

4 Теоретические основы и примеры расчетов

4.1 Способы выражения концентрации веществ. Состав технических материалов. Газовые смеси.

4.1.1 Газовые смеси. Концентрацию газовых смесей выражают чаще всего в объемных процентах. Объемная концентрация ($v_1/V \times 100$) численно совпадает с долей парциального давления компонента ($p_1/P \times 100$) и с его мольной концентрацией ($\mu_1/\mu \times 100$).

Доли отдельного компонента i в газовой смеси равны, %
массовые

$$A_i = \frac{M_i v_i}{M_1 v_1 + M_2 v_2 + \dots} \times 100 \quad (1)$$

объемные

$$v_i = \frac{g_i / M_i}{g_1 / M_1 + g_2 / M_2 + \dots} \times 100 \quad (2)$$

где g_i – массовое содержание i -го компонента в смеси.

Зависимость между давлением, объемом и температурой T (в К) вещества в газообразном состоянии определяется уравнением состояния газа (уравнением Менделеева-Клапейрона):

для одного моль газа

$$PV = RT \quad (3)$$

для n моль газа

$$PV = nRT = (G/M)RT, \quad (4)$$

где G – масса газа, г;

R – газовая постоянная, равная 8,314 Дж/(моль \times К).

Если газ находится при одних условиях (P, T) и необходимо определить его объем или массу при других условиях (P', T'), то используют формулы:

для пересчета объема

$$V_{P',T'} = \frac{V_{P,T} T' P}{T P'} \quad (5)$$

для пересчета массы

$$G = \frac{V_{P,T} T' P M}{T P' \times 22,4} \quad (6)$$

При $T = \text{const}$ парциальное давление $\rho_{\text{нас}}$ насыщенного пара в газовой смеси вне зависимости от общего давления постоянно.

При 101,32 кПа и T °К 1 моль газа или пара занимает объем 22,4 (Т/273) дм³. Если давление пара при этой температуре равно $\rho_{\text{нас}}$, то объем 1 моль равен

$$22,4 \times \frac{T}{273} \times \frac{101,32 \times 10^3}{\rho_s} \quad (7)$$

Таким образом, масса 1 м³ пара молекулярной массы M при температуре T и давлении $\rho_{\text{нас}}$ равна, в г/м³

$$G = \frac{1000M}{22,4 \frac{T}{273} \times \frac{101,32 \times 10^3}{\rho_{\text{нас}}}} = 12 \times 10^{-2} \frac{M\rho_{\text{нас}}}{T} \quad (8)$$

Зная массовое содержание насыщенного пара в 1 м³ смеси, можно вычислить его давление

$$\rho_{\text{нас}} = \frac{1}{12 \times 10^{-2}} \times \frac{GT}{M} = 8,33 \frac{GT}{M} \quad (9)$$

Объем сухого газа вычисляют по формуле

$$V_{P,T_{\text{сух}}} = V_{P,T_{\text{вл}}} \frac{P - p_{\text{нас},T}}{p} \quad (10)$$

где $\rho_{\text{нас},T}$ – давление насыщенного водяного пара при температуре T .

Приведение объемов сухого $V_{(T,P)_{\text{сух}}}$ и влажного $V_{(T,P)_{\text{вл}}}$ газов к нормальным условиям (н.у. – 273 К и 101,32 кПа) производят по формулам

$$V_0 = V_{(T,P)_{\text{сух}}} \frac{273}{T} \times \frac{P}{101,32 \times 10^3} = V_{(T,P)_{\text{вл}}} \frac{273}{T} \frac{P}{101,32 \times 10^3} \times \frac{P - p_{\text{нас},T}}{P} \quad (11)$$

Для пересчета объема влажного воздуха, находящегося при P и T , к другим P' и T' , при условии, что с изменением температуры меняется и равновесное давление водяного пара пользуются формулой

$$V_{(P',T')_{\text{вл}}} = V_{(P,T)_{\text{вл}}} \frac{P - p_{\text{нас},T} \times T'}{P' - p_{\text{нас},T'} T} \quad (12)$$

Если давление водяного насыщенного пара при какой-либо температуре равно $p_{нас}$, а необходимо вычислить $G_{н.у.}$ – содержание его в 1 м³ газа при н. у., то используют уравнение (8), но в этом случае T не есть температура насыщения, а равна 273 К.

Отсюда следует, что

$$G_{н.у.} = 4,396 \times 10^{-7} \times M \times p_{нас} \quad (13)$$

Давление насыщенного водяного пара, если известно его содержание в 1 м³ при н.у., вычисляют по формуле

$$p_{нас} = 2,275 \times 10^6 \times \frac{G_{н.у.}}{M} \quad (14)$$

мсч

Пример 1

Вычислить при н. у. массовый состав газовой смеси, содержащей [в % (об.)]: 20 CO₂; 30 O₂ и 50 N₂. Молекулярные массы CO₂ – 44; O₂ – 32 и N₂ – 28.

Решение

Воспользуемся уравнением (1)

$$CO_2 = \frac{44 \times 20}{44 \times 20 + 32 \times 30 + 28 \times 50} \times 100 = \frac{880}{3240} \times 100 = 27,17 \%$$

$$O_2 = \frac{32 \times 30}{44 \times 20 + 32 \times 30 + 28 \times 50} \times 100 = \frac{960}{3240} \times 100 = 29,63 \%$$

$$N_2 = \frac{28 \times 50}{44 \times 20 + 32 \times 30 + 28 \times 50} \times 100 = \frac{1400}{3240} \times 100 = 43,20 \%$$

Пример 2

Определить массовое содержание пара и объемный состав влажного воздуха при 293 К и $101,32 \times 10^3$ Па. Давление насыщенного водяного пара при данной температуре – 2338,5 Па

Решение

Воспользуемся формулой (2). В 1 м³ воздуха при 293 К содержится водяного пара

По массе

$$G = 12 \times 10^{-2} \frac{18 \times 2338,5}{293} = 17,24 \text{ г}$$

По объему

$$v = \frac{17,24}{18} \times \frac{22,4 \times 100}{1000} = 2,15 \% (0,0215 \text{ м}^3)$$

Содержание сухого воздуха: $100 - 2,15 = 97,85 \% (0,9785 \text{ м}^3)$

4.1.2 Пересчет состава раствора

Если состав раствора задан в массовых процентах A , то число килограммов вещества, содержащегося в 100 кг растворителя B , находят по формуле

$$B = \frac{100A}{100 - A} \quad (15)$$

Для обратного пересчета служит формула

$$A = \frac{100B}{100 + B} \quad (16)$$

Когда в растворе присутствуют несколько веществ, то вместо величин A и B в формулы (15) и (16) подставляют суммы концентраций $\sum A_i$ и $\sum B_i$ веществ в растворе.

В 1 м³ раствора с концентрацией A % (масс.) вещества содержится килограммов этого вещества (ρ – плотность, кг/м³)

$$C_g = \frac{A \times \rho}{100} \quad (17)$$

Для пересчета концентрации, выраженной в массовых процентах A , в концентрацию мольную n (кмоль/1000 кмоль растворителя) используют формулу

$$n_i = \frac{A_i \times M_p}{M_i (100 - \sum A_i)} \times 1000 = \frac{10M_p}{M_i} \quad (18)$$

где M_i и M_p – молекулярные массы вещества и растворителя.

Пример 3

Имеется раствор, 100 кг которого содержит [в % (масс.)]: 10,0 KCl; 36,5 NH₄Cl и 53,5 H₂O. Плотность раствора 1250 кг/м³. Выразить состав раствора:

- в массовых отношениях, т. е. в кг/100 кг H₂O;
- в массово-объемной концентрации, т.е. в кг/1 м³ раствора;
- в мольных отношениях, т.е. кмоль/1000 кмоль H₂O.

Решение

а) Вычислим массовые отношения по формуле (15), определив в начале сумму солей в 100 кг раствора

$$A_i = 10 + 36,5 = 46,5 \text{ кг}$$

воды в 100 кг раствора

$$100 - 46,5 = 53,5 \text{ кг}$$

Тогда количества KCl и NH₄Cl в 100 кг H₂O

$$W'(\text{KCl}) = \frac{10 \times 100}{100 - 46,5} = 18,7 \text{ кг},$$

$$W'(\text{NH}_4\text{Cl}) = \frac{36,5 \times 100}{100 - 46,5} = 68,2 \text{ кг}$$

б) Массово-объемную концентрацию найдем по формуле (17).
Масса 1 м³ раствора 1250 кг (из условия)
концентрации KCl и NH₄Cl в 1 м³ раствора –

$$C'(\text{KCl}) = \frac{10 \times 1250}{100} = 125 \text{ кг/м}^3$$

$$C'(\text{NH}_4\text{Cl}) = \frac{36,5 \times 1250}{100} = 456,2 \text{ кг/м}^3$$

Для проверки вычисляем содержание в растворе воды

$$\frac{53,5 \times 1250}{100} = 668,8 \text{ кг/м}^3$$

Для проверки находим сумму масс всех компонентов, входящих в раствор

$$\Sigma = 125 + 456,2 + 668,8 = 1250 \text{ кг}$$

Таким образом, расчеты верны.

в) Пересчет на мольные отношения.

Молекулярные массы: KCl – 74,6; NH₄Cl – 53,5; H₂O – 18.

В расчете (а) было найдено, что в 100 кг H₂O содержит 18,7 кг KCl и 68,2 кг NH₄Cl.

Рассчитаем число кмоль солей и воды

$$\nu_{\text{KCl}} = \frac{18,7}{74,6} = 0,25 \text{ кмоль}$$

где 18,7 – это содержание KCl на 100 кг воды, кг;
74,6 – молекулярный вес KCl, кг/кмоль.

$$\nu_{\text{NH}_4\text{Cl}} = \frac{68,2}{53,5} = 1,27 \text{ кмоль}$$

где 68,2 – это содержание NH₄Cl на 100 кг воды, кг;
53,5 – молекулярный вес NH₄Cl, кг/кмоль.

$$\nu_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{100}{18} = 5,55 \text{ кмоль}$$

Тогда в 1000 кмоль H₂O содержится

$$\begin{aligned} 0,25 \text{ кмоль KCl} - 5,55 \text{ кмоль H}_2\text{O} \\ \nu'_{\text{KCl}} - 1000 \text{ кмоль H}_2\text{O} \end{aligned}$$

Тогда

$$\nu'_{\text{KCl}} = \frac{0,25 \times 1000}{5,55} = 45 \text{ кмоль}$$

Аналогично находим для NH₄Cl

$$\nu'_{\text{NH}_4\text{Cl}} = \frac{1,27 \times 1000}{5,55} = 299 \text{ кмоль}$$

Тот же результат получим, делая расчет по формуле (18)

$$\nu'_{\text{KCl}} = \frac{10 \times 18 \times 1000}{74,6(100 - 46,5)} = 45 \text{ кмоль}$$

где 10 – концентрация KCl, % (из условия);
74,6 – молекулярный вес KCl;
18 – молекулярный вес воды;
46,5 – сумма солей, содержащихся в растворе, %.

$$v'_{\text{NH}_4\text{Cl}} = \frac{36,5 \times 18 \times 1000}{53,5(100 - 46,5)} = 229 \text{ кмоль}$$

где 36,5 – концентрация NH_4Cl , % (из условия);
53,5 – молекулярный вес NH_4Cl .

4.1.3 Состав и характеристика твердых материалов

Состав твердых веществ и их смесей можно определять в тех же единицах концентраций, какие применяют для растворов. Однако в этом случае практически неудобны объемно-массовые, мольно-объемные единицы; поэтому их почти, никогда не используют.

Обычно состав твердых веществ и их смесей обычно выражают в следующих единицах концентраций:

- в массовых отношениях (масс/масс) или массовых процентах;
- мольно-массовых (число моль на единицу массы);
- мольных;
- атомных;
- эквивалентных.

Наиболее часто для твердых материалов приходится их молекулярный состав, т. е. записанный в виде тех или иных соединений, пересчитывать в массы (проценты) этих соединений и обратно, а также пересчитывать их состав на безводный.

Пересчет состава влажного материала на сухое вещество и обратно производят следующим образом.

Обозначим через:

P_w и P'_w – процентное содержание отдельных составных частей влажного материала соответственно для состава приведенного и не приведенного к 100%;

w – процентное содержание влаги в данном материале;

$\Sigma P'_w$ – общую сумму составных частей во влажном материале в процентах по анализу;

$P_{\text{сух}}$ – искомую величину процентного содержания отдельных составных частей сухого материала.

Основные формулы для расчета

$$P_{\text{сух}} = \frac{100 \times P'_w}{100 - w} \quad (19)$$

$$P_{\text{сух}} = \frac{100^2 \times P'_w}{(100 - w) \Sigma P'_w} \quad (20)$$

$$P_w = \frac{P_{\text{сух}}}{100 - w} \times 100 \quad (21)$$

Пример 4

Определить содержание воды и сульфата кальция в гипсе (двухводном сульфате кальция).

Решение

Молекулярную массу ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), равную 172, принимаем за 100%. Тогда, водный гипс содержит воды, из пропорции

$$\begin{array}{l} 172 - 100 \% \\ 2 \times 18 - W(\text{H}_2\text{O}) \end{array}$$

$$W(\text{H}_2\text{O}) = \frac{2 \times 18 \times 100}{172} = 20,93 \%$$

где 18 – молекулярный вес воды;

2 – коэффициент, учитывающий количество молекул воды в гипсе.

Аналогично находим содержание сульфата кальция

$$\begin{array}{l} 172 - 100\% \\ 136 - W(\text{CaSO}_4) \end{array}$$

$$W(\text{CaSO}_4) = \frac{136 \times 100}{172} = 79,07 \%$$

где 136 – молекулярный вес сульфата кальция.

Пример 5

В состав алюмината натрия NaAlO_2 входит по 1 кмоль Na_2O и Al_2O_3 . Определить массовый процент Na_2O и Al_2O_3 в алюминате натрия.

Решение

Молекулярные массы составных частей алюмината натрия: Na_2O – 62; Al_2O_3 – 102.

Тогда содержание их в % находим из пропорций

$$\begin{array}{l} \text{Mr}(\text{Na}_2\text{O}) + \text{Mr}(\text{Al}_2\text{O}_3) - 100 \% \\ \text{Mr}(\text{Na}_2\text{O}) - W(\text{Na}_2\text{O})\% \end{array}$$

Тогда

$$W(\text{Na}_2\text{O}) = \frac{\text{Mr}(\text{Na}_2\text{O})}{\text{Mr}(\text{Na}_2\text{O}) + \text{Mr}(\text{Al}_2\text{O}_3)} \times 100\% = \frac{62}{(62 + 102)} \times 100 = 37,8 \%$$

Аналогично находим содержание оксида алюминия

$$\frac{Mr(\text{Na}_2\text{O}) + Mr(\text{Al}_2\text{O}_3) - 100 \%}{Mr(\text{Al}_2\text{O}_3) - W(\text{Al}_2\text{O}_3) \%}$$

$$W(\text{Al}_2\text{O}_3) = \frac{Mr(\text{Al}_2\text{O}_3)}{Mr(\text{NaO}) + Mr(\text{Al}_2\text{O}_3)} \times 100\% = \frac{102}{(62 + 102)} \times 100 = 62,2 \%$$

Пример 6

Апатито-нефелиновая руда, согласно анализу, содержит 20,6 % P_2O_5 и 8 % Al_2O_3 . Вычислить содержание в руде апатита и нефелина, если принять химическую формулу первого $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$, второго $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$, а вся P_2O_5 в руде связана в виде апатита, а Al_2O_3 – в виде нефелина.

Решение

Молекулярные массы составляют:

- для апатита $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$ - 1008,0;
- для нефелина $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ - 498,3;
- Al_2O_3 - 101,9;
- P_2O_5 - 142,1.

Найдем содержание компонентов в 100 кг руды из пропорций

$$\begin{aligned} 1008 &- x \% \\ 3 \cdot 142,1 &- 20,6 \% \end{aligned}$$

$$W(\text{apatita}) = x = \frac{1008 \times 20,6}{142,1 \times 3} = 48,7 \text{ (48,7 \%)}$$

$$\begin{aligned} 498,3 &- y \% \\ 101,9 &- 8 \% \end{aligned}$$

$$W(\text{нефелина}) = y = \frac{498,3 \times 8}{101,9} = 39,1 \text{ (39,1 \%)}$$

Содержание в 100 кг руды других составных частей находим по разности

$$W(\text{прочих}) = 100 - 48,7 - 39,1 = 12,2 \text{ кг}$$

Пример 7

Состав влажного магнезита: 0,08 % SiO_2 ; 0,01 % Fe_2O_3 ; 40,16 % MgO ; 0,36 % CaO ; 6,24 % H_2O и потери при прокаливании (п.п.п.) -53,18 % ($\Sigma=100,03$ %). Пересчитать указанный состав на безводный.

Решение

Воспользуемся формулой (20)

$$\text{SiO}_2 \quad P_{\text{сух}} = \frac{100^2 \times 0,08}{(100 - 6,24) \times 100,03} = 0,09 \%$$

$$\text{CaO} \quad P_{\text{сух}} = \frac{100^2 \times 0,36}{(100 - 6,24) \times 100,03} = 0,38 \%$$

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 \quad P_{\text{сух}} = \frac{100^2 \times 0,01}{(100 - 6,24) \times 100,03} = 0,01 \%$$

$$\text{MgO} \quad P_{\text{сух}} = \frac{100^2 \times 40,16}{(100 - 6,24) \times 100,03} = 42,82 \%$$

$$\text{п.п.п.} \quad P_{\text{сух}} = \frac{100^2 \times 53,18}{(100 - 6,24) \times 100,03} = 56,70 \%$$

$$\hline \Sigma = 100 \%$$

4.1.4 Разбавление и смешение растворов и других веществ.

Количественные соотношения, устанавливающие при разбавлении растворов газов или твердых материалов различных концентраций можно найти на основании материального баланса. Для случая смешения двух растворов одного вещества этот баланс представляется в виде следующего уравнения

$$GC = G_1C_1 + G_2C_2 \quad (22)$$

где G – количество смешанного раствора с концентрацией C ;

G_1 и G_2 – количество смешиваемых растворов с концентрациями C_1 и C_2 .

Из уравнения материального баланса определяется любая из искомым величин, если заданы остальные. Например,

$$G = G_1 + G_2$$

$$C = \frac{G_1C_1 + G_2C_2}{G_1 + G_2} \quad (22)$$

$$\frac{G_1}{G_2} = \frac{C_1 - C_2}{C_1 - C_2}$$

Количества G_1 растворимого вещества (при $C_1 = 100\%$) и растворителя G_2 (при $C_2 = 0$), необходимые для получения раствора концентрации C (в %)

$$G_1 = \frac{G \cdot C}{100} \quad (23)$$

$$G_2 = G \left[\left(100 - \frac{C}{100} \right) \right] \quad (24)$$

Расчеты при разбавлении и смешении двух растворов или других веществ удобно производить с помощью, так называемого правила креста.

Расчеты при составлении смесей из двух твердых веществ, например при смешении удобрений, ничем не отличаются от расчетов смешения газов и жидкостей.

Пример 8

Какой крепости получается кислота, если смешивают 2350 кг 90 % и 1150 кг 75 % серной кислоты?

Решение

По формуле (22) находим

$$C = \frac{G_1 C_1 + G_2 C_2}{G_1 + G_2} = \frac{90 \times 2350 + 75 \times 1150}{2350 + 1150} = 85\%$$

Пример 9

Сколько хлористого калия (92 % KCl) и сильвинита (22 % KCl) необходимо смешать для получения калийной удобрительной соли, содержащей 30 % K_2O ?

Решение

Пересчитаем предварительно концентрацию калия в удобрительной смеси, равную 30 % K_2O , на процентное содержание KCl.

Из пропорции

$$\begin{aligned} \text{Mr}(K_2O) &= 30\% \\ 2 \text{Mr}(KCl) &= X\% \end{aligned}$$

Коэффициент 2 учитывает, что калия в оксиде калия содержится 2 молекулы.

Тогда

$$X = \frac{30 \times 2Mr(KCl)}{Mr(K_2O)} = \frac{30 \times 149,2}{94,2} = 47,5 \%$$

Применяя правило креста, получим

$$\begin{array}{rcl}
 C_1 = 92 & (C - C_2) = 47,5 - 22 = 25,5 & \\
 & \swarrow \quad \searrow & \\
 & C = 47,5 & \\
 & \swarrow \quad \searrow & \\
 C_2 = 22 & (C_1 - C) = 92 - 47,5 = 44,5 &
 \end{array}$$

Таким образом для приготовления требуемой смеси необходимо взять 25,5 масс. ч. 92 % хлористого калия и 44,5 масс.ч. сильвинита.

Пример 10

В каком массовом соотношении с правилом креста следует смешать 40 % и 25 % растворы NH_4NO_3 , чтобы получить 30 % раствор?

Решение

В соответствии с правилом креста получаем

$$\begin{array}{rcl}
 C_1 = 40 & (C - C_2) = 30 - 25 = 5 & \\
 & \swarrow \quad \searrow & \\
 & C = 30 & \\
 & \swarrow \quad \searrow & \\
 C_2 = 25 & (C_1 - C) = 40 - 30 = 10 &
 \end{array}$$

Таким образом искомое соотношение составляет 5 : 10 (или 1 : 2).