

## 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) дм<sup>3</sup>. 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 м<sup>3</sup> пара молекулярной массы  $M$  при температуре  $T$  и давлении  $\rho_{\text{нас}}$  равна, в г/м<sup>3</sup>

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

Зная массовое содержание насыщенного пара в 1 м<sup>3</sup> 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 м<sup>3</sup> 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 м<sup>3</sup> 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 CO<sub>2</sub>; 30 O<sub>2</sub> и 50 N<sub>2</sub>. Молекулярные массы CO<sub>2</sub> – 44; O<sub>2</sub> – 32 и N<sub>2</sub> – 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 м<sup>3</sup> 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 м<sup>3</sup> раствора с концентрацией  $A$  % (масс.) вещества содержится килограммов этого вещества ( $\rho$  – плотность, кг/м<sup>3</sup>)

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

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 NH<sub>4</sub>Cl и 53,5 H<sub>2</sub>O. Плотность раствора 1250 кг/м<sup>3</sup>. Выразить состав раствора:

- в массовых отношениях, т. е. в кг/100 кг H<sub>2</sub>O;
- в массово-объемной концентрации, т.е. в кг/1 м<sup>3</sup> раствора;
- в мольных отношениях, т.е. кмоль/1000 кмоль H<sub>2</sub>O.

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 NH<sub>4</sub>Cl в 100 кг H<sub>2</sub>O

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

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

б) Массово-объемную концентрацию найдем по формуле (17).  
Масса 1 м<sup>3</sup> раствора 1250 кг (из условия)  
концентрации KCl и NH<sub>4</sub>Cl в 1 м<sup>3</sup> 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; NH<sub>4</sub>Cl – 53,5; H<sub>2</sub>O – 18.

В расчете (а) было найдено, что в 100 кг H<sub>2</sub>O содержит 18,7 кг KCl и 68,2 кг NH<sub>4</sub>Cl.

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 NH<sub>4</sub>Cl на 100 кг воды, кг;  
53,5 – молекулярный вес NH<sub>4</sub>Cl, кг/кмоль.

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

Тогда в 1000 кмоль H<sub>2</sub>O 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 NH<sub>4</sub>Cl

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

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  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , % (из условия);

53,5 – молекулярный вес  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

#### 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  $\text{NaAlO}_2$  входит по 1 кмоль  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Определить массовый процент  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в алюминате натрия.

Решение

Молекулярные массы составных частей алюмината натрия:  $\text{Na}_2\text{O}$  – 62;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 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 %  $\text{P}_2\text{O}_5$  и 8 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . 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  $\text{P}_2\text{O}_5$  в руде связана в виде апатита, а  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 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;
- $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 101,9;
- $\text{P}_2\text{O}_5$  - 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 %  $\text{SiO}_2$ ; 0,01 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; 40,16 %  $\text{MgO}$ ; 0,36 %  $\text{CaO}$ ; 6,24 %  $\text{H}_2\text{O}$  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).