**ЧАСТЬ2.**

**ТЕМА1.Классификация и параметры систем, тепловой эффект и энтальпия химических реакций.**

**Термохимия — учение о тепловых эффектах химических реакций. Для решения задач по термохимии необходимо знать такие понятия, как тепловой эффект реакции, стандартная тепловой эффект образования вещества, стандартная тепловой эффект сгорания химического соединения, закон Гесса и следствия из него, возможность самопроизвольного протекания реакции, зависимость энергии Гиббса от температуры. Наиболее важным понятием химической энергетики является тепловой эффект химической реакции. Данные о тепловых эффектах применяются для определения строения и реакционной способности соединений, энергии межатомных и межмолекулярных связей, используются в технологических и технических расчетах.В основе термохимических расчетов по уравнениям реакций лежит закон сохранения и превращения энергии, или первое начало термодинамики. Сущность его состоит в том, что при всех превращениях энергия не возникает и не исчезает, а одни ее виды переходят в эквивалентные количества других видов. Количество выделившейся (поглощенной) теплоты в результате химической реакции называется тепловым эффектом реакции Q (при p-const QP или V-const QV ) (измеряется в кДж). По тепловому эффекту химические реакции подразделяются на экзотермические (с выделением теплоты (+Q)) и эндотермические (с поглощением теплоты (-Q)). Существует величина обратная тепловому эффекту (записывается с противоположным знаком). Она характеризует внутреннюю энергию вещества и называется энтальпией (∆Н). Изменение энтальпии измеряют в кДж/моль, т.е. это то количество теплоты, которое выделяется или поглощается при образовании 1 моль вещества из простых веществ. С термодинамической точки зрения принимают, что тепловой эффект при постоянном давлении и температуре равен изменению энтальпии ΔН. Передачу энергии при этом рассматривают как бы со стороны самой реакционной системы. Если система отдала энергию во внешнюю среду, величина ΔН считается отрицательной ΔН<0, если реакционная система получила энергию за счет внешней среды — величину ΔН считают положительной ΔН>0. Вычисление теплоты реакции по теплотам образования участвующих в ней веществ, производится на основании закона Гесса.**

**Закон Гесса: Тепловой эффект химической реакции при постоянном давлении и объеме не зависит от пути реакции (т.е. от промежуточных стадий), а определяется начальным и конечным состоянием системы (т.е. состоянием исходных веществ и продуктов реакции (газ, жид., тв.)).**

**Δr Н0 298 – стандартная энтальпия реакции (reaction), тепловой эффект реакции.**

**Δf Н0 298 – стандартная энтальпия образования (formation) 1 моль вещества из простых веществ в стандартных условиях (Т=298К или 25С, Р=1 атм.), на которые указывает знак «0», (кДж/моль).**

**Δс Н0 298 – стандартная энтальпия сгорания (combustion) 1 моль вещества (до образования СО2 , Н2 О, и др. продуктов), (кДж/моль).**

**Следствие 1 из закона Гесса:**

**Тепловой эффект химической реакции равен разности между алгебраической суммой теплот образования продуктов реакции и алгебраической суммой теплот образования исходных веществ**

**Δr Н0 298 =∑(n j •Δf Н0 298 )прод - ∑(n i • Δf Н0 298 )исх.**

**где, n j и n i – количество вещества продуктов реакции и исходных веществ соответственно (численно равно коэффициенту в уравнении реакции), (моль).**

**Следствие 2 из закона Гесса:**

**Тепловой эффект химической реакции равен сумме теплот сгорания исходных веществ минус сумма теплот сгорания продуктов реакции**

**Δr Н0 298 =∑(n i • Δс Н0 298 )- ∑(n j • Δс Н0 298 )**

**где, n i иn j - количествовещества исходных веществ и продуктов реакции соответственно (численно равно коэффициенту в уравнении реакции), (моль).**

**В химических реакциях может одновременно изменяется и энергия системы и ее энтропия, поэтому реакция протекает в том направлении, в котором общая суммарная движущая сила реакции уменьшается. Если реакция происходит при постоянном температуре и давлении, то общая движущая сила реакции называется энергией Гиббса (ΔG0 ) и направление реакции определяется ее изменением.**

**Зависимость энергии Гиббса реакции от температуры описывается уравнением**

**ΔG0 T =ΔH0 T – TΔS0 T**

**При стандартной температуре**

**ΔG0 298 =ΔH 0 298 – TΔS0 298**

**ΔG0 298 – стандартная энергия Гиббса , изменение энергии Гиббса при образовании 1 моль вещества из простых веществ в стандартных условиях, (кДж/моль).**

**Стандартную энергию Гиббса реакции рассчитывают по первому следствию из закона Гесса.**

**∆r G 0 298 = ∑(n j Δf G0 298 ) прод . -∑ (n i Δf G0 298 )исход.**

**ΔS0 298 - стандартная энтропия 1 моль вещества в стандартном условиях, (Дж/К\*моль). Энтропию можно характеризовать как меру беспорядка (неупорядоченности) системы. Эта величина характеризует изменение температуры в системе.**

**Поскольку энтропия – функция состояния системы, ее изменение (ΔS) в процессе химической реакции можно подсчитать, используя следствие из закона Гесса.**

**Δr S0 298 =∑ (n j Δf S0 298 ) прод. –∑(n i Δf S0 298 )исход**

**где, n j и n i – количество вещества продуктов реакции и исходных веществ соответственно (численно равно коэффициенту в уравнении реакции), (моль).**

**Δr S0 298 =∑ (n i Δf S0 298 ) исход –∑(n j Δf S0 298 )прод**

**где, n i иn j - количествовещества исходных веществ и продуктов реакции соответственно (численно равно коэффициенту в уравнении реакции), (моль).**

**Δr S0 298 – стандартная энтропия реакции , (Дж/К).**

**Δf S0 298 – стандартная энтропия образования химического вещества, (Дж/К\*моль).**

**Знак « - » перед членом TΔS0 298 (энтропийным членом) ставится, для того чтобы при ΔH=0 сделать ∆G отрицательной величиной ΔG<0 – условие самопроизвольного протекания реакции.**

**Если пренебречь изменением ΔS0 и ΔН0 с увеличением температуры, то можно определить Травн , т.е. температуру, при которой устанавливается химическое равновесие химической реакции для стандартного состояния реагентов, т.е. из условия равновесия реакции ΔG=0 имеем 0=Δr H 0 298 – TΔr S 0 298, отсюда Следует знать:**

**Если ΔS=0 (ΔS>0), ΔH<0(ΔH=0) то ΔG <0 – реакция протекает самопроизвольно, процесс протекает в прямом направлении (энергетически выгоден).**

**Если ΔS=0(ΔS<0), ΔH>0 (ΔH=0) то ΔG>0 – протекание реакции невозможна, возможна только в обратном направлении (энергетически невыгоден).**

**Если ΔS=0, ΔH=0 ΔG=0 – система находится в состоянии равновесия.**

**Примеры решения задач**

**1. Вычислить тепловой эффект реакции получения гидроксида кальция**

**СаО(т) + Н2 О(ж) = Са(ОН)2(т) , если теплота образование СаО(т) равна +635701,5Дж/моль, теплота образования Н2 О(ж) +285835,5 Дж/моль и теплота образования Са(ОН)2 +986823 Дж/моль.**

**Решение:**

**Тепловой эффект реакции**

**СаО (т) + Н2 О (ж) = Са(ОН)2(т) по первому следствию закона Гесса, будет равен теплоте образования Са(ОН)2(т) минус теплота образования Н2 О(ж) и теплота образования (СаО(т) ):**

**Δr Н0 298 =∑(nj •Δf Н0 298 )прод - ∑(ni • Δf Н0 298 )исх.**

**Δr Н0 298 =1 моль•Δf Н0 298 (Са(ОН)2(т) )- (1 моль Δf Н0 298 (СаО(т) )+**

**+1 моль• Δf Н0 298 (Н2 О (ж) ))=1 моль\*986823 Дж/моль - (1 моль\* 635701,5 Дж/моль + 1 моль\*285835,5 Дж/моль)= 65 286 Дж.**

**Ответ: 65286 Дж.**

**2. Вычислите изменения энергии Гиббса в реакции димеризации диоксида азота при стандартной температуре, при 0 и 100ºС. Сделать вывод о направлении процесса.**

**Решение:**

**При стандартной температуре 298 К изменение энтальпии в реакции**

**2NO2 (г) N2 O4(г) равно (первое следствие закона Гесса)**

**Δr Н0 298 =∑(nj •Δf Н0 298 )прод - ∑(ni • Δf Н0 298 )исх.**

**Δ r Н0 298 =1 моль\* 9660 Дж/моль – 2 моль\*33800 Дж/ моль = - 57940 Дж**

**Изменение температуры равно**

**Δr S0 298 =∑ (nΔf S0 298 ) прод. –∑(nΔf S0 298 )исход = 1 моль\*304 Дж/моль\*К –2 моль\*234 Дж/моль\*К = - 164 Дж/К**

**Зависимость энергии Гиббса реакции от температуры описывается уравнением**

**ΔG0 T =ΔH0 T – TΔS0 T**

**При стандартной температуре**

**Δr G0 298 =ΔH 0 298 – TΔS0 298 = - 57940 Дж – (298 К\*(-164 Дж/К)) = -9068 Дж/моль**

**Отрицательное значение энергии Гиббса реакции говорит о том, что смещении равновесия вправо (самопроизвольный процесс), т.е. в сторону образования диоксида азота.**

**При 0ºС (273К)**

**Δr G0 273 = -57940 Дж + 273К\* 164 Дж/К = -13168 Дж/моль**

**Более высокое отрицательное значение ΔG273 по сравнению с ΔG0 298 свидетельствует о том, что при 273 К равновесие еще больше смещено в сторону прямой реакции.**

**При 100ºС (373 К)**

**Δr G373 = -57940 Дж + 373К\*164 Дж/К = 3232 Дж/моль.**

**Положительная величина ΔG373 указывает на изменение направления реакции: равновесие смещено влево, т.е. в сторону распада димера N2 O4 (реакция невозможна). Ответ: при 0ºС (273 К) Δr G273 = -13168 Дж/моль, реакция протекает самопроизвольно; при 100ºС (373 К) Δr G373 = 3232 Дж/моль, реакция невозможна.**

**3 . Составьте термохимическое уравнение горения метана СН4 и рассчитайте объем воздуха, необходимый для сжигания 1моль метана, если известно, что при сгорании 5,6 л метана выделяется 220 кДж теплоты, содержание кислорода в воздухе равно 20%.**

**Решение: СН4 + 2О2 = СО2 + 2Н2 О, ∆Н<0**

**Находим количество вещества метана объемом 5,6 л**

**Если при сгорании СН4 количеством вещества 0,25 моль выделяется 220 кДж теплоты, то при сгорании СН4 количеством вещества 1 моль выделяется 880 кДж теплоты.**

**Термохимическое уравнение:СН4 +2О2 = СО2 + 2Н2 О+ 880 кДж**

**Из уравнения реакции видно, что на сгорание СН4 количеством вещества 1моль расходуется О2 количеством вещества 2 моль, на сгорание СН4 количеством вещества 0,25 моль расходуется х моль О2 , откуда х = 0,5 моль.**

**Кислород количеством вещества 0,5 моль занимает объем 11,2 л.**

**В воздухе 20% кислорода, следовательно, объем воздуха будет равен**

**Ответ: 880 кДж, 56 л.**

**Задачи для самостоятельного решения**

**1. Рассчитайте, какая из ниже перечисленных реакций при стандартных условиях может идти самопроизвольно:**

**а) Fe(к) + Al2 O3(к) = Al(к) + Fe2 O3(к)**

**б) Al(к) + Fe2 O3 (к) = Fe(к) + Al2 O3(к)**

**в) CuSO4(к) + 2NH4 OH(ж) = Cu(OH)2(к) + (NH4 )2 SO4(к)**

**г) Al2 O3( корунд ) + 3SO3 = Al2 (SO4 )2( к )**

**2 . При сварке трамвайных рельсов используют термитную смесь, которую готовят, смешивая порошки алюминия и оксида железа (III) в количественном отношении 2:1. Термохимическое уравнение горения термитной смеси следующее: 2Al + Fe2 O3 = Al2 O3 + 2Fe + 829,62 кДж. Сколько теплоты выделится при образовании: 1) 4 моль железа; 2) 1 моль железа?**

**3 . Рассчитайте, достаточно ли теплоты, выделяющейся при сгорании 200 кг каменного угля, содержащего 82% углерода, для полного разложения 162 кг карбоната кальция, если для разложения 1 моль СаСО3 необходимо 180 кДж теплоты, а при сгорании 1 моль углерода, входящего в состав каменного угля, выделяется 402 кДж теплоты.**

**4. Процесс алюминотермии выражается химическим уравнением**

**8Al + 3 Fe3 O4 = 4Al2 O3 + 9Fe ΔH<0. Рассчитайте, сколько теплоты выделится при сгорании 1 кг термита.**

**5. Возможен ли обжиг колчедана массой 1т по следующему уравнению химической реакции 4FeS2 + 11O2 →2 Fe2 O3 + 8SO2 ∆H<0**

**6. Вычислите тепловой эффект образования NH3 из простых веществ, при стандартном условии по тепловым эффектам реакции:**

**2H2 + O2 = 2H2 O(ж) ΔН0 1 = -571, 68 кДж,**

**NH3 + 3O2 = 6H2 O(ж) + 2N2 ΔН0 2 = -1530,28 кДж.**

**7. Стандартный тепловой эффект реакции сгорания этана равен -1560 кДж. Рассчитайте стандартную теплоту образования этана, если известно, что**

**Δf Н0 298 (H2 O)= -285,84 кДж/моль и Δf Н0 298 (СО2 ) = -396,3 кДж/моль.**

**8. Вычислите тепловой эффект реакции восстановления оксида железа водородом, пользуясь следующими данными.**

**FeO + CO = Fe + CO2 ΔН = -13,19 кДж**

**CO + 1/2O2 = CO2 ΔН = -283,2 кДж**

**2H2 + 1/2O2 = 2H2 O( г ) ΔН = -242 кДж**

**9. Протекание, какой из приведенных реакций восстановления оксида железа (III) наиболее вероятно при 298 К.**

**Fe2 O3( k ) + 3H2(г) = 2Fe(к) + 3H2 O(к)**

**Fe2 O3( k ) + 3С(графит) = 2Fe(к) + 3СO(к)**

**Fe2 O3( k ) + 3СО(г) = 2Fe(к) + 3СО2(к)**

**10. В какой их перечисленных ниже реакций тепловой эффект ΔН0 298 будет стандартной теплотой SO3(г)**

**а) S(г) + 3/2 O2 = SO3(г)**

**а) S(г) + 1/2 O2 = SO3(г)**

**а) S(к) + 3/2 O2 = SO3(г)**

**3.1.3 Химическая кинетика**

**Это раздел физической химии, изучающей скорость химических реакций, а в более широком смысле – закономерности их протекания.**

**Термин скорость реакции означает скорость, с которой образуются продукты, либо скорость, с которой расходуются агенты при протекании химической реакции. Химические реакции происходят с самыми разными скоростями. Со скоростью химических реакций связаны представления о превращении веществ, а также экономическая эффективность их получения в промышленных масштабах. Основным понятием в химической кинетике является понятие о скорости реакции, которая определяется изменением количества вещества реагентов (или продуктов реакции) в единицу времени в единице объема. Если при неизменном объеме и температуре концентрация одного из реагирующих веществ уменьшилась (или увеличилась) от значения с1 до значения с2 за промежуток времени от t1 до t2 , то средняя скорость реакции составит**

**(1.3.1)**

**где D С i – изменения концентрации i -того компонента, моль/м3 или моль/л,**

**wi - скорость реакции, (моль/(л • с) или моль/м3 \*с). Уравнение (1.3.1) подходит для реакций протекающих в гомогенном реакционном пространстве.**

**Если реакция протекает в гетерогенном пространстве, то выражение для скорости реакции по данному веществу i имеет вид (моль/м3 \*с).**

**(1.3.2)**

**dni – изменение количества i-того компонента, моль; S - площадь, м2;**

**dt – изменение времени, с.**

**I . Продукты реакции или промежуточные соединения образуются при взаимодействии частиц в элементарном химическом акте. Число частиц в элементарном химическом акте называется молекулярностью реакции. Элементарные реакции бывают трех типов:**

**- мономолекулярные А ® Р1 + Р2 + …**

**- бимолекулярные А + В ® Р1 + Р2 +...**

**- тримолекулярные 2А + В ® Р1 + Р2 + … 3А ® Р1 + Р2 + …,**

**А + В + С ® Р1 + Р2 + …**

**Четырехмолекулярных реакций не бывает, т.к. вероятность одновременного столкновения четырех молекул ничтожно мала.**

**Скорость реакции можно измерить, определяя количество реагента или продукта во времени. Скорость реакции зависит от природы реагирующих веществ и от условий, в которых реакция протекает. Важнейшими из них являются концентрация, температура и присутствие катализатора.**

**Рассмотрим реакцию между веществами А и В, протекающую по схеме**

**аА + вВ + …. → сС + dD + …**

**Скорость реакции зависит от концентраций А и В, однако заранее нельзя утверждать, что она прямо пропорциональна концентрации того или другого. Зависимость скорости химической реакции от концентрации реагирующих веществ выражается основным законом химической кинетики — законом действующих масс : скорость элементарной химической реакции прямо пропорциональна произведению концентрации реагирующих веществ в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции.**

**Для элементарной реакции**

**n1 А + n2 В ®n3 С + n4 Е + …**

**w= илиw = k [A]nA [B]n В .(1.3.3)**

**Выражение такого типа называют кинетическим уравнением, где k - константа скорости (не зависит от концентрации реагирующих реагентов и времени); CA , CB – текущие концентрации реагирующих веществ; n 1, n 2 - некоторые числа, которые называются порядком реакции по веществам А и В соответственно. Порядок реакции совпадает со стехиометрическими показателями элементарной реакции. Порядок реакции n – сумма показателей кинетических степеней в химическом уравнении реакции. Сумма показателей степеней n 1 + n2 = n называется общим порядком реакции . Для элементарной реакции общий порядок равен молекулярности, а порядок по веществам равны коэффициентам в уравнении реакции. Порядок реакции по i - тому компоненту не равен его стехиометрическому коэффициенту в химическом уравнении сложной реакции.**

**1 . Реакции нулевого порядка . Скорость этих реакций не зависит от концентрации реагирующего вещества n=0. Из уравнений 1.3.1 и 1.3.3 получим следующее**

**w = k или . (1.3.4)**

**Интегрируя выражение (1.3.4) получаем:**

**CA,t =CA,0 – k0 t, k0 t = CA,0 – CA,t (1.3.5)**

**Введем понятие время полупревращения t 1/2 – это время, в течение которого превращается половина исходного вещества.**

**Для реакции нулевого порядка в уравнение 1.3.5 подставим**

**t 1/2 =**

**2. Реакции первого порядка . Для реакции первого порядка n=1 типа**

**А ® Р1 + Р2 + …, скорость прямо пропорциональна концентрации вещества А:**

**w = ;**

**lnCA , t = lnCA ,0 – kt**

**С=СА, t = CA ,0 e - kt**

**t 1/2 =**

**3. Реакции второго порядка . Для реакции второго порядка n=2 типа**

**А + В ® Р1 + Р2 +..., если СА,0 =СВ,0 кинетическое уравнение имеет вид**

**w= ;**

**t 1/2**

**Для реакции второго порядка типа А + В ® Р + … если СА,0 ¹СВ,0 кинетическое уравнение имеет вид**

**w =**

**Периоды полураспада вещества А и В, если СА,0 ¹СВ,0 , различны,**

**т.е. t 1|2 ( A ) ¹ t 1|2 ( B ).**

**4. Реакции третьего порядка . Кинетика реакции третьего порядка n=3 типа**

**2А + В ® Р1 + Р2 + … 3А ® Р1 + Р2 + …, А + В + С ® Р1 + Р2 + …**

**при равных начальных концентрациях описывается уравнением**

**w =**

**t 1|2 =**

**Для реакции А + В + С ® Р + …,если СА,0 ¹СВ,0 ¹СС,0 кинетическое уравнение примет вид**

**w =**

**II . Выражение (1.3.1) записано для фиксированной температуры. Для приближенной оценки изменения скорости широко используется эмпирическое правило Вант-Гоффа, в соответствии с которым скорость химической реакции становится в 2-4 раза больше при повышении температуры на каждые 10°C. В математической форме зависимость изменения скорости реакции от температуры выражается уравнением**

**(1.3.4)**

**— скорость реакции при повышенной температуре Т2 ,**

**- скорость реакции при начальной температуре Т1 ; γ —температурный коэффициент скорости, показывающий, во сколько раз увеличится скорость реакции при повышении температуры на 10°С (2-4). Это позволяет предположить, что между скоростью реакции и температурой должна существовать экспоненциальная зависимость. Точное соотношение между скоростью реакции и температурой установил шведский химик Аррениус в 1899 г. Это соотношение, получившее название уравнение Аррениуса, имеет вид**

**(1.3.5)**

**где k – константа скорости реакции; А — постоянная, характеризующая каждую конкретную реакцию (константа Аррениуса, или «предэкспонента»);**

**Еa — постоянная, характерная для каждой реакции и называемая энергией активации, Дж; R — универсальная газовая постоянная Дж/(К\*моль);**

**Т — температура, К.**

**Подчеркнем, что это уравнение связывает температуру не со скоростью реакции, а с константой скорости. Приведем уравнение Аррениуса для двух температур**

**III . Одно из наиболее сильных средств влияния на скорость реакции — присутствие в реагирующей системе катализатора - вещества, которое усиливают (а иногда и понижают - тогда его называют ингибитором) скорость химической реакции, но само не расходуется в этом процессе.**

**Примеры решения задач**

**1 . Во сколько раз увеличится скорость химической реакции при повышении температуры с 0 до 50°С, принимая температурный коэффициент скорости равным трем?**

**Решение:**

**В математической форме зависимость изменения скорости реакции от температуры выражается уравнением**

**=γ**

**Температура увеличивается на 50°С, а γ = 3. Подставляя эти значения, получим = 3 = 243**

**Ответ: скорость увеличится в 234 раза.**

**2. Для реакции первого порядка А→2В определите время за которое прореагировало на 90% вещества А. Константа скорости реакции 1\*10-4 с-1 .**

**Решение:**

**А →2В**

**; ;**

**C 0, A - CA =0,9 C 0, A**

**CA = 0,1 C0,A**

**k1 t = lnC0,A - lnCA**

**Ответ: 64 ч.**

**3 . Как изменится скорость реакции 2А+В2 2АВ, протекающей и закрытом сосуде, если увеличить давление в 4 раза?**

**Решение:**

**По закону действия масс скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению молярных концентраций реагирующих веществ:w = . Увеличивая в сосуде давление, мы тем самым увеличиваем концентрацию реагирующих веществ. Пусть начальные концентрации А и В равнялись [А] =а,**

**[В]=b. Тогда w =ka2 b. Вследствие увеличения давления в 4 раза увеличились концентрации каждого из реагентов тоже в 4 раза и стали [A]=4a, [B]=4b.**

**При этих концентрациях w 1 =k(4а)2 \*4b = k64а2 b. Значение k и обоих случаях одно и то же. Константа скорости для данной реакции есть величина постоянная, численно равная скорости реакции при молярных концентрациях реагирующих веществ, равных 1. Сравнивая w и w 1 , видим, что скорость реакции возросла в 64 раза.Ответ: скорость реакции возросла в 64 раза.**

**4 . Энергия активации некоторой реакции в отсутствие катализатора равна**

**76 кДж/моль и при температуре 27°С протекает с некоторой скоростью k1 . В присутствии катализатора при этой же температуре скорость реакции увеличивается в 3,38 • 104 раз. Определите энергию активации реакции в присутствии катализатора.**

**Решение:**

**Константа скорости реакции в отсутствие катализатора запишется в виде**

**= Ае = Ae -30,485 .**

**Константа скорости реакции в присутствии катализатора равна**

**= Ае = Ае.**

**По условию задачи**

**=e – (- 30,485- ) =3,38 \* 104 .**

**Логарифмируем последнее уравнение и получаем**

**30,485 - = 1n(3,38\*104 ) = 10,43.**

**Отсюда Еа = 2493 • 20,057 = 50 кДж/моль.**

**Ответ: энергия активации реакции в присутствии катализатора равна 50 кДж/моль.**

**Задачи для самостоятельного решения**

**1. За какое время пройдет реакция при 60◦С, если при 20◦С она заканчивается за**

**40 с, а энергия активации 125,5 кДж/моль?**

**2 . В загрязненном воздухе содержится примесь монооксида углерода, который образуется при неполном сгорании твердого топлива и работе двигателей внутреннего сгорания. Монооксид углерода медленно окисляется кислородом воздуха до диоксида углерода. Допустим, что при определенных условиях скорость такой реакции составляет 0,05 моль/л\*с, а концентрация диоксида углерода равна 0,2 моль/л\*с. Рассчитайте концентрацию диоксида углерода через 10 с после указанного момента.**

**3 . Один из важных видов сырья для органического синтеза — так называемый водяной газ, представляющий собой смесь водорода и монооксида углерода. Эту смесь получают при пропускании водяного пара через башни, наполненные раскаленным углем. Из водяного газа получают метанол, формальдегид и другие вещества. Рассчитайте значение константы скорости реакции получения водяного газа, если при концентрации водяного пара, равной 0,03 моль/л скорость реакции составляет 6,1 • 10 -5 моль/л\*с.**

**4. В реакции А + В → С с общим порядок равным 1, k1 = 5\*10-5 c-1 Определите концентрации веществ А и В и скорость через 1 час и через 5 ч, если начальная концентрации А составляет 0,2 моль/л.**

**5 . Причиной появления опасного для здоровья тумана (смога) считают образование большого количества выхлопных газов автомобилей при высокой влажности воздуха. В смоге присутствует ядовитый диоксид азота, который получается при реакции монооксида азота с атомарным кислородом. Рассчитайте скорость этой реакции, если через 5 мин после начала наблюдений концентрация диоксида азота была равна 0,05 моль/л, а через 20 мин - 0,08 моль/л.**

**6 . Уравнение реакции омыления уксусноэтилового эфира:**

**СН2 СООС2 Н5 + NаОН = СН3 СООNa+ С2 Н5 ОН**

**Исходные концентрации реагирующих веществ до начала реакции были: [СН3 СООС2 Н5 ] =0,50 моль/л, [NаОН] = 0,25 моль/л. Определить, как и во сколько раз изменится скорость реакции в момент, когда концентрация [СН3 СООС2 Н5 ] стала равной 0,30 моль/л.**

**7 . Атмосферные загрязнения, например фторированные и хлорированные углеводороды — фреоны (СС13 F, СС12 F2 , СС1F3 ), разрушают защитный озоновый слой Земли. Фреоны химически стабильны в нижних слоях атмосферы, но в стратосфере под действием ультрафиолетового излучения Солнца разлагаются, выделяя атомарный хлор, который и взаимодействует с озоном. Рассчитайте скорость такой реакции с образованием кислорода и монооксида хлора, если через 15 с после начала реакции молярная концентрация озона была 0,30 моль/л, а через 35с (от начала реакции) стала равна 0,15 моль/л.**

**8. За реакцией дегидрирования бутана, протекающей по уравнению**

**С4 Н10 → С4 Н8 + Н2 при температуре 800 К, следили по объему реагирующих газов, занимаемому ими при давлении 101 кПа и 293 К. Объем реактора 0,2 л, скорость протекания реакции равна 1,33 • 10-2 кПа/с. Рассчитайте, через какое время после начала реакции изменение объема достигнет 0,01 л.**

**9. Рассчитайте изменения константы скорости реакции, имеющей энергию активации 191 кДж/моль, при увеличении температуры от 330 до 400 К.**

**10. Вычислите порядок реакции и константу скорости, если при изменении начальной концентрации с 0,502 моль/л до 1,007 моль/л время полупревращения уменьшится с 51 с до 26 с.**

**11. Для реакции омыления уксусно-этилового эфира при большом избытке воды константа скорости при 20ºС равна 0,00099 мин-1 , а при 40С ее величина составляет 0,00439 мин-1 . Определите энергию активации и константу скорости реакции при 30ºС.**

**3.2 Технико-экономические показатели химических производств**

**Значение химии становится особенно ясным, когда изучаемый материал связывается с практическими вопросами. Один из способов его связи с жизнью — решение задач на темы с производственны содержанием. Для химической промышленности, как отрасли материального производства имеет значение технический и экономический аспекты, от которых зависит нормальное функционирование производства. Технико-экономические показатели (ТЭП) отражают возможности предприятия выпускать продукцию заданной номенклатуры и качества, удовлетворяющий требованиям заказчика, и в заданном количестве. Они являются критериями, позволяющий установить экономическую целесообразность организации данного производства и его рентабельность.**

**Рентабельность процесса производства характеризуется следующими ТЭП: степень превращения, выход продукта, селективность, производительность, мощность и интенсивность аппаратуры, практический и теоретический расходный коэффициент.**

**В этом разделе рассматриваются задачи следующих типов:**

**1. Задачи, в которых обращается внимание на получение вещества или на применение его в производственных условиях.**

**2 . Задачи на определение выхода получаемого вещества по отношению к теоретическому.**

**3. Задачи, вскрывающие химическую сторону технологии производства и требующие составления уравнения реакции по которой оно протекает.**

**4. Задачи, в которых обращается внимание на масштабы производства или размеры аппаратуры (башен, камер, колонок) и т. п.**

**Степень превращения () – это отношение количества вещества, вступившего в реакцию, к его исходному количеству вещества. Допустим, протекает простая необратимая реакция типа А → В. Если обозначить через исходное количество вещества А, а через - количество вещества А в данный момент, то степень превращения реагента А составит**

**(2.1)**

**Чем выше степень превращения, тем большая часть исходного сырья вступила в реакцию и полнее прошел процесс химического превращения.**

**Выход продукта (η) является показателем совершенства процесса и показывает отношение количества фактически полученного количества того или иного продукта к его теоретическому количеству.**

**; (2.2), (2.3)**

**Производительность аппарата (П) определяет количество готового продукта m фактически вырабатываемый в единицу времени tпри заданных условиях процесса производства. Измеряется т/сут, тыс.т/год, кг/ч, нм3 /сут.**

**(2.4)**

**Интенсивность аппарата – производительность, отнесенная к единице полезного объема или к единице полезной площади. Измеряется кг/м3 и кг/м2**

**или (2.5), (2.6)**

**Максимально возможная производительность аппарата при оптимальных условиях процесса производства называется его мощностью W**

**W =П max (2.7)**

**Селективность – отношение массы целевого продукта к общей массе продуктов, полученных в данном процессе, или к массе превращенного сырья за время t.**

**Если А → В, А → С, где В – целевой продукт, С – побочный продукт, то уравнение имеет следующий вид:**

**(2.8)**

**Это отношение скорости превращения вещества А в целевой продукт к общей скорости расхода вещества А.**

**Расходный коэффициент Кр определяет расходы сырья, воды, топлива, электроэнергии пара на единицу произведенной продукции**

**(2.9)**

**Gисх – затраты сырья, топлива, энергии при производстве продуктав количестве G . Измеряется в т/т, нм3 /т, нм3 / нм3 , кВт\*ч/т.**

**Примеры решения задач**

**1. Сколько теоретически можно получить чугуна, содержащего 3% углерода и 3% других элементов, из 1 т железной руды, содержащей 80% железа?**

**Из каждой тонны железной руды, содержащей в среднем 80% магнитного железняка, выплавляют 570 кг чугуна, содержащего 95% железа. Каков был выход железа от теоретического?**

**Решение:**

**М(Fе3 О4 ) = 232 г/моль**

**М(Fе) = 56 г/моль**

**Записываем формулу определения η( Fе):**

**Обеих величин в условии нет. Но m(Fе)пр можно рассчитать по массе чугуна и массовой доле железа в нем:**

**m(Fе)пр = 570 кг • 0,95 = 541,5 кг.**

**Сразу теоретическую массу железа по условию не вычислить. Можно найти массу магнитного железняка по массе руды и содержанию в ней массовой доли железняка:**

**m(Fе3 О4 ) = 1000 кг • 0,8 = 800 кг.**

**По вычисленной массе магнитного железняка и его формуле найдем массу железа в нем:**

**800 > 232 в 3,45 раза => m(Fе) будет > 168 (56 • 3) тоже в 3,45 раза, т. е.**

**M(Fе) = 168 • 3,45 = 579,6 (кг).**

**Подставляя полученные значения практической и теоретической массы железа в первоначальную формулу, получим выход железа:**

**η(Fе) =**

**Ответ: η(Fе) =93,4%.**

**2. Для получения формальдегида метиловый спирт необходимо окислить на серебряном катализаторе: СН3 ОН + 0,5О2 = СН2 О + Н2 О. Кроме основных реакций протекают и побочные. Предположим, что на окисление подается 3,2 кмоль метилового спирта. Их них образовалось 1,8 кмоль формальдегида, 0,8 моль – побочных продуктов (суммарно) и остались неокисленными 0,6 кмоль метилового спирта. Необходимо найти степень превращения метилового спирта, выход формальдегида и селективность.**

**Решение:**

**Определим степень превращения. Для этого количество непрореагировавшего спирта, оставшегося после реакции, 0,6 кмоль необходимо вычесть из его начального количества 3,2 кмоль. Подставив данные значения в формулу (2.1) получим:**

**Рассчитаем селективность по формальдегиду. Общее количество полученных продуктов равно сумме количества формальдегида 1,8 кмоль и количества продуктов 0,8 кмоль.**

**Найдем выход продукта формальдегида.**

**Ответ: = 0,81, φ(НСНО)= 0,69, η(НСНО)= 56%**

**Задачи для самостоятельного решения**

**1. Рассчитать основные технико-экономические показатели получения синтетического аммиака:**

**а) расходный коэффициент сырья по Н2 и N2 (в м3 ) на 1т аммиака.**

**Б) выход аммиака**

**в) производительность завода.**

**Г) интенсивность процесса синтеза аммиака в т/м3 полезного объема колонки в сутки. На 1т аммиака практически расходуется 3000 нм3 азотоводородной смеси, теоретически 2635 нм3 . 5 колонок с высотой 0,36 м.**

**2 . Вычислить расходный коэффициент на 1т СН3 СООН для СаС2 , содержит 65% СаС2 , если выход С2 Н2 97%, уксусного альдегида 95% и СН3 СООН 96%.**

**3 . Вычислить количество аммиака и СО2 (в кг) израсходованных на производство мочевины. Потери мочевины 5% избыток аммиака 100%, степень превращения карбомата аммония мочевину 75%**

**4. При окислительном дегидрировании метилового спирта протекают одновременно две реакции: дегидрирование и окисление метанола. Выход формальдегида 90% при степени конверсии метанола 65%. Вычислите расход метанола на 1т формальдегида.**

**5. Производительность мечи для обжига серного колчедана составляет 30т в сутки. Выход SО2 - 97,4% от теоретического. Сколько тонн SО2 производит печь в сутки, если содержание серы в колчедане 42,4%?**

**6. Печь для варки стекла, производящая в сутки 300т стекломассы имеет ванну длиной 60м, шириной 10м и глубиной 1,5 м. Определить:**

**а) годовую производительность, если 15 суток печь находится на ремонте**

**б) интенсивность печи за сутки работы.**

**В) количество листов оконного стекла за из свариваемой стекломассы (стандарт. Лист 1250 \* 700 \* 2 мм и плотность 2500 г/м3 )**

**7 . При прямой гидратации этилена наряду с основной реакцией присоединения Н2 О протекают побочные реакции. Так 2% (от массы) этилена расходуется на образование простого диэтилового эфира, 1% ацетальдегида, 2% низкомолекулярного жидкого полимера. Общий выход спирта при многократной циркуляции сост. 95%. Напишите уравнению химической реакции образовавшихся выше перечисленных соединений и подсчитайте расход этилена на 1т этилового спирта, и сколько диэтилового эфира может при этом получится.**

**8 . Шахтная печь для получения оксида кальция имеет в среднем высоту**

**14 м и диаметр 4 м; выход оксида кальция составляет 600- 800 кг на 1 м3 печи в сутки. Определите суточный выход оксида кальция.**

**9. Производительность печи для обжига колчедана составляет 30 т колчедана в сутки. Колчедан содержит 42,2% серы. Воздух расходуется на 60% больше теоретического. Выход сернистого газа составляет 97,4%.**

**Вычислить а) содержание колчедана FеS2 (в%); б) объем и состав газовой смеси, выходящей из смеси за 1 час; в) массу оставшегося в печи огарка; г) массу оставшегося в печи не прореагировавшего FeS2.**

**10. Протекают две параллельные реакции 2А → С и А → 3В. Определите выход продукта С, степень превращения реагента А и селективность по продукту В, если на выходе из реактора известно количество веществ ν(А) = 2 моль, ν(С)=ν(В)=3 моль.**

**3.3 Задачи с экологическим содержанием**

**Охрана воздушного и водного бассейнов, защиты почв, сохранение и воспроизводство флоты и фауны – важные проблемы современности. В нашей стране разработано несколько общих направлений защиты биосферы от промышленных выбросов: создание безотходных технологий, замкнутых систем производств, основанный на полном комплексном использовании сырья; уменьшение объема промышленных стоков путем создания бессточных производств; проведение мероприятий по уменьшению загрязнения биосферы газообразными выбросами сжигания топлива; разработка методов утилизации; и обезвреживания производственных отходов и выбросов на действующих предприятиях.**

**Экологическая химия – наука, изучающая основы экологических явлений и химических процессов, происходящих в природе. В данном разделе применяются основные законы и формулы, применяемые для расчета массы, количества вещества, объема, концентрации, в том числе и для определения предельно-допустимых концентраций.**

**Предельно- допустимая концентрация (ПДК) – это такая концентрация, которая не оказывает на живые организмы прямого или косвенного влияния, не снижает его работоспособность, самочувствие. Основной задачей газоочистки и очистки сточных вод служит доведение содержания токсичных примесей в газах и сливных водах до ПДК установленных санитарными нормами. При невозможности достигнуть ПДК путем очистки иногда применяют многократное разбавление токсичных веществ или выброс газов через высокие дымовые трубы для рассеивания примесей в верхних слоях атмосферы. Для санитарной оценки среды используют несколько видов ПДК.**

**- ПДК воздушной среды;**

**- ПДК водной среды;**

**- ПДК почвы.**

**Для определения предельно-допустимой концентрации применяют следующую формулу:**

**,**

**где С m – предельно- допустимая концентрация, m – масса токсичного соединения,**

**V – объем, в котором присутствует соединение данной массы.**

**Теоретическое определение концентрации примесей в нижних слоях атмосферы в зависит от высоты трубы. Высота трубы, от которой зависит содержание примесей в приземном слое воздуха, рассчитывается по эмпирической формуле:**

**где М – количество вредных веществ, выбрасываемых в атмосферу, г/с; V – объем выбрасываемых газов, м3 /с; ∆Т – разность между температурами выходящих газов и окружающего воздуха, ◦С;N – число труб, через которые выводятся отходные газы.**

**Предельно допустимый выброс (ПВД) вредных примесей в атмосферу, обеспечивающий концентрацию этих веществ в приземном слое воздуха не выше ПДК, рассчитывается по формуле**

**где А – коэффициент, определяющий условия вертикального и горизонтального рассеивания вредных веществ в воздухе; F- коэффициент, учитывающий скорость седиментации вредных веществ в атмосфере; m- коэффициент, учитывающий условия выхода газа из устья трубы. Коэффициент m может быть вычислен по формуле**

**где v – средняя скорость газа на выходе из трубы, м/с; d - диаметр трубы, м.**

**Примеры решения задач.**

**1. В настоящее время муравьиную кислоту получают из природного газа путем каталитического окисления содержащегося в нем метана. Вычислите объем природного газа (и. у.), необходимого для получения муравьиной кислоты массой 69 т, если объемная доля метана в нем равна 0,95. Определите преимущества данной технологии по сравнению с методом получения муравьиной кислоты путем разложения формиата натрия серной кислотой при охлаждении раствора.**

**Решение:**

**СН4 + 3[О] →НСООН+Н2 О**

**ν(НСООН) ===1,5\*106 моль;**

**V(СН4 ) =ν\*Vm = 1,5\*106 моль\*22,4 л/моль=33,6\*105 л.**

**V(природного газа)=33,6\* 106 л: 0,95=35,37\*106 л=35,37\*103 м3**

**Ответ: объем природного газа равен 35,37\*103 м3 .**

**Современный способ получения муравьиной кислоты дает экономическую выгоду, так как его использование уменьшает расход ценного сырья. Экологическая выгода заключается в том, что если природный газ используют без предварительной переработки, то это вызывает попадание в атмосферу большого количества продуктов его сгорания: оксидов серы, азота, углерода, которые загрязняют окружающую среду. Данная технология получения муравьиной кислоты имеет также преимущества в сравнении с синтезом кислоты из формиата натрия, который осуществляется в несколько стадий и дает в качестве побочных продуктов производства соли серной кислоты, кислотные и щелочные сточные воды.**

**Природный газ данного объема почти полностью расходуется на получение муравьиной кислоты. Следовательно, выброс отходов производства в окружающую среду уменьшается по сравнению с методом получения ее разложением формиата натрия, так как используется малоотходная технология.**

**2. В сточных водах химико-фармацевтического комбината был обнаружен хлорид ртути HgCl2 , концентрация которого составила 5 мг/л. Для его очистки решили применить метод осаждения. В качестве осадителя использовали сульфид натрия (Na2 S) массой 420 г. Будут ли достаточно очищены сточные воды, чтобы допустить их сброс в соседний водоем, содержащий 10 000 м3 воды?**

**ПДК (HgCl2 ) = 0,0001 мг/л. Объем сточных вод 300 м3**

**Решение:**

**HgCl2 + Na2 S = HgS + 2NaCI**

**C(HgCI2 )= 5 мг/л = 5 \* 10-3 г/л; V=300 м3 = 300\*10 3 л;**

**m(HgCl2 )=1500г**

**ν(HgCl2 )= 5,52 моль**

**m(Na2 S) =420 г; ν(Na2 S) = 5,38 моль. Согласно уравнения реакции в недостатке содержится сульфид натрия, в избытке - хлорид ртути. Останется хлорида ртути количеством 0,14 моль, m =0,14 моль\*271,58 г/моль= 38 г.**

**m (HgCl2 ) = 38 г;**

**Находим ПДК**

**Это число значительно превышает ПДК. Однако при сбросе сточных вод в природный водоем концентрация хлорида ртути понизится и будет равна: . Полученное число также больше ПДК. Таким образом, сброс воды недопустим.**

**Ответ: Сm (HgCl) = 0,127 мг/л в сточных водах и 0,0037 мг/л в открытом водоеме, что значительно больше ПДК.**

**3. Как можно утилизировать доменный газ?**

**Решение:**

**Доменный газ имеет высокую температуру, поэтому на первой стадий его**

**переработки осуществляют утилизацию тепла, на второй - от газа отделяют**

**колошниковую пыль (оксиды меди) с помощью циклонов и электрофильтров. В дальнейшем доменный газ используют в качестве топлива. Кроме того, его**

**можно очистить от оксидов серы по реакции Клауса:**

**SO2 + 2H2 S = 3S + 2Н2 О.**

**Следует отметить, что в настоящее время доменный процесс считается бесперспективным. Его заменяют прямым восстановлением железа из руды.**

**Задачи для самостоятельной работы**

**1. В радиусе 2 км вокруг химического завода ощущается легкий запах сероводорода. Анализ проб воздуха, отобранных с вертолета, показал, что газ находится в атмосфере на высоте до 2,0 км. Средняя концентрация сероводорода в воздухе составляет 1/20 промышленно допустимой концентрации (ПДК), равной 0,01 мл/л. Сколько тонн серной кислоты (считая на безводную) можно было бы получить, если бы удалось уловить весь сероводород в этом пространстве?**

**2. Картофель, выращенный вблизи шоссе, всегда содержит весьма ядовитые соединения свинца. В пересчете на металл в 1кг такого картофеля было обнаружено 0,001 моль свинца. Определите, во сколько раз превышено предельно допустимое содержание свинца в овощах, значение которого равно 0,5 кг?**

**3. Природный газ содержит главным образом метан СН4 , но в нем присутствуют и примеси, например ядовитый сероводород Н2 S — до 50 г на 1 кг метана. Чтобы удалить примесь сероводорода, можно окислить его перманганатом калия КМnО4 в кислой среде до серы. Рассчитайте массу серы, которую можно таким образом выделить из 1 т природного газа. Определите также массу серной кислоты, которая может быть получена из этой серы.**

**4. Диоксид серы образуется в основном при сжигании твердого топлива на тепловых электростанциях. Это бесцветный газ с резким запахом, он сильно раздражает слизистые оболочки глаз и дыхательных путей. Наличие диоксида серы в атмосфере — причина кислотных дождей, поскольку под действием кислорода воздуха и воды диоксид серы превращается в серную кислоту. Однако далеко не все производства, в выбросах которых содержится диоксид серы, имеют современные сооружения для газоочистки. Чаще применяется разбавление выбросов чистым воздухом или рассеивание их в воздушной среде путем устройства дымовых труб большой высоты. Установлено, что при высоте трубы 100 м на расстоянии 2 км от предприятия содержание диоксида серы в воздухе равно 2,75 мг/м3 . Во сколько раз этот показатель превышает значение предельно допустимой концентрации, равное 7,8\*10-6 моль/м3 .**

**5. Формальдегид НСНО применяется при изготовлении древесностружечных плит, красок, искусственного волокна, лекарственных средств, оргстекла и т.п. Он обладает сильным и резким запахом и угнетающе действует на сердечнососудистую и нервную системы. Запах формальдегида чувствуется при его содержании в воздухе, равном 0,2 мг/м3 , а санитарные нормы требуют, чтобы примесь формальдегида в воздухе не превышала 0,003 мг/м3 . Рассчитайте молярную концентрацию формальдегида: а) при полном соответствии воздуха санитарным нормам; б) при появлении запаха формальдегида.**

**6. Рассчитайте, какой высоты должна быть труба, чтобы концентрация оксида серы (IV) в приземистом слое воздуха не превышала ПДК (0,5 мг/г3 ). Отходящий топливный газ с объемной долей оксида серы (IV) 0,05% поступает в дымовую трубу со скоростью 300 м3 /ч при температуре 130◦С. Температура воздуха 20◦С.**

**7. Незаконное захоронение ртути привело к тому, что ее содержание в 1кг почвы на некотором участке лесопарковой зоны составило 0,005 моль. ПДК ртути в почве равно 21 мг/кг. Во сколько раз превышено значение ПДК ртути в почве?**

**8. Водный раствор 0,001 моль йода в избытке йодида калия полностью обесцветился после пропускания через него 1м3 воздуха. Рассчитайте содержание диоксида серы (мг/м3 ) в исследуемом воздухе и сравните полученный результат с ПДК (SO2 ), равной 0,05мг/м3 . Превышено ли значение ПДК диоксида серы?**

**9. Историки полагают, что случаи отравления соединениями свинца в Древнем Риме были обусловлены использованием свинцовых водопроводных труб. Свинец в присутствии диоксида углерода взаимодействует с водой. При этом образуется растворимый гидрокарбонат свинца:**

**Рb+СО2 +Н2 О=РbСО3 +Н2 ↑**

**РbСО3 +СО2 +Н2 О=Рb(НСО3 )2**

**Катионы свинца не приносят вреда здоровью, если их содержание в воде не превышает 0,03 мг/л. Во сколько раз оно было превышено, если считать, что 1 литр водопроводной воды содержал 0,0000145 моль Рb2+ ?**

**10. При производстве серы автоклавным методом неизбежно выделяется около**

**3 кг сероводорода на каждую тонну получаемой серы. Сероводород — чрезвычайно ядовитый газ, вызывающий головокружение, тошноту и рвоту, а при вдыхании в большом количестве - поражение мышцы сердца и судороги, вплоть до смертельного исхода. Какой объем сероводорода (при н. у.) необходимо поглотить в системах газоочистки при получении 125 т серы на химзаводе?**

**11 . На нефтеперерабатывающем заводе из-за поломки произошел аварийный выброс нефтепродуктов в ближайшее озеро. Масса сброшенных продуктов составила 500 кг. Выживут ли рыбы, обитающие в озере, если известно, что примерная масса воды в озере 10000 т. Токсичная концентрация нефтепродуктов для рыб составляет 0,05 мг/л.**

**12. Определите ПВД фтороводорода (в г в сек), обеспечивающий концентрацию его в приземном слое атмосферы в районе суперфосфатного завода не выше ПДК 0,05 мг/м3 , при высоте дымовой трубы 100 м и ее диаметре 0,7 м. Объем газового выброса равен 160, а коэффициент седиментации – 1. Средняя скорость газа на выходе из трубы – 0,4 м/с. Температура выходящего газа 40С, а атмосферы – 23С.**

**3.4 Производство неорганических соединений**

**3.4.1 Металлургия**

**Металлургия – это наука о промышленных способах получения металлов из природного сырья. Металлургией также называю металлургическую промышленность. Сырьем в производстве металлов является металлические руды. За исключением небольшого числа металлов находящихся в природе в виде химических соединений входящих в состав металлических руд. Основной задачей металлургической промышленности является получение металлов из руд. Для этого руду подготавливают, подвергают вторичной обработке и процессу восстановления.**

**Задачи, которые приводятся в этом разделе являются расчетными задачами по уравнениям химических реакций. При решении задач используют основные законы и формулы химии, а также формулы которые рассматривались в предыдущих разделах (выход продукта, интенсивность, производительность и тд.)**

**Одной из важнейших задач химической технологии является обогащение сырья. Для этого применяют метод флотации, который основан на различной смачиваемости водой минералов.**

**Выход концентрата (Вк ) называется процентное отношение веса полученного концентрата к весу взятой руды.**

**Степень извлечения (Си ) называется процентное отношение веса извлеченного элемента в концентрате к его весу в руде.**

**Степенью обогащения ( Со ) называется отношение процентного содержания элемента в концентрате к содержанию его в исходной руде.**

**В этом разделе при решение задач используют следующие понятия: выход продукта, расчет состава руды, возможность самопроизвольного протекания реакции получения металла, которые подробно описываются в других разделах.**

**Примеры решения задач**

**1. Рассчитать минимальный расход магния для удаления сурьмы из 10 т чернового свинца, в котором сурьма составляет 0,5% массы. Сурьма выделяется из сплава в составе соединения Мg3 Sb2**

**Решение:**

**Составим первое уравнение масса магния, добавленного в черновой сплав, равна массе магния в выделившемся из сплава соединении Mg3 Sb2 . Запишем второе уравнение, полагая, что масса сурьмы, содержащейся в 10 т чернового сплава, равна массе сурьмы и образовавшемся соединении Мg3 Sb2.**

**m(Mg) = m(Mg3 Sb2 )\*(3\*M(Mg)/M(Mg3 Sb2 )**

**10\*0,005 = m(Mg3 Sb2 )\*(2\*M(Sb)/M(Mg3 Sb2 )**

**Или**

**m(Mg) = m(Mg3 Sb2)\*(3\*24)/316**

**0,05 = m(Mg3 Sb2 )\*(2\*122/316)**

**Для решения системы уравнении разделим правую и левую части первого уравнения на соответствующие части второго и обозначая (Мg) через х, получим:**

**x/0,05=24\*3/122\*2, x=0,0148**

**Ответ. Минимальный расход магния— 14,8 кг.**

**2. На обогатительной фабрике флотации подвергается руда, содержащая 1,3% меди. При флотации 1т исходной руды получится 110,5 кг концентрата, содержащего 9,6% меди. Определите выход концентрата, степень извлечения и степень обогащения.**

**Решение**

**1.Вк =**

**2. Для вычисления Си рассуждаем так**

**а) в 100 кг исходной руды содержится 1,3 кг меди**

**в 1000 кг ---------------------------------- х кг меди**

**х= 13 кг меди**

**б) в 100 кг концентрата содержится 9,6 кг меди**

**в 110,5 кг ---------------------------------- х кг меди**

**х= 10,6 кг меди.**

**Следовательно, степень извлечения будет равна**

**Си =**

**3. Со =раза.**

**Ответ Вк =11,05%, Си =81,5%, Со =7,4 раза.**

**Примеры решения задач**

**1. Имеется титановая руда, состоящая из минералов рутила, перовскита и пустой породы. Массовая доля ТiО2 в этих минералах составляет соответственно 97% и 59%. Вычислить массовые доли названных выше минералов в руде, если известно, что содержание титана равно 27% от массы руды, а пустой породы – 38%.**

**2. Для легирования стали, требуется внести в расплав титан, чтобы его массовая доля составила 0,12%. Какую массу сплава ферротитана надо добавить к расплаву стали массой 500 кг, если массовые доли металлов в ферротитане составляют: титана – 30%, железа – 70%**

**3 . Некоторая порода состоит из минералов сильвинита (KCl), каинита (MgSO4 \*KCl\*3H2 О) и карналлита (MgCl2 \*KCl\*6H2 О). Массовая доля калия в породе составляет 18%, а примесей (не содержащих калия и магния) – 12%. Вычислите возможную массу магния в 100 кг породы.**

**4. При обогащение 10 т медной сульфидной руды, содержащей 1,5% меди, получено 400 кг концентрата, содержащего 30% меди. Определить степень извлечения и степень концентрации.**

**5. При флотации 5т цинковой руды, содержащего 3% цинка, получено 340 кг концентрата, содержащего 22% цинка. Определите выход концентрата, степень извлечения и степень концентрации.**

**6. Восстанавливая углем соединение Fe(CrO2 )2 (хромистый железняк), получают сплав феррохром, используемый в металлургии. Определите массовую долю хрома в этом сплаве, считая, что других компонентов, кроме железа и хрома, он не содержит.**

**7. Железная руда имеет состав: магнетит Fе3 О4 (массовая доля55%), ильменит FеТiО3 (массовая доля 15%) и другие вещества, не содержащие железо и титан. Какую массу железа и титана можно получить из такой руды массой 300 кг?**

**8. Из медной руды массой 16т, содержащей халькозин Cu2 S и вещества, не содержащие медь, получили черновой металл массой 650 кг. Определите массовые доли меди и халькозина в руде, если массовая доля меди в черновом металле составляет 98,46%.**

**9. Для удаления висмута из черного свинца к расплавленному металлу добавляют сплав Pb – Ca, массовая доля кальция в котором составляет 0,03. Рассчитать теоретический расход сплава Pb – Ca для удаления висмута из 100 т чернового свинца, массовая доля висмута в котором равна 0,001. Висмут выделятся из сплава в составе соединения Ca3 Bi2 .**

**10. Медная руда содержит CuCO3 \*Cu(OH)2 и азурит 2CuCO3 \*Cu(OH)2 Какую массу меди можно получить из руды массой 5т, если массовая доля малахита 8%, азурита 3,6%. Определите массовую долю меди в руде.**

**3.4.2 Электрохимические производства**

**Электролизом называется окислительно-восстановительная реакция, протекающая при пропускании постоянного электрического тока через расплав или раствор электролита.**

**Сущность электролиза заключается в следующем: при пропускании электрического тока через расплав или раствор электролита положительные ионы электролита (ионы металлов или водорода) притягиваются катодом, а отрицательные ионы (кислотные остатки или гидроксильные группы) — анодом. Приносимые к катоду от источника тока электроны присоединяются к положительным ионам электролита, восстанавливая их. Одновременно отрицательные ионы электролита отдают свои электроны аноду, от которого они двигаются к источнику тока. Теряя свои электроны, они окисляются в нейтральные атомы или группы атомов. Таким образом, у катода протекает процесс восстановления, а у анода — процесс окисления.**

**А (+): nAn - - ne- → nAp -**

**K (-): nBn + + ne- → nBp +**

**Оба процесса образуют единую окислительно-восстановительную реакцию. Но в отличие от обычных окислительно-восстановительных реакций электроны от восстановителя к окислителю переходят не прямо, а посредством электрического тока. Катод, приносящий электроны, является восстановителем, а анод, уносящий их,— окислителем.**

**Основными показателями электрохимических производств являются выход по току, степень использования энергии. Расходный коэффициент по энергии, напряжение, приложенное к электролизеру, и др. Большинство вычислений основано на законе Фарадея, согласно которому масса вещества, выделившегося при электролизе пропорционально силе токаI , времени электролиза t и электрохимическому эквиваленту этого вещества ЭЭ**

**Масса вещества вычисляется по формуле**

**(1.3.1)**

**где,I - сила тока, F – постоянная Фарадея (96500 Кл)**

**(г-экв) (1.3.2)**

**Mr – относительная молекулярная масса вещества,**

**n – заряд иона (абсолютное значение) в виде которого вещество находится в растворе или в расплаве (т.е. количество отданных или принятых электронов).**

**Выход по току определяется отношением массы вещества, выделившегося при электролизе, к массе вещества, которое теоретически должно выделится согласно закону Фарадея, и выражается в процентах:**

**(1.3.3)**

**Масса mтеор находится по формуле**

**(1.3.4)**

**Выход по энергии определяется по уравнению**

**(1.3.5)**

**где, Етеор и Епр – теоретическое и практическое напряжение разложения при электролизе соответственно, В; η - выход по энергии,%.**

**Выход по энергии может быть вычислен и по количеству затраченной энергии:**

**(1.3.6)**

**где w теор и w пр – количество энергии, теоретически необходимое и практически затраченное на получение единицы продукта.**

**(1.3.7)**

**где 1000 – коэффициент перевода Вт\*ч в кВт\*ч;**

**1\*10-6 – число, используемое для перевода граммов в тонны.**

**Теоретический расход электроэнергии находится по отношению**

**(1.3.8)**

**где φразл – напряжение разложения.**

**Примеры решения задач**

**1. Какие процессы происходят при электролизе расплава гидроокиси натрия?**

**Решение:**

**В расплаве едкого натра содержатся ионы Nа+ и ОН. Окисляющиеся у анода ионы ОН в следующей стадии разлагаются с образованием воды и кислорода. Процесс можно изобразить следующим образом:**

**К(-): 2Na+ + 2е- = 2Na;**

**А(+): 2ОН - 2e- = Н2 О + О2**

**Два атома кислорода, соединяясь друг с другом, образуют молекулу кислорода О2 . Таким образом, суммарное уравнение**

**4NаОН = 4Na + 2Н2 О + О2**

**При электролизе расплавов солей кислородных кислот окисляющиеся ионы кислотных остатков тут же разлагаются на кислород и соответствующие оксиды.**

**Своеобразно протекает электролиз в водном растворе. Дело в том, что сама вода — электролит, хотя и очень слабый. Таким образом, в водном растворе фактически содержатся два электролита — растворитель и растворенное вещество и соответственно по два вида как положительных, так и отрицательных ионов. Какие из них будут разряжаться, зависит от ряда условий. Как правило, можно руководствоваться следующим. Если положительные ионы электролита являются ионами очень активных металлов, как например Na+ или К- , то при электролизе разряжаются не ионы этих металлов, а ионы водорода из воды с выделением свободного водорода и освобождением гидроксильных ионов, что может быть выражено следующим электронно-ионным уравнением:**

**2H+OH+ 2е- = Н2 ↑ + 2ОН**

**Если отрицательными ионами электролита являются кислотные остатки кислородных кислот, то при электролизе разряжаются не кислотные остатки этих кислот, а ионы ОН из воды с выделением кислорода, что можно выразить уравнением:**

**4Н2 О — 4е- = 4Н+ + 4ОН**

**4ОН- 2Н2 О+О2**

**Складывая оба уравнения, получаем:**

**2Н2 О — 4е- = 4H+ + O2**

**2. Определить выход по току (в%), если в течение 24 ч в электролизере раствора поваренной соли при силе тока 15500А было получено 4200 л электролитической щелочи с концентрацией NaOH 125 кг/м3.**

**Решение:**

**По уравнению (1.3.4) масса гидроксида натрия теоретически должна была составить**

**практически было получено**

**Следовательно, выход по току по формуле (1.3.3) будет равен**

**Ответ: выход по току 94,6%.**

**3. Определите фактический расход электроэнергии (в киловатт-часах) на получение хлора массой 1 т и выход по энергии (в%), если среднее напряжение на электролизере 3,35В, выход по току 96%, а электрохимический эквивалент хлора равен 1,323 г/А\*ч.**

**Решение:**

**Использовав формулу (1.3.7), определим фактический расход энергии**

**Если принять выход по току за 100%, то при теоретическом напряжении разложения NaCl, равном 2,17В, теоретический расход энергии на 1т хлора составит**

**В этом случае выход по энергии**

**Ответ: выход по энергии 62,2%; 2637 кВ/ч**

**Задачи для самостоятельного решения**

**1. Один из способов промышленного получения кальция – электролиз расплавленного хлорида кальция. Какая масса металла будет получена, если известно, что в результате электролиза выделился хлор объемом 896 л (н.у.)?**

**2. При электролизе раствора хлорида натрия в электролизе, работавшем в течении 24ч при силе тока 30000 А, было получено 8,5 м3 электролитической щелочи с концентрацией NaOH 120 кг/м3. рассчитать выход по току (для щелочи)**

**3. Определить силу тока, необходимые для выработки 100% -ного гидроксида натрия массой 1720 кг в сутки в электролизере с железным катом при его непрерывной работе, если выход по току составляет 96%**

**4. Вычислить массу хлора, вырабатываемого за год заводом, на котором установлено 5 серий по 150 электролизеров с железными катодами при непрерывной работе в течении 350 дней, силе тока 34000 А и выходе по току 95%. Определить мощность генератора переменного тока электростанции, обеспечивающий потребности завода в электрической энергии при напряжении донной серии 550 В, если КПД выпрямителя тока составляет 95%.**

**5. Вычислить теоретический и практический расход электроэнергии на 1т 100% NаОН для электролиза раствора хлорида натрия с ртутным катодом. Теоретическое напряжение разложения равно 3,168 В. Определить выход по энергии, если практическое напряжение разложения 4,4 В, а выход по току 92,5%.**

**6. Какие вещества, и в каком количестве выделяются на угольных электродах, если состав раствора 0,1 моль HgCl2 и 0,2 моль CuCl2 и через него пропускается ток силой 10 А в течение 1 ч?**

**7 . При прохождении электрического токачерез разбавленный раствор серной кислоты в течении 10 мин выделилось 100 мл водорода при 18С и давлении**

**755 мм рт. ст. Вычислите силу тока.**

**8. При электролитическом получении магния в качестве электролита может служит расплавленных хлорид магния. Вычислите выход по току, если в ванне, работающем при силе тока 40000 А, в течении 5 ч, выделилось 72,6 кг магния.**

**9. О пределить количество электричества, необходимое для выделения 1 м3 водорода и 0,5 м3 кислорода, получаемое при электролизе воды. Теоретическое напряжение воды равно 1,23 В, а фактическое превышает его в 1,5 – 2 раза. Рассчитать фактический расход электрической энергии.**

**10. При электролизе раствора содержащего 2,895 г смеси FeCl2 и FeCl3 , на катоде выделилось 1,12 г металла. Вычислите массовую долю каждого из компонентов исходной смеси, если электролиз проводили до полного осаждения железа.**

**3.5 Производство органических соединений**

**Основной или тяжелый органический синтез – это производство в больших количествах важнейших органических веществ преимущественно жирного ряда и простых по строению: спиртов (метилового, этилового), галогенопроизводных (винилхлорид), альдегидов и кетонов (формальдегид, ацетон), карбоновых кислот (муравьиная, уксусная, ВЖК), алкенов, диеновых УГВ. На базе продуктов тяжелого органического синтеза получают СМС, лекарственные препараты, ядохимикаты, пластмассы, волокна.**

**Как правило, это расчетные задачи по уравнениям химических реакций. При решении таких задач применяются основные законы и формулы для нахождения выхода продукта, массы, количества и т.д.**

**При решении задач используются как структурные формулы, так и брутто-формулы.**

**Примеры решения задач**

**1. При взаимодействии салициловой кислоты с уксусным ангидридом получают ацетилсалициловую кислоту, известную в медицине под названием «аспирин»:**

**Рассчитайте массу аспирина, который можно получить из 690 кг салициловой кислоты, если массовая доля выхода продукта составляет 75% от теоретически возможного.**

**Решение:**

**В уравнении реакции можно написать как структурные формулы, так и брутто-формулы.**

**С7 Н12 О3 + С4 Н6 О3 → С8 Н14 О4 + СН3 СООН**

**салициловая кислота уксусный ангидрид аспирин уксусная кислот**

**Находим количество салициловой кислоты.**

**ν(С7 Н12 О3 )=**

**По уравнению ν(С7 Н12 О3 )= ν(С8 Н14 О4 )=4792 моль**

**mтеор (С8 Н14 О4 )=4792 моль\*174 г/моль=833808г.**

**Находим mпр**

**Ответ: 625 кг.**

**Задачи для самостоятельного решения**

**1. В промышленности винилхлорид получают пиролизом дихлорэтана:**

**2С2 Н4 + 2НС1→ С2 Н3 С1 + НСl. В настоящее время осуществлен сбалансированный синтез дихлорэтана, при котором получают единственный продукт процесса — винилхлорид. Для этого выделяющийся при пиролизе дихлорэтан смешивают с этиленом и подвергают окислительному хлорированию на катализаторе, содержащем хлорид меди(II) на носителе. Напишите уравнение реакции и рассчитайте объем хлороводорода (н. у.), выделившегося при пиролизе 19,8 кг дихлорэтана, и массу винилхлорида, полученного при сбалансированном синтезе. Какой объем займет этилен (н. у.), необходимый для второй стадии процесса?**

**2. Полимеризацией хлоропрена получают хлоропреновые каучуки, характеризующиеся высокой устойчивостью к действию света, теплоты и растворителей. Найдите молекулярную формулу хлоропрена, если известно, что массовые доли элементов в нем составляют: углерода — 54,24%, водорода — 5,65%, хлора — 40,11%. Относительная плотность его паров по водороду равна 44,25.**

**3. Полимеризацией стирола получают полистирол, который используют в электротехнике в производстве декоративно-отделочных материалов и предметов бытового назначения. Найдите молекулярную формулу стирола, если известно, что массовая доля углерода в нем составляет 92,3%, водорода — 7,7%. Относительная молекулярная масса стирола равна 104.**

**4. Один из многоатомных спиртов используют для приготовления антифризов — жидкостей, замерзающих при низкой температуре. Антифризы используют в зимних условиях для охлаждения автомобильных двигателей. Найдите молекулярную формулу этого спирта, если массовая доля углерода в нем составляет 38,7%, водорода — 9,7%, кислорода — 51,6%. Относительная плотность его паров по водороду равна 31. Напишите структурную формулу спирта и назовите его.**

**5. Наиболее перспективный способ получения уксусного альдегида — прямое окисление этилена кислородом в присутствии катализаторов — хлоридов палладия и меди. Напишите уравнения реакций и рассчитайте какой объем этилена (н.у.) израсходуется на получение 200 кг уксусного альдегида, если массовая доля выхода его составляет 96% от теоретически возможного?**

**6. Алкены широко используют для получения альдегидов методом оксосинтеза. Сущность этого метода заключается во взаимодействии алкена с синтез-газом (смесь оксида углерода(II) и водорода) при нагревании и в присутствии специального катализатора. Напишите уравнения реакций. Какой объем этилена (н.у.) расходуется на получение 360 кг пропаналя методом оксосинтеза, если массовая доля выхода альдегида составляет 90% от теоретически возможного?**

**7. В промышленности муравьиную кислоту получают нагреванием оксида углерода (II) с порошкообразным гидроксидом натрия с последующей обработкой образовавшегося формиата натрия серной кислотой:**

**+ СО 4Н2 SО4**

**NaОН → НСООNа → НСООН.**

**- NaHSO4**

**Какую массу муравьиной кислоты можно получить из 112 кг оксида углерода(II), если массовая доля выхода кислоты составляет 86% от теоретически возможного?**

**8. Двухосновную адипиновая кислоту НООС-(СН2 )4 -СООН в больших количествах используют для получения синтетического волокна найлона. В пищевой промышленности она может заменять лимонную и винную кислоты. Сейчас адипиновую кислоту получают окислением циклогексана кислородом. Рассчитайте массу адипиновой кислоты, которую можно получить из 336 кг циклогексана, если массовая доля выхода кислоты составляет 75% от теоретически возможного.**

**9. Взаимодействием этилового спирта с уксусной кислотой получают этилацетат, используемый в производстве нитроцеллюлозных лаков. Определите массу этилацетата, который образуется при взаимодействии 60 кг 80%-ной уксусной кислоты с 70 кг 96%-ного этанола. Массовая доля выхода этилацетата составляет 90% от теоретически возможного.**

**10-. Изоамилацетат (грушевая эссенция) используют в пищевой и кондитерской промышленности. Определите массу грушевой эссенции, которую можно получить при взаимодействии 66 кг изоамилового спирта и 112,5 кг 80%-ной уксусной кислоты. Массовая доля выхода эссенции составляет 60% от теоретически возможного.**

**11. Анилин широко применяют в производстве красителей, фармацевтических препаратов, вспомогательных веществ для резиновой промышленности, полимерных материалов. В последнее время анилин часто получают из хлорбензола и аммиака: С6 Н5 С1 + 2NH3 → C6 H5 NH2 + NH4 Cl**

**Определите массу анилина, который можно получить из 450 кг хлорбензола, если массовая доля выхода анилина составляет 94% от теоретически возможного.**

**12. Поливинилхлорид (ПВХ) используют как упаковочный материал для пищевых продуктов, а также как сырье для производства игрушек, моющих обоев и т.д. Ежегодно в Ханты-Мансийском округе отходы из ПВХ составляет 0,1% от общего количества бытовых отходов – 2 млн. тонн. Напишите уравнения реакций получения ПВХ из метана. Рассчитайте, сколько тонн природного газа (содержание метана 95%) тратится на получение такого количества ПВХ.**

**3.6 Творческие и изобретательские задачи**

**В этом разделе не предусматриваются методические рекомендации при решении задач, т.к. диапазон решения теоретических задач очень широк и при решении таких задач происходит акт творчества, находится новый путь в решении сложных проблем или создается нечто новое. Но при решении таких задач студенты опираются на законы химии, физики и математики.**

**Примеры решения задач**

**1. а). Чтобы незаметно было, что молоко прокисло, в него добавляли соду. Как это можно выявить?**

**б) Молоко разбавляли водой, а чтобы прозрачность его не увеличивалась, добавляли крахмал. Как распознать фальсификацию?**

**Решение:**

**Вариант 1. В 50 мл кислого молока добавим 10 г пищевой соды, тщательно перемешаем стеклянной палочкой. Ярких внешних изменений нет, но кислый вкус молока исчезает. Происходит реакция нейтрализации молочной кислоты гидрокарбонатом натрия:**

**CH3 -CHOH-COOH + NaHCO3 → CH3 -CHOH-COONa + CО2 ↑+ H2 O.**

**Причем на нейтрализацию молочной кислоты идет только часть гидрокарбоната натрия. Остальная часть гидролизуется:**

**NaHCO3 + НОН NaOH + CО2 ↑ + Н2 О;**

**НСО3 + НОН ОН+ СО2 ↑ + Н2 О.**

**Проверив индикаторной бумагой, раствор молока, убеждаемся, что рН равен 9,0. Фенолфталеин меняет окраску в растворе на малиновую, что указывает на щелочную среду. Таким образом, для обнаружения в кислом молоке соды необходимо проверить среду раствора.**

**Вариант 2. В 32 мл свежего молока добавим 18 мл воды, чтобы раствор не был прозрачным, и 20 г крахмала, тщательно перемешаем. Для обнаружения крахмала в растворе добавим 2-3 капли раствора йода. Цвет молока изменяется на темно-синий. Таким образом, качественная реакция на крахмал вскрывает фальсификацию.**

**2. Хозяйственное мыло представляет собой смесь натриевых солей нескольких органических кислот с большой молекулярной массой. Если к раствору мыла добавить кислоту, то в результате обменной реакции образуется стеарин, из которого можно изготовить сувенирную свечу. Попытайтесь изготовить свечу из кусочка хозяйственного мыла. При желании сделайте ее окрашенной.**

**Решение:**

**Ножом нарезаем кусочки хозяйственного мыла и складываем их в чистую консервную банку. Наливаем воды, чтобы она с избытком накрывала кусочки мыла, и ставим банку на водяную баню, непрерывно помешивая ее содержимое до растворения. Когда мыло полностью растворится и раствор станет однообразной кашицей, консервную банку снимаем с водяной бани и приливаем (осторожно!) 7-8 мл 2 н. раствора уксусной кислоты. Под действием уксусной кислоты из раствора выделяется и всплывает на поверхность густая белая масса - стеарин (смесь стеариновой С17 Н35 СООН и пальмитиновой С15 Н31 СООН кислот):**

**C17 H35 COONa + CH3 COOH →С17 Н35 СООН + CH3 COONa.**

**стеарат натрия уксусная кислота стеарин ацетат натрия**

**Даем ей остыть и, собирая стеарин с поверхности ложкой, перекладываем его в чистую посуду. Затем два-три раза промываем водой и заворачиваем в чистую белую тряпку или фильтровальную бумагу, чтобы впиталась лишняя влага. Обезвоженный стеарин расплавляем. Для изготовления свечи окунаем многократно толстую витую нить в полученный расплавленный стеарин, каждый раз давая стеарину затвердеть на фитиле. Поступать, таким образом, следует до тех нор, пока на фитиле не нарастет свеча достаточной толщины.**

**Чтобы получить красивую фигурную свечу, фитиль желательно сначала пропитать 1-2 слоями стеарина и закрепить в форме так, чтобы он проходил точно по центру формы и был немного натянут. Затем в форму заливают горячий стеарин. Для окрашивания свечи в рабочую смесь вводят ионы**

**(Сг3+ — зеленый, Си2 + — голубой, Ni3+ — светло-зеленый, Со2+ - синий). Данный опыт можно проводить при изучении темы «Жиры» в X классе, а также на факультативных занятиях.**

**3. Как вытряхнуть песок из чернильницы-непроливайки? Примерно с такой проблемой столкнулись инженеры-литейщики. Отлитые из металла детали очищают струей песка. Поверхность деталей становится чистой, но отдельные песчинки попадают во внутренние полости и там остаются. Переворачивать тяжелые металлические детали и вытряхивать из них песок невозможно. Что делать?**

**Решение:**

**Используем изученный — «использование фазовых переходов».**

**Сначала надо четко сформулировать противоречие, которое нужно устранить: песок должен быть, чтобы очищать, и песка не должно быть, чтобы не загрязнять полости. Слово «песок» заменяем словом «вещество» - ведь абразивными свойствами обладает не только песок. Противоречие принимает вид: вещество должно быть, чтобы очищать, и вещество должно исчезнуть, чтобы не загрязнять полости. Известно, что вещество просто так исчезнуть не может, оно может только измениться, например, перейти в другое агрегатное состояние при изменении температуры. Подбираем вещество, которое, будучи твердым, выполнит работу, а потом исчезнет. Большинство веществ при повышении температуры сначала переходят в жидкое состояние, а жидкость тоже трудно удалить из полости. Значит, останавливаемся на явлении возгонки (сублимации). Известные учащимся вещества, способные возгоняться, - это йод, белый фосфор, «сухой лед». Для возгонки йода требуется высокая температура, белый фосфор огнеопасен и ядовит. Решение найдено: надо использовать «сухой лед», который после работы испарится, превратившись в газ.**

**4. Как изготовить конфеты в виде шоколадных бутылочек, наполненных густым малиновым сиропом? Учащиеся чаще всего предлагают сначала сделать шоколадную бутылочку, а потом залить в нее сироп. Однако сироп обязательно должен быть густым, иначе конфета получится непрочной. А густой сироп трудно залить в бутылочку. Можно, конечно, нагреть сироп, он станет более жидким. Но вот беда - горячий сироп расплавит шоколадную бутылочку. Как быть?**

**Решение:**

**Используем прием «сделать наоборот», т. е. не сироп заливать в бутылочку, а шоколадом покрывать сироп. Но возникает новое противоречие: как можно покрыть шоколадом жидкий сироп? Опять применяем тот же прием: пусть жидким будет шоколад, а сироп твердым. Придется изменить агрегатное состояние: сироп нужно заморозить в форме бутылочки и окунуть в жидкий шоколад. Шоколад застынет, а сироп растает. Конфетка готова.**

**Прием «сделать наоборот» — один из самых распространенных в изобретательстве. Закрепить знания о возможностях этого приема можно на примерах нескольких великих открытий: закона Ньютона (ученый задал себе вопрос: почему Земля не падает на яблоко? Попытавшись на него ответить, он сделал открытие). Закона Архимеда (он тоже сделал наоборот: измерил не объем предмета, погруженного в воду, а объем воды, им вытесненной. Это привело к открытию); гелиоцентрического устройства мира (Джордано Бруно предположил, что не Солнце движется вокруг Земли, а Земля вокруг Солнца, и оказался прав, хоть это предположение и стоило ему жизни).**

**5. Кристаллы оксида алюминия выращивают из очень чистого расплава. Нельзя даже плавить оксид алюминия в платиновом тигле — в расплав могут попасть атомы платины. Как получить сверхчистый расплав?**

**Решение:**

**Выявляем и формулируем противоречие: сосуд должен быть, чтобы расплав не разлился, и сосуда не должно быть, чтобы расплав не загрязнялся. Выбираем прием, соответствующий данному противоречию, — это «использование принципа однородности»: объекты, взаимодействующие с данным объектом, должны быть сделаны из того же материала или близкого ему по свойствам. В соответствии с этим принципом придется плавить оксид алюминия в... оксиде алюминия. Любой сосуд, наполненный оксидом алюминия, следует нагревать так, чтобы расплавилась только центральная часть. Получится расплав оксида алюминия в «тигле» из твердого оксида алюминия. Но тут же возникает следующая проблема: как нагреть оксид именно в центре, не прикасаясь к нему? Вспоминая физику, выясняем, что для нагрева без прямого контакта надо использовать электромагнитную индукцию: при этом источник энергии не соприкасается с нагреваемым веществом. Но твердый оксид алюминия — диэлектрик, он не проводит электрический ток. Значит, электромагнитная индукция не может возникнуть. Правда, расплавленный оксид проводит ток, но для плавления нужен нагрев.**

**Итак, возникает следующее противоречие: в оксид алюминия необходимо добавить кусочки металла, чтобы возникала электромагнитная индукция, и нельзя добавлять кусочки металла, потому что загрязнение оксида недопустимо. Для устранения этого противоречия используем принцип дробления, т. е. разделение объекта на независимые части — алюминий и кислород.**

**Изобретение оказалось удивительно простым. В оксид алюминия перед началом плавки вводят кусочки алюминия, который хорошо проводит электрический ток и поэтому йод действием электромагнитного поля быстро нагревается сам и нагревает оксид до плавления. Теперь, когда алюминий не нужен (расплавленный оксид сам проводит ток), он исчезает — просто-напросто сгорает при высокой температуре, превращаясь в оксид алюминия.**

**6. Одна из самых драматических истории в изобретательстве связана с обыкновенной электрической лампой. Неразрешимое, казалось бы, противоречие надолго затормозило развитие этого технического устройства. Чтобы улучшить качество излучения, сделать свет лампы более похожим на солнечный, нужно повысить температуру нити накала. Но чем выше температура нити, тем быстрее идет испарение металла: нить становится тоньше, перегорает, на внутренней поверхности колбы быстро образуется темный налет испарившегося вольфрама, преграждающий путь свету, лампа еще больше разогревается, светимость падает. Как решить задачу?**

**Решение:**

**Формулируем противоречие: вольфрамовая нить должна накаляться, но не должна испаряться. В данном противоречии заданы параметры нового вещества для нити накала. Но подобное вещество еще не получено, т. е. избавиться от вредного влияния (испарение вольфрамовой нити) прямым путем мы не можем.**

**Придется обратить вред в пользу. Уточним, что происходит в лампе.**

**При высокой температуре амплитуда колебаний атомов вольфрама в кристаллической решетке возрастает настолько, что отдельные атомы отрываются от нити и улетают. Куда? В соответствии с законами физики теплота переносится от более нагретого тела (нити) к менее нагретому (колбе). Как заставить атомы вольфрама вернуться назад и «приземлиться» на старое место, причем не где попало, а именно там, откуда их больше всего вылетает? Физические законы страшнее юридических, их невозможно нарушить даже при очень сильном желании. Перенос вольфрама из холодной зоны в горячую и точная «посадка» на нить накала противоречат законам физики. Здесь поможет химия. Известны так называемые транспортные реакции, при которых твердые или жидкие вещества, взаимодействуя с газообразными, образуют газообразные продукты, а полученные вещества после переноса в другую часть системы при повышении температуры разлагаются с выделением исходного вещества. Такой перенос может происходить как из холодной зоны в горячую, так и в обратном направлении. Параметры заданы. Осталось определить соединение вольфрама, обладающее транспортными функциями. В ртутной лампе используют бром (или хлор). В лампах накаливания в роли «извозчиков» может работать, например, йод. Он взаимодействует с осевшим на колбу вольфрамом, образуя йодид вольфрама(II), который разлагается на раскаленной нити, и вольфрам оседает туда, откуда он испарился. Замечательно то, что этот процесс не потребляет энергию извне, не требует никаких дополнительных обслуживающих систем — все обеспечивается безупречным поведением «дрессированных» молекул.**

**7. В одном институте разрабатывали проект не совсем обычного трубопровода: по одним и тем же трубам должны были друг за другом идти разные жидкости. Чтобы они не спешивались, их надо разделить специальным устройством, например, после первой жидкости идет шар, словно поршень, а за шаром другая жидкость. Такая система ненадежна, так как при большом давлении в трубопроводе жидкости будут смешиваться. Можно использовать другие разделители, например пробку из трех резиновых дисков. Но любой разделитель не пройдет через насосы, установленные на насосных станциях. Предложите разделитель, способный проходить через насосы и гарантирующий несмешивание жидкостей.**

**Решение:**

**Начнем с дробления: мысленно уменьшаем размеры шара. Вместо одного большого шара - множество футбольных мячей. Или теннисных. Или еще меньше - дробинок, плавающих в жидкости. (На такую «пробку» выдано авторское свидетельство.) Замена жесткой пробки на динамичную соответствует общей тенденции развития технических систем. А если продолжить мысленный эксперимент? Перейдем от дроби к еще более мелким частицам - молекулам. Возникает идея пробки из жидкости или газа. Газовая пробка не сможет быть разделителем: транспортируемая жидкость пройдет сквозь нее. А вот жидкая пробка возможна. Один нефтепродукт, например керосин, затем водяная пробка, а за ней другой нефтепродукт, скажем бензин. У жидкой пробки огромные преимущества: она никогда не застрянет в трубопроводе и свободно пройдет через насосы промежуточных станций. Но и недостаток у этой пробки существенный: нефтепродукты будут проникать в жидкий разделитель, головная и хвостовая части пробки постепенно смешаются с ними. Отделить их от воды трудно, на конечной станции пробку и попавшие в нее нефтепродукты придется выбросить. Но жидкое вещество пробки, прибыв в резервуар на конечной станции, должно само отделиться от нефти. Для этого есть только две возможности: жидкость становится твердым веществом и выпадает в осадок или превращается в газ и улетучивается. Переход в газ заманчивее, так как твердый осадок надо отфильтровывать. Значит, нужно вещество, которое при высоком давлении в нефтепроводе (десятки атмосфер) будет жидким, а при нормальном давлении — газообразным. Кроме того, учтем, что подобное растворяется в подобном. Чтобы пробка не растворялась в нефти, ее нужно изготовить из полярной жидкости, дешевой, безопасной, инертной по отношению к нефтепродуктам. Имея столь подробный перечень примет, нетрудно найти подходящее вещество по справочнику. Всеми интересующими нас качествами обладает аммиак. Пробка из жидкого аммиака надежно разделит идущие по трубопроводу жидкости. В дороге она частично смешается с нефтепродуктами, но это нестрашно: на конечной станции аммиак превратится в газ, в нефть останется в резервуаре.**

**8. Для изготовления листового стекла раскаленную стеклянную ленту подают на конвейер. Лента перекатывается с одного металлического ролика на другой, постепенно остывая. При этом не застывшая еще стеклянная лента прогибается, на стекле образуются неровности, поэтому его приходится долго полировать. Впервые столкнувшись с этой проблемой, инженеры предложили сделать ролики как можно тоньше, чтобы стеклянная лента получалась ровнее. Но чем тоньше ролики, тем сложнее изготовить из них огромный - в десятки метров — конвейер. Если толщина ролика равна толщине спички, на каждый метр конвейера потребуются 500 роликов и устанавливать их придется прямо-таки с ювелирной точностью. Как усовершенствовать процесс изготовления листового стекла?**

**Решение:**

**Попробуем опять применить принцип дробления. Уменьшаем диаметр роликов. Минимальная толщина — один атом. Раскаленная стеклянная лента движется по слою шариков-атомов. Отличный конвейер, идеально ровный.**

**Итак, под стеклянную ленту надо насыпать шарики-атомы. Это не могут быть атомы газа (они сразу улетучатся) или твердого тела (они не будут свободно двигаться). Остается одна возможность — использовать атомы жидкости. Какую жидкость взять для такого конвейера? Не будем искать наугад, используем знания по химии (или хотя бы справочники). Прежде всего, нужна жидкость легкоплавкая, но у нее должна быть высокая температура кипения, иначе она легко закипит, и поверхность стекла покроется пузырьками. Плотность жидкости должна значительно превышать плотность стекла (2,5 г/см3 ), иначе стеклянная лента не будет держаться на ее поверхности. Итак, искомое вещество имеет температуру плавления не выше 200-300°С, температуру кипения не ниже 1500 °С, плотность не менее 5-6 г/см3 .**

**Таким сочетанием свойств обладают только металлы. Если не брать во внимание редкие металлы, претендентов совсем мало: висмут, олово, свинец. Висмут дорог, пары свинца ядовиты, остается олово. Итак, вместо конвейера — длинная ванна с расплавленным оловом. Вместо роликов — атомы.**

**Система перешла на микроуровень, появилась возможность дальнейшего развития. И действительно, сразу после этого изобретения потоком пошли патенты на различные усовершенствования. Например, если через олово пропустить ток, то с помощью магнитов можно придавать его поверхности любую форму - только на эту тему сделано несколько сотен изобретений.**

**9. При выплавке чугуна в домне образуется ишак. Шлак, имеющий температуру 1000°С, спивают в большие ковши и на железнодорожных платформах отвозят на переработку. Расплав шлака — ценное сырье для изготовления строительных материалов. Но затвердевший шлак перестает быть таким сырьем. Снова расплавлять его невыгодно. В ковше сначала весь шлак жидкий, однако при транспортировке на его поверхности образуется и быстро нарастает твердая корка. Приходится пробивать ее с помощью специальных (довольно громоздких) устройств. Корка удерживает часть жидкого шлака. В результате из ковша сливают только 2/3 шлака, остальное идет на свалку. К тому же нужно потратить немало труда, чтобы освободить ковш от затвердевшего шлака, а потом вывезти этот шлак с территории завода. Было бы выгодно сделать ковш с хорошей теплоизоляцией, но она займет много места, ковш станет шире, а это недопустимо при железнодорожных перевозках. Если же сделать теплоизолирующую крышку на ковш, который размером с комнату, то и устанавливать, и снимать ее придется с помощью крана. Предложите решение.**

**Решение:**

**Модель задачи: есть раскаленный шлак, а над ним холодный воздух. ИКР: холодный воздух сам не дает застыть шлаку. Применяем прием «обратить вред в пользу»: холодный воздух должен защищать шлак от холодного воздуха.**

**Какая зона воздуха не соответствует этому требованию? Очевидно, та, которая непосредственно соприкасается с горячей поверхностью расплавленного шлака. Теперь видно физическое противоречие: эта зона (там сейчас слой холодного воздуха) должна быть чем-то заполнена, чтобы задерживать тепло, и эта зона не должна быть ничем заполнена, чтобы можно было свободно заливать и выливать шлак. В подобных случаях не вводят посторонние вещества, а видоизменяют уже присутствующие («использовать принцип однородности») – шлак и воздух. Возможны только три ответа.**

**Изменять воздух – нагревать тот слой, который лежит у поверхности шлака. Это плохое решение: придется ставить горелки, а они будут загрязнять атмосферу.**

**Изменять шлак – покрыть поверхность жидкого шлака шариками из твердого шлака. Термоизоляция получится неплохая, но возникает масса неудобств: надо изготавливать шарики, как-то удерживать их в ковше, когда сливается шлак.**

**Использовать смесь шлака и воздуха – смешать компоненты и получить пену. Отличный теплоизолятор. Залили шлак в ковш, сделали слой пены, получили прекрасную теплозащитную крышку. Сливать шлак можно, не обращая внимания на эту крышку, - жидкий шлак свободно пройдет сквозь пену. Крышка есть, и как бы нет. Задача в принципе решена, нужно выяснить чисто технический вопрос: как получить пену? Простейший способ – при заливке шлака подавать одновременно немного воды. Обратите внимание на парадокс: чтобы шлак сохранил тепло его поливают холодной водой.**

**10. Хороший термос долго (до 2 суток) хранит тепло, но когда жидкость в термосе остыла, то для нагревания ее необходимо вылить из термоса, нагреть и снова залить. А если для этого нет условий? Почему бы воду не нагреть сразу в термосе? Но колба термоса не герметична, в простенках вакуум. Если в колбу ставить еще один металлический цилиндр, чтобы в нем нагревать воду, вес изделия увеличится. Это грубое решение проблемы. Изобретите термос – чайник.**

**Решение:**

**Формулируем техническое противоречие: вакуум в колбе должен быть теплопроводным, когда вода нагревается, и не должен проводить тепло, когда нагревание прекращено. Заменяем слово вакуум на словом вещество: вещество в сосуде должно проводить тепло при нагревании сосуда и быть теплоизолятором при прекращении нагревания. Лучший теплоизолятор тепла – вакуум. Уточняем: вещество появляется при нагревании и проводит тепло; вещество исчезает при прекращении нагревания, образуется вакуум. Для решения этой задачи более всего подходят гидриды металлов, т.к. они обладают способностью поглощать водород при охлаждении и выделять при нагревании. А водород хороший проводник тепла. Итак, в термосе между стенками глубокий вакуум, а на дне - горсть гидрида. Если немного нагреть гидрид, то выделившийся водород станет проводником тепла между стенками. Выключим нагрев, и водород полностью поглотится гидридом, восстановится вакуум. Внутри термоса может быть аккумулятор тепла и холода. По энергоемкости водородные термосы в 20 раз превосходят электробатареи.**