем 2,2 уч.-изд. л.

Формат 60×84 <sup>1</sup>/<sub>16</sub>  
Бумага типографская №1  
Заказ \_\_\_\_ Цена 1100 т.

Копировально-множительное бюро  
Некоммерческого акционерного общества  
«Алматинский университет энергетики и связи»  
050013, Алматы, ул. Байтурсинова, 126

Некоммерческое акционерное общество  
АЛМАТИНСКИЙ ИНСТИТУТ ЭНЕРГЕТИКИ И СВЯЗИ  
Кафедра охраны труда и окружающей среды

УТВЕРЖДАЮ  
Проректор по учебно-методической  
работе  
\_\_\_\_\_ С.В.Коньшин

**МЕТОДЫ И СРЕДСТВА КОНТРОЛЯ И ИЗМЕРЕНИЙ**

Методические указания по выполнению расчетно-графических работ для студентов специальности 5В073100–Безопасность жизнедеятельности и защита окружающей среды

СОГЛАСОВАНО  
Начальник УМО  
\_\_\_\_\_ М.А.Мустафин  
«\_\_»\_\_\_\_\_ 2014 г.

Председатель ОММКД  
\_\_\_\_\_ М.В.Башкиров  
«\_\_»\_\_\_\_\_ 2014 г.

Редактор  
\_\_\_\_\_  
«\_\_»\_\_\_\_\_ 2014 г.

Специалист по стандартизации  
\_\_\_\_\_ Н.М.Голева  
«\_\_»\_\_\_\_\_ 2014 г.

Рассмотрено и одобрено на  
заседании кафедры ОТ и ОС  
Протокол №\_\_ от «\_\_»\_\_\_\_\_ 2014г  
Зав. каф. ОТ и ОС  
\_\_\_\_\_ Н.Г.Приходько

Составитель:  
\_\_\_\_\_ И.Ф.Мазалов

Алматы 2014г