

А.А. Сутягин, В.В. Меньшиков

**МАТЕРИАЛЬНЫЙ БАЛАНС
ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ:
ОСНОВЫ РАСЧЕТОВ**

**МИНИСТЕРСТВО ПРОСВЕЩЕНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
**«ЮЖНО-УРАЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ГУМАНИТАРНО-ПЕДАГОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

А.А. Сутягин, В.В. Меньшиков

**МАТЕРИАЛЬНЫЙ БАЛАНС
ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ:
ОСНОВЫ РАСЧЕТОВ**

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

Челябинск
2023

УДК 543(021)

ББК 24.4-4я73

С 90

Сутягин, А.А. Материальный баланс химических процессов: основы расчетов / А.А. Сутягин, В.В. Меньшиков; Министерство просвещения Российской Федерации; Южно-Уральский государственный гуманитарно-педагогический университет. – Челябинск: Изд-во ЮУрГГПУ, 2023. – 106 с. – ISBN 978-5-907790-48-3. – Текст: непосредственный.

В пособии излагаются различные подходы к составлению уравнений химических реакций на основе знаний о сущности химических процессов в сочетании с использованием математического аппарата; описана история развития форм представления химической информации, методы расстановки коэффициентов в уравнениях химических реакций; продемонстрированы возможности использования материального баланса для решения расчетных химических задач, в том числе с использованием технико-экономических показателей химического производства. Теоретический материал сопровождается примерами, заданиями для самостоятельного выполнения.

Пособие предназначено для методического обеспечения занятий по любым дисциплинам химической подготовки, связанным с выполнением математических расчетов на основе уравнений химических реакций и законов стехиометрии, с целью развития математического аппарата студентов для решения химических задач разного уровня сложности; для организации аудиторной и внеаудиторной работы студентов педагогических вузов, обучающихся по профилю подготовки бакалавров «Биология. Химия», а также по профилю подготовки магистратуры «Естественно-географическое образование».

Пособие может быть использовано учителями школ и преподавателями учреждений дополнительного образования как источник дополнительного материала при организации уроков, внеурочной исследовательской деятельности и дополнительных занятий, направленных на повышение качества результатов обучающихся при выполнении заданий ЕГЭ.

Рецензенты: Сыромолотов А.В., канд. хим. наук, доцент ЧелГУ

Лисун Н.М., канд. пед. наук, доцент

ISBN 978-5-907790-48-3

© Сутягин А.А., Меньшиков В.В., 2023

© Издательство Южно-Уральского государственного гуманитарно-педагогического университета, 2023

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
Часть 1. МЕТОДЫ РАССТАНОВКИ КОЭФФИЦИЕНТОВ ПРИ СОСТАВЛЕНИИ УРАВНЕНИЙ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ: ПРОШЛОЕ И НАСТОЯЩЕЕ	6
1.1. Исторические аспекты составления уравнений химических реакций	6
1.2. Подходы к расстановке коэффициентов в уравнениях химических реакций	20
Задания к части 1	53
Часть 2. МАТЕРИАЛЬНЫЙ БАЛАНС ХИМИКО- ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ: ПОДХОДЫ К РЕШЕНИЮ ЗАДАЧ	55
2.1. Техничко-экономические показатели химического производства – основа материального баланса	55
2.2. Расчет материального баланса химического процесса	71
2.3. Использование материального баланса при решении расчетных химических задач	81
Задания к части 2	96
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	99
РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА	101
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	103

ВВЕДЕНИЕ

Законы сохранения массы и энергии выступают основой выполнения математических расчетов при реализации химических процессов как в лабораторной практике, так и в масштабных производственных процессах. При этом любой, даже самый простой, химический процесс состоит из совокупности стадий, каждая из которых определяется своими условиями и эффективностью протекания, характеризующимися набором технико-экономических показателей. Учет этих показателей является обязательным условием качественной организации химического процесса как при организации исследовательской деятельности, так и на уроке химии.

В основе количественных расчетов затрат вещества и получения готовых продуктов в химическом процессе лежат законы стехиометрии, отображаемые в форме уравнения химической реакции. Стехиометрические коэффициенты в уравнениях демонстрируют количественные соотношения компонентов, а в основе их расстановки лежит балансировка, основанная на законах сохранения массы и энергии (заряда). В связи с этим умение составлять уравнения химических реакций, как в простых, так и в сложных многокомпонентных уравнениях, является важнейшим базовым умением любого химика.

Материальный баланс химического процесса является обобщенным выражением закона сохранения массы вещества, позволяющим при планировании учесть затраты всех компонентов системы, образование не только целевого продукта, но и побочных веществ, возможности протекания дополнительных процессов, потери вещества при проведении различных технологических операций. Расчет материального

баланса позволяет не только определить затраты компонентов и ожидаемый количественный результат получения продукта, но и спланировать необходимые операции и их последовательность для выделения и очистки веществ, грамотно подобрать необходимое оборудование, разработать технологическую схему синтеза.

Таким образом, составление уравнений химических реакций, как отображение закона сохранения массы вещества, основано на балансировке количеств реагирующих веществ и продуктов реакции, а полученные уравнения используются для математических расчетов материального баланса химических процессов на основе законов стехиометрии.

Учебное пособие позволяет студентам расширить свои представления о способах составления химических реакций, об использовании приемов расчета материального баланса для решения различных химических задач, в том числе предназначенных для подготовки школьников к выполнению заданий ЕГЭ, и одновременно с этим обеспечить развитие математического аппарата и логического мышления, необходимых для более качественного понимания сущности изучаемых химических процессов.

ЧАСТЬ 1. МЕТОДЫ РАССТАНОВКИ КОЭФФИЦИЕНТОВ ПРИ СОСТАВЛЕНИИ УРАВНЕНИЙ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ: ПРОШЛОЕ И НАСТОЯЩЕЕ

1.1. Исторические аспекты составления уравнений химических реакций

Химические процессы человечество освоило задолго до возникновения химии как науки. Процессы горения, получения силикатных материалов (кирпич, стекло, керамика), металлов, химического преобразования пищевых продуктов были открыты и преобразованы в доисторическом периоде, когда древний человек еще не имел представлений о химических элементах и сущности протекающих химических процессов. Накопление информации о возможностях преобразования и практической значимости природных материалов потребовали не только глубокого изучения их сущности, но и разработки особых методов передачи информации о строении и свойствах веществ, а также их преобразованиях в процессе химических превращений. Результатом этого процесса стало возникновение химического языка, основанного на использовании символов химических элементов для их объединения в формулы химических соединений и записи уравнений химических реакций, отражающих переход одних химических соединений в другие.

Первые появления химической символики для описания протекающих процессов характерны для алхимического периода развития химии. Алхимики связывали химические элементы с различными стихиями и планетами, обозначая их соответствующими друг другу символами (рис. 1).



Рисунок 1 – Алхимические символы металлов

Отнесение символов химических элементов к определенным планетам неслучайно, связано с геологическими, астрономическими, мифологическими представлениями. Например, по представлениям древних греков богиня Венера вышла из морской пены на побережье Кипра, где расположены крупные месторождения медной руды. Марс – бог войны, ассоциирующийся с мечом и доспехами, изготовленными из железа.

Аналогично алхимики обозначали символами и известные им вещества и материалы (рис. 2).



Рисунок 2 – Примеры алхимических символов материалов и веществ

Символикой выражались изменения веществ и приемы, приводящие к данным изменениям (рис. 3).

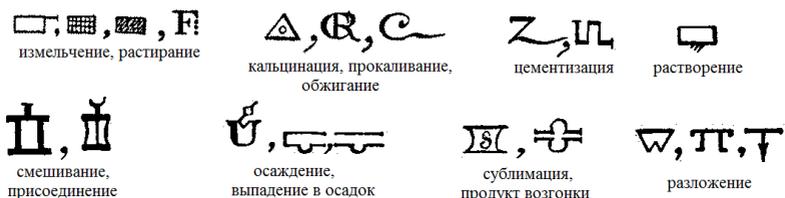


Рисунок 3 – Примеры алхимических символов протекающих процессов

Всего использовалось более тысячи алхимических знаков, которые записывались от руки, что привело к разным вариантам написания, при этом один и тот же элемент мог обозначаться по-разному, либо одинаковыми или похожими символами обозначались абсолютно разные вещества. Это создавало серьезные неудобства и путаницу. Соответственно серьезные затруднения возникают при интерпретации и расшифровке алхимических текстов, описывающих превращения химических соединений при определенных воздействиях (рис. 4).

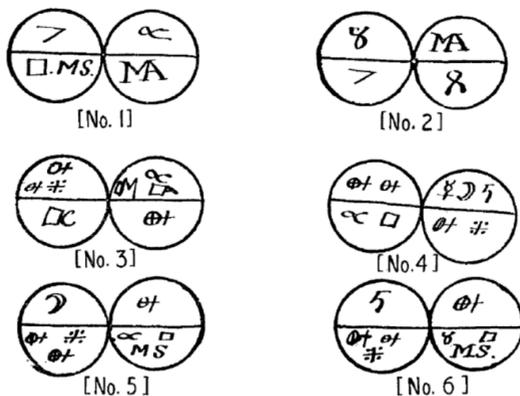


Рисунок 4 – Пример алхимической записи химических превращений [7]

Приведем пример одной из задач, используемых при организации химической олимпиады, основанной на расшифровке алхимических текстов.

Ниже приведен алхимический текст XVIII века Джона Пордеджа «Истинное понимание сущности вещей».

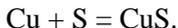
1. Жили два брата и сестра. 2. Сестра была очень красивой и, чтобы не стать жертвой соблазвившихся, удалилась, надев черные одежды, дабы скрыть свою красоту. 3. Один из братьев стал королем. 4. Второго брата он взял себе на службу скороходом. 5. Однажды, переправляя депешу, скороход встретил девушку в черном. Почувствовав к ней влечение, он решил на ней жениться. 6. Он привел ее к королю, и тот дал согласие на брак. 7. По совершении свадебного обряда, скороход и девушка вошли в комнату для молодых. 8. Раздевшись, уже на брачном ложе, они обнаружили свое родство. 9. Огорчившись, они горько плакали. 10. Однако влечение было столь велико, что они соединились воедино. 11. Наутро пришло это двуединое тело к королю. Увидев его, король сказал: «Ты мне нравишься. Отринь свои мужские части и будь мне женой». 12. Так они и поступили, образовав уже триединое тело. Мор охватил всю страну. 13. Тогда жители той страны взяли это триединое тело, поместили его в башню из железа и раздули под ней большой огонь. 14. Распалось тело на мужское и женское естества, и в стране наступили согласие и мир».

Расшифруйте приведенный текст на языке химии.

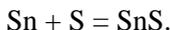
Расшифровка данной задачи требует интерпретации на основе переноса действий людей на химические процессы – характерная черта алхимических исследований.

1. Двое юношей и девушек – это металлы. Девушка – это медь (Венера, она же Диана, Юнона).

2. Облачение в черные одежды – реакция меди с серой, сопровождаемая образованием сульфида меди черного цвета:



3. Брат, ставший королем, – олово (Юпитер, «королек»), принявший, как и подобает королю, золотоподобный цвет при реакции с серой:



4. Скороход – это ртуть («живое серебро» (*argentum vivum*)), или «серебряная вода» (*hydrargyrum*).

5. Скороход и девушка – ртуть и сульфид меди – влекутся друг к другу. Но медь прочно связана с серой.

6. Король соглашается на брак, так как сульфид олова выступает в качестве активатора реакции ртути с сульфидом меди.

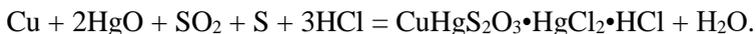
7. Реакция между ртутью и сульфидом меди должна протекать в герметических сосудах для предотвращения потерь вещества.

8. «Раздевание» – освобождение меди от ртути. Но ртуть и медь – металлы, относящиеся к одной аналитической группе, проявляющие близкие свойства. При этом процесс взаимодействия протекает в присутствии кислорода, с которым взаимодействует ртуть:

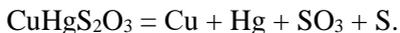


9. Они «плачут». Для связывания образующуюся систему обрабатывают соляной кислотой.

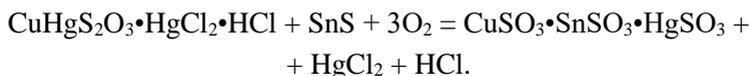
10. «Соитие» с образованием «двуединого тела» – реакция в системе:



11. «Отринь мужское!» – освобождение металлов от серы и сернистых соединений (сера – «мужское начало» у алхимиков):

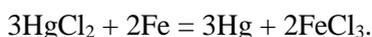


12. Образование «триединого тела» – взаимодействие ртути-медного соединения с сульфидом олова с образованием комплексного соединения:



Хлорид ртути (II) – сулема, является сильным ядом, то есть причиной мора.

13. Сильное нагревание в присутствии железа разлагает сулему:



14. В результате ртути восстанавливается из сулемы, и мор прекращается.

Запутанность и неудобство алхимической символики потребовали создания новых подходов к унификации обозначений химических элементов и их соединений. Так, в 1787 г. Жан Ассенфрац и Пьер Аде предложили обозначать простые вещества простыми символами, а сложные вещества – их сочетанием (рис. 5).

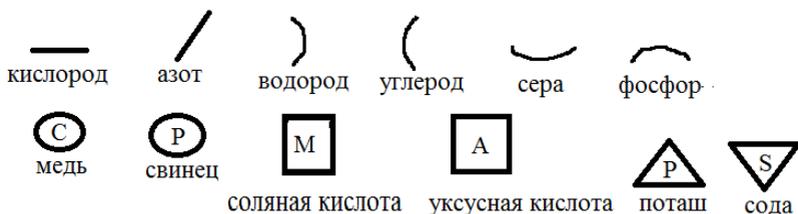


Рисунок 5 – Примеры обозначений химических элементов и их соединений по Ж. Ассенфранцу и П. Аде

Данный подход, изначально принятый учеными, позднее был отвергнут, как неудобный для записей и печатанья. В 1803 г. свой вариант изображения химических элементов предложил основоположник современной атомистики Джон Дальтон.

Он предложил изображать символы элементов буквами или другими значками, помещенными внутри круга (рис. 6).

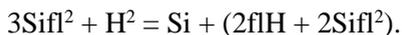


Рисунок 6 – Примеры обозначений химических элементов и их соединений по Дж. Дальтону

Подход Дальтона практически мало чем отличался от предыдущего, в связи с чем он также был быстро вытеснен из практики, и в 1814 г. Йёнс Якоб Берцелиус предложил использовать для обозначения первые буквы латинских названий элементов. При совпадении первых букв для обозначения можно использовать две буквы. Эта система закрепилась и дошла до наших дней. Отличием формы записи соединений элементов по Берцелиусу от современной является обозначение числа атомов в молекуле в виде показателя степени (например, SO^2). Современная же форма записи числа атомов в виде индексов была предложена в 1835 г. Юстусом Либихом.

Но для представления химического процесса важны не сами формулы химических соединений, а взаимосвязь между начальными и конечными компонентами превращений, которая выражается записью уравнений химических реакций. Стоит отметить, что Й.Я. Берцелиус никогда не использовал в своей практике химические уравнения. Он считал, что уже сама формула вещества отражает реакцию его образования.

В дальнейшем записи химических уравнений ввел в практику в 1826 г. Жан Батист Дюма, описав процесс взаимодействия водорода с фторидом кремния:



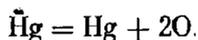
Таким образом, при составлении уравнений Ж.Б. Дюма использовал символику Й.Я. Берцелиуса (fl – в современном написании F).

Позднее (в 1830 г.) Ж.Б. Дюма использовал другую форму записи уравнений реакции, изображенную на рис. 10.

	Употребляемые атомы	
1 атом железа		
3 атома сернистой кислоты	}	3 атома серы 6 атомов кислорода
	Получающиеся атомы	
1 атом сульфида	}	1 атом железа 1 атом серы
2 атома серной кислоты	}	2 атома серы 6 атомов кислорода

Рисунок 10 – Форма записи уравнения реакций по Ж.Б. Дюма

Совмещение различных символьных систем наблюдается в подходах записи уравнений реакций Готтфрида Озанна (1827 г). Например, получение кислорода из оксида ртути он описывал как:



Луи Тенар в 1827 г. предпочитал использовать для описания химических процессов не атомистические формулы, а пропорциональные числа (рис. 11).

Пропорция реагентов	
1 хлористого фосфора	$\left\{ \begin{array}{l} 1^{1/2} \text{ хлора} \dots 660,0 \\ 1 \text{ фосфора} \dots 196,1 \end{array} \right.$
$1^{1/2}$ воды	$\left\{ \begin{array}{l} 1^{1/2} \text{ кислорода} \dots 150,0 \\ 1^{1/2} \text{ водорода} \dots 18,6 \end{array} \right.$
	1024,7

Пропорция продуктов	
$1^{1/2}$ соляной кислоты	$\left\{ \begin{array}{l} 1^{1/2} \text{ хлора} \dots 660,0 \\ 1^{1/2} \text{ водорода} \dots 18,6 \end{array} \right.$
1 фосфористой кислоты	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \text{ фосфора} \dots 196,1 \\ 1^{1/2} \text{ кислорода} \dots 150,0 \end{array} \right.$
В атомах	1024,7

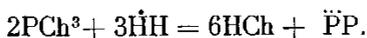


Рисунок 11 – Форма записи уравнения реакций в виде пропорциональных чисел Л. Тенара [6]

В 1831 г. в России выходит учебник Германа Гесса «Основы чистой химии», в основу которого легли атомистические химические уравнения, пример которых приведен на рис. 12.



Рисунок 12 – Пример атомистического уравнения Г. Гесса [6]

Достижением Г. Гесса стала демонстрация возможности использования атомистических уравнений для демонстрации превращений как органических, так и неорганических соединений.

Постепенные трансформации форм записей уравнений химических реакций привели к современной форме, в которой в левой части уравнения записывают формулы веществ, вступивших в реакцию, соединяя их знаком «плюс»; в правой

части уравнения записывают формулы образовавшихся веществ, также соединенных знаком «плюс». Между левой (исходные вещества) и правой (продукты реакции) частями уравнения ставят различные знаки, в зависимости от передаваемой информации:

– « \Rightarrow » – используется при демонстрации стехиометрических отношений;

– « \rightarrow » – обозначение прямой реакции. Данный символ также может быть использован при записи схемы химической реакции, обозначающей лишь исходные вещества и продукты реакции без демонстрации стехиометрических отношений. Кроме того, этот символ традиционно применяется в записях уравнений химических реакций с участием органических соединений;

– « \rightleftharpoons » – обозначение обратимости химической реакции;

– « \rightleftharpoons » – обозначение химического равновесия;

– « \longleftrightarrow » – резонансные переходы структуры молекулы.

Заключительным этапом составления уравнения химической реакции является расстановка коэффициентов – чисел, выставляемых перед формулами веществ так, чтобы число атомов одинаковых элементов в левой и правой частях уравнения было равным.

В основе количественных соотношений при составлении уравнений химических реакций (расстановки коэффициентов) лежат законы стехиометрии. У истоков их открытия стоят работы Иеремия Рихтера – основателя учения о стехиометрии. Эта область химии, тесно сопряженная с математическими вычислениями, включает в себя нахождение химических формул соединений, составление уравнений химических реакций и математические расчеты, используемые в прикладных разделах химии. В 1792 г. И. Рихтер в книге «Начала стехио-

метрии, или способ измерения химических элементов» показал, что при образовании соединений элементы вступают во взаимодействие в строго определенных соотношениях, которые впоследствии получили название «эквивалент». Опираясь на них, Рихтер впервые ввел в практику количественные уравнения реакций – уравнения с использованием коэффициентов.

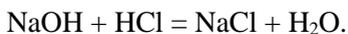
В основе стехиометрии лежат закон сохранения массы, закон эквивалентов, закон Авогадро, закон Гей-Люссака, закон постоянства состава и закон кратных отношений. Их открытие дало начало химии как точной науке, а правила стехиометрии лежат в основе всех расчетов, связанных с химическими уравнениями реакций, и применяются для количественных расчетов во всех областях химии и химической технологии. Каждая формула, входящая в состав уравнения, должна точно воспроизводить состав веществ (формула выражает закон постоянства состава), а само уравнение отражает закон сохранения массы и энергии.

Химическое уравнение может также содержать дополнительную информацию о физическом состоянии вещества, обозначаемую символами:

- «↑» – вещество в газообразном состоянии;
- «↓» – вещество, выпадающее в осадок.

Агрегатные состояния веществ могут указываться введением сокращений, например: $\text{H}_2\text{O}_{(г)}$ – паровая вода; $\text{H}_2\text{O}_{(ж)}$ – жидкая вода; $\text{H}_2\text{O}_{(тв)}$ – лед.

При необходимости демонстрации процессов диссоциации веществ записывают уравнения реакций в ионном виде. Например, процесс взаимодействия в водной среде гидроксида натрия с соляной кислотой описывается молекулярным уравнением:



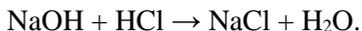
С учетом того, что в водном растворе молекулы электролитов диссоциируют с образованием ионов, данное уравнение записывается в виде полного ионного уравнения:



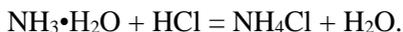
При применении математических подходов к решению уравнений (при переносе правой части уравнения в левую с изменением знака) происходит сокращение одинаковых компонентов (в данном случае – формул катионов натрия и хлорид-анионов), в результате чего образуется форма сокращенного ионного уравнения:



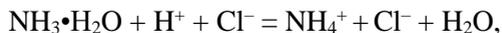
Последняя форма записи имеет методологический смысл, так как она демонстрирует сущность механизма протекающего химического процесса: в реакции нейтрализации принимают участие протоны и гидроксид-анионы, связывание которых друг с другом приводит к образованию слабого электролита – воды. Таким образом, процесс нейтрализации будет протекать при взаимодействии любого источника протонов (кислоты) с любым источником гидроксид-анионов (основанием). При этом, с учетом того, что равновесие процесса полностью смещено в сторону прямой реакции, для записи может быть использована форма:



Рассмотрим вариант реакции нейтрализации, протекающей между гидратом аммиака (слабый электролит) и соляной кислотой (сильный электролит), описываемой молекулярным уравнением:



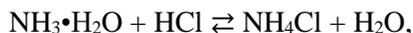
С учетом процессов электролитической диссоциации молекул полное ионное уравнение будет иметь вид:



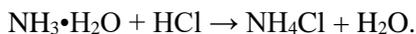
а сокращенное ионное уравнение:



Поскольку в обеих частях уравнения присутствуют слабые электролиты, данная реакция будет обратима (прямой процесс – нейтрализация, обратный процесс – гидролиз соли), тогда форма записи может иметь вид:

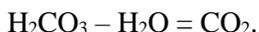


но некорректно использовать следующую форму записи:

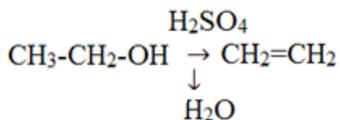


При необходимости в запись уравнения химической реакции вносится информация, конкретизирующая условия ее протекания: значение температуры среды и давления, сведения о наличии (природе) катализатора и т.д. Данная информация указывается над знаком, объединяющим исходную часть уравнения с продуктами реакции.

Применимы, но получили меньшее распространение записи уравнений реакций, в которых ряд продуктов записывается в исходной части со знаком «минус», например:

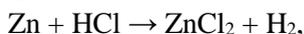


Такая запись обычно используется для описания реакций разложения для демонстрации того фрагмента исходной молекулы, отщепление которого обеспечивает протекание химического процесса. Наибольшее распространение подобные формы записи приобрели в реакциях с участием органических соединений, где молекулы, формирующиеся из отщепляемых фрагментов, располагаются со знаком «минус» под стрелкой, объединяющей исходную часть с продуктами, или сопровождаемая стрелкой, демонстрирующей уход вещества:

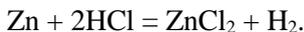


1.2. Подходы к расстановке коэффициентов в уравнениях химических реакций

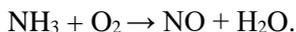
Начинающий химик, впервые сталкивающийся с необходимостью балансировки (расстановки коэффициентов) при составлении уравнений химических реакций, выполняет эту операцию путем простого подбора целых чисел. Метод подбора коэффициентов вполне доступен при работе с несложными уравнениями. Например, при описании взаимодействия цинка с соляной кислотой, отражаемого схемой:



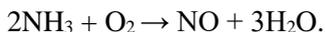
исходя из закона сохранения, согласно которому число атомов исходных компонентов должно быть равно числу аналогичных атомов в продуктах реакции, очевидно, что перед формулой хлороводорода необходимо поставить коэффициент 2, и уравнение реакции будет иметь вид:



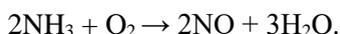
Метод перебора чисел (метод проб и ошибок) может быть использован и для балансировки более сложных уравнений реакций, например, для взаимодействия аммиака с кислородом, описываемого схемой:



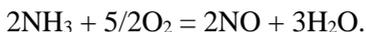
На первом этапе найдем в данной схеме атомы элементов, количественно различающиеся в левой и правой части. В данном случае это атомы водорода, проводя балансировку по которым получаем схему:



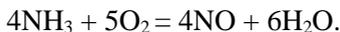
Дальнейшую балансировку рационально провести по атомам азота, так как в обеих частях схемы атомы этого элемента включены в состав только одного соединения:



Балансировка по атомам кислорода на следующем этапе приводит к уравнению:



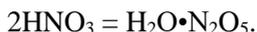
Данная форма является приемлемой и отражает закон сохранения, но это уравнение не подчиняется, например, закону объемных отношений, согласно которому объемы газов, вступающих в химические реакции, и объемы газов, образующихся в результате реакции, относятся между собой как небольшие целые числа. Тогда приведем все коэффициенты уравнения к целым числам, умножив каждый из коэффициентов на 2, и получим итоговое уравнение:



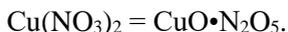
Метод перебора чисел часто оказывается неудобным при необходимости составления более сложных уравнений реакций. Например, необходимо составить уравнение реакции взаимодействия меди с разбавленной азотной кислотой, описываемого схемой:



В основе одного из способов расстановки коэффициентов лежит представление о процессах окисления и восстановления как составляющих окислительно-восстановительной реакции. Так, в первоначальных представлениях об окислительно-восстановительном процессе под ними подразумевается перенос атомарного кислорода: окисление – процесс обогащения кислородом, а восстановление – обеднение этим элементом. Тогда можно представить окислитель – источник кислорода, в данном случае это азотная кислота, как оксид:



Аналогично в виде оксида представим продукт окисления – нитрат меди (II):

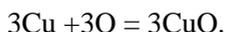


Тогда процесс передачи и приема кислорода, с учетом только тех компонентов, которые непосредственно принимают участие в процессе приема и отдачи кислорода, может быть представлен в виде двух полуреакций:

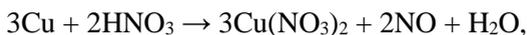
1) восстановление (отдача кислорода): $N_2O_5 = 2NO + 3O$;

2) окисление (прием кислорода): $Cu + O = CuO$.

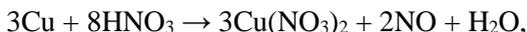
С учетом того, что число отданных атомов кислорода должно быть равно числу принятых атомов кислорода (баланс кислорода), вторая полуреакция принимает вид:



Подстановка полученных коэффициентов в исходную схему реакции приводит к форме схемы:



в которой не достигается баланс всех элементов. Для достижения последнего проводится дальнейшая балансировка по атомам азота:



и дальнейшая балансировка атомов водорода или кислорода приводит к конечному виду уравнения химической реакции:

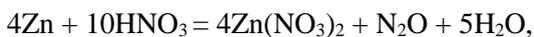


О подобном подходе к расстановке коэффициентов писал Дмитрий Иванович Менделеев в учебнике «Основы химии» [8]:

«Глядя на такие сложные уравнения, как приведенные здесь, начинающие часто затрудняются их составлением. Должно заметить, что, зная продукты действия и вещества, происходящие, можно легко составить уравнение реакции. Так, например, если желаем выразить, что азотная кислота, действуя на цинк, дает закись азота (N^2O) и азотноцинковую соль $Zn(NO^3)^2$, то для составления уравнения реакции должно рассуждать так: в азотной кислоте есть водород, в закиси же азота и его соли его нет – значит, он образует воду, а потому

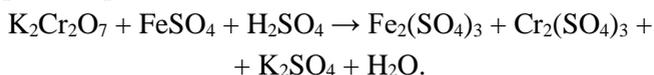
действует как бы безводная азотная кислота N^2O^5 . Она для превращения в закись азота отделяет 4 пая кислорода, следовательно, способна окислить 4 пая цинка и превратить его в оксид цинка. Эти 4 пая окиси цинка потребуют для образования соли 4 пая азотного ангидрида, следовательно, этого последнего необходимо 5 паев или азотной кислоты 10 паев. Следовательно, на 4 пая цинка нужно взять 10 паев азотной кислоты, чтобы выразить реакцию целыми паями».

В современном выражении уравнение реакции, описывающей один из вариантов взаимодействия цинка с азотной кислотой, записывается как



что соответствует рассуждениям Д.И. Менделеева.

Другой прием расстановки коэффициентов по методу приема и отдачи кислорода, можно продемонстрировать на примере взаимодействия сульфата железа (II) с сернокислотным раствором дихромата калия, описываемого схемой:



Из представленной схемы видно, что молекула дихромата калия выступает в качестве источника кислорода, то есть атомы хрома теряют связь с кислородом, выступая в качестве окислителя. Молекула сульфата железа (II) принимает кислород, в итоге железо выступает в качестве восстановителя. Для представления о процессах перехода кислорода представим соединения, участвующие в процессе, в виде совокупности оксидов, показав переход кислорода в виде схемы (рис. 13).

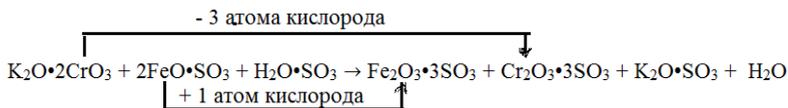
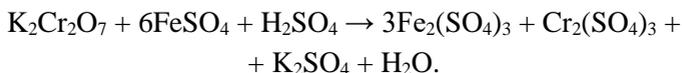
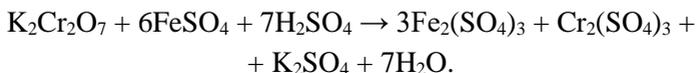


Рисунок 13 – Схема переноса кислорода в реакции сульфата железа (II) с сернокислотным раствором дихромата калия

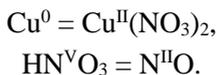
Для обеспечения равенства количества отданного и принятого кислорода количество оксидов железа должно быть в 3 раза больше, что эквивалентно 6FeSO_4 и $3\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$:



Дальнейшая простая балансировка по оставшимся атомам приводит к конечному уравнению химической реакции:



С 1870 г. в химии появляется термин *полярная валентность* (*полярное число*), благодаря которому понятия процессов окисления и восстановления обобщаются с уменьшением валентности атома элемента в соединении (восстановление) или ее возрастанием (окисление). Данные изменения валентности могут быть использованы для подбора коэффициентов в уравнении химической реакции, что было предложено в 1880 г. американским химиком О.С. Джонсоном. Например, в процессе окисления меди азотной кислотой происходит возрастание полярной валентности меди и снижение полярной валентности азота:



Из данных уравнений видно, что полярная валентность меди возрастает на 2 единицы, а для азота эта величина снижается на 3 единицы. Тогда, с учетом баланса, перед формулами

соединений меди должен ставиться коэффициент 3, а перед формулами соединений азота – коэффициент 2. Дальнейшие операции балансировки приводят к итоговому уравнению химической реакции.

Описанный метод основан на приравнивании валентности к числу связей атома, в итоге говорят об уравнивании изменений в положительных и отрицательных связях. Для установления числа связей окисления, которые имеет данный элемент, можно использовать ряд простых правил:

- 1) у водорода всегда есть одна положительная связь;
- 2) у кислорода всегда есть две отрицательных связи;
- 3) у свободных элементов связи отсутствуют;
- 4) сумма связей для любого вещества равна нулю (число положительных связей равно числу отрицательных связей);
- 5) в солях связи металла всегда положительны;
- 6) в кислотах и в солях у кислотного радикала всегда отрицательные связи.

Например, для свободного свинца связь равна нулю. В молекуле хлорида свинца $PbCl_2$ у свинца есть две положительные связи, а у каждого атома хлора есть по одной отрицательной связи. В молекуле сульфида висмута Bi_2S_3 у каждого атома висмута есть три положительные связи, и у каждого атома серы есть две отрицательные связи.

В соответствии с методом полярных валентностей число связей, измененных в каждой молекуле, равно числу связей других молекул, которые должны быть взяты, чтобы число окислителей равнялось восстановителям. Например, реакция мышьяка с азотной кислотой описывается схемой:



Рассчитаем число положительных связей (x), образуемых мышьяком в молекуле мышьяковой кислоты:

$$1 \cdot 3 + x + 4 \cdot (-2) = 0;$$
$$x = 5.$$

Затем рассчитаем число связей азота в исходной (HNO_3 , y) и конечной (NO , z) формах соединений азота:

$$1 + y + 3 \cdot (-2) = 0;$$
$$y = 5.$$
$$z - 2 = 0;$$
$$z = 2.$$

Тогда одна молекула мышьяка получает $4 \cdot 5 = 20$ связей, следовательно, для реакции необходимо взять 20 молекул азотной кислоты. Одна молекула азотной кислоты отдает три связи ($5 - 2 = 3$), следовательно, для реакции необходимо взять 3 молекулы мышьяка:



Дальнейшая простая балансировка по атомам мышьяка, азота и водорода приводит к уравнению реакции:



В 1878 г. Джеймс Боттомли ввел в практику алгебраический метод расстановки коэффициентов, или метод материального баланса, основанный на фундаментальном правиле соединения химических элементов в реакциях, установленном Антуаном Лавуазье в 1789 г. В этом подходе расставляют коэффициенты в уравнении как переменные. Традиционно (но не обязательно), в данном методе выбирается набор коэффициентов, который является самым малым набором целых положительных чисел. Иногда приходится составлять несколько уравнений баланса, которые равны числу неизвестных. Рассмотрим простой пример реакции дегидратации серной кислоты, описываемой схемой:



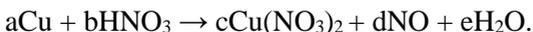
Из данной схемы видно, что число атомов серы в молекуле серной кислоты должно быть равно числу атомов серы в молекуле серного ангидрида, а число атомов водорода в молекуле серной кислоты должно быть равно числу атомов водорода в молекуле воды. Таким образом, получаем схему:



Составляя баланс по кислороду $4x = x + 3x$, получаем, что x может быть любым целым числом, наименьшим из которых (исключая 0) является 1. То есть уравнение реакции имеет вид:



Приведем пример расстановки коэффициентов с использованием данного метода для описанного ранее взаимодействия меди с раствором азотной кислоты, описываемого схемой:



Для расстановки коэффициентов необходимо записать уравнение баланса для каждого элемента:

а) баланс по меди: $a = c$. Условно примем, что $a = 1$, тогда $c = 1$. Получаем:



б) баланс по водороду: $b = 2e$, или $e = b/2$. Получаем:



в) баланс по азоту: $b = 2c + d$ (или $b = 2 + d$, так как $c = 1$);

г) баланс по кислороду: $3b = 6c + d + e$ (или $3b = 6 + d + b/2$).

Подставляя в последнее равенство значение b , выраженное из баланса по азоту, получаем $d = 2/3$. Тогда, подставляя найденное значение d в баланс по азоту, находим значение $b = 8/3$. Из значения b выражаем величину $e = 4/3$. Получаем уравнение:



Для приведения к целым числам умножаем все полученные коэффициенты на 3, получая итоговое уравнение:



Рассмотрим последовательность расстановки коэффициентов в уравнении химической реакции взаимодействия азида свинца и перманганата хрома (II), выражаемой схемой:



В данной реакции происходит изменение степеней окисления у атомов сразу четырех элементов: свинец, азот, хром и марганец. В результате возникают серьезные затруднения при расстановке коэффициентов как методом электронного баланса, так и методом полуреакций. Но данные коэффициенты могут быть расставлены с помощью алгебраического метода.

Начало расстановки проведем с балансировки свинца, а от него – азота (для этого примем коэффициент перед формулой оксида свинца за 1). За x принимаем коэффициент перед формулой оксида хрома, а от него, с учетом баланса, расставляем остальные коэффициенты:



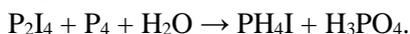
Исходя из данной схемы, баланс по кислороду можно выразить как:

$$16x = 3x + 8x + 4 + 18.$$

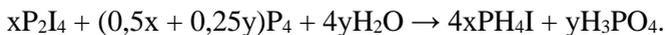
Отсюда $x = 22/5$, тогда все коэффициенты умножаем на 5, получая конечный вид уравнения:



Такой метод широко используется в практике инженеров-химиков, обладающих развитым математическим аппаратом, он помогает составить уравнения химических реакций, в которых коэффициенты имеют большие значения. Рассмотрим схему реакции:



При анализе данной схемы видно, что кислород и йод – атомы элементов, встречающиеся в исходной и конечной частях по одному разу. Принимая коэффициент перед P_2I_4 за x , а перед H_3PO_4 – за y , получаем равенство:



Подводя баланс по водороду, получаем, что $y = 3,2x$, тогда равенство принимает форму:



Принимая $x = 10$, получаем итоговое уравнение:



В то же время алгебраический метод имеет целый ряд ограничений. Например, попробуем применить его для расстановки коэффициентов в уравнении реакции, описывающем окисление сероводорода дихроматом калия в серной кислоте по уравнению:



Решение данного уравнения простым алгебраическим методом невозможно, так как выражение неизвестных приведет к большому числу линейных уравнений. Но решение становится возможным при сочетании алгебраического метода с логикой химических превращений. Так, из представленной схемы очевидно, что $b = e = f$. Принимая его значение равным 1, получаем:



На основе логики химических превращений, образование молекулярной серы происходит за счет окисления эквивалентного количества сульфид-анионов, поэтому очевидно, что $a = d$, и уравнение получает вид:



Тогда, используя баланс по сере, получаем, что $s = 4$. Баланс по кислороду приводит к значению $z = 7$, тогда $a = 3$. Конечное уравнение принимает вид:



В общем виде для расстановки коэффициентов в уравнениях окислительно-восстановительных реакций было разработано четыре метода:

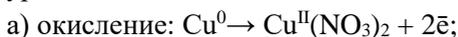
1) по потере или присоединению кислорода (данный способ был рассмотрен ранее);

2) по потере или присоединению водорода – способ аналогичен первому, но с учетом того, что процесс восстановления заключается в приеме частицей водорода, а процесс окисления – в отдаче водорода;

3) по потере или присоединению веществом электронов;

4) по увеличению или уменьшению степени окисления.

Начиная с начала XX в. окислительно-восстановительный процесс начинают отождествлять с переносом электронов. Под окислением понимается процесс отдачи, а под восстановлением – приема электронов. Тогда, для реакции описывающей окисление меди разбавленной азотной кислотой, сопровождающейся образованием монооксида азота, могут быть составлены две полуреакции:



С учетом того, что в первом процессе происходит отдача двух электронов, во-втором – прием трех электронов, а число отданных и принятых электронов должно быть одинаково, все компоненты первого уравнения нужно умножить на 3, а все компоненты второго уравнения умножить на 2:

окисление:



восстановление:



В 1938 г. Уэнделл Латимер в книге «Степени окисления элементов и их потенциалы в водном растворе» ввел термин *степень окисления*, который становится основным при определении процессов окисления и восстановления и расстановке коэффициентов в уравнениях окислительно-восстановительных реакций.

Степень окисления – условный заряд атома в молекуле или в кристалле, который вычислен из предположения, что все ковалентные полярные связи имеют ионный характер.

Необходимо помнить, что степень окисления – это условная величина, которая не всегда идентична величине заряда иона. В связи с этим, для разделения этих понятий их численные величины выражают разными формами. При обозначении степени окисления указывается сначала знак условного заряда («+» или «-»), а затем его численная величина. При обозначении заряда иона форма записи обратная. Хотя при диссоциации соединения на простые ионы эти понятия являются идентичными. Например, в случае хлорида хрома CrCl_3 степень окисления может быть записана как Cr^{+3} , так и Cr^{3+} , так как при электролитической диссоциации этого соединения в водном растворе будет присутствовать гидратированный ион Cr^{3+} :



При этом для записи заряда иона может быть использована форма Cr^{3+} , но не может быть использована форма Cr^{+3} .

В случае же дихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ степень окисления хрома может быть записана только в форме Cr^{+6} , но не может быть записана как Cr^{6+} , так как при диссоциации данной соли в растворе хром будет присутствовать в форме дихромат-аниона, а не в форме свободного иона хрома:



При определении степени окисления атома элемента в соединении используют простые правила:

1) для элементов в свободном состоянии или в молекулярном состоянии степень окисления равна нулю;

2) степень окисления для водорода в сложных соединениях этого элемента равна +1, за исключением гидридов высокоэлектроположительных элементов (металлов), в молекулах которых степень окисления водорода равна -1;

3) степень окисления для кислорода в сложных соединениях этого элемента равна -2, за исключением пероксидов, где степень окисления кислорода равна -1, а также в молекуле фторида кислорода, где его степень окисления равна +1;

4) для простых ионов степень окисления элемента равна заряду иона;

5) сумма полного заряда элементов в составе молекулы равна нулю, а в составе сложного иона – заряду этого иона.

Определение степени окисления с использованием данных правил не всегда удобно при работе с формулами органических соединений. Например, в молекуле формальдегида CH_2O степень окисления атома углерода (x) рассчитывается достаточно просто:

$$+1 \cdot 2 + x - 2 = 0,$$

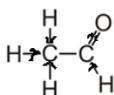
следовательно, $x = 0$.

Определим степень окисления атома углерода в молекуле ацетальдегида $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$. Используя выше перечисленные правила, получаем:

$$+1 \cdot 4 + 2x - 2 = 0.$$

Тогда $x = -1$, что не соответствует истинным значениям, определяемым структурой молекулы (последовательностью химических связей).

Для определения степеней окисления атомов углерода в данном случае необходимо использовать структурную формулу соединения с демонстрацией смещения электронной плотности в молекуле за счет разности электроотрицательности атомов (индукционного эффекта):



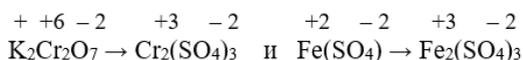
Анализируя данную формулу, можно увидеть, что атом углерода метильной группы (-CH₃) принимает от трех атомов водорода 3 электрона, соответственно, его степень окисления будет равна -3. Атом углерода карбонильной группы (-COH) принимает 1 электрон от атома водорода и отдает 2 электрона атому кислорода. Тогда его степень окисления равна +1.

С позиции изменения степени окисления считают, что окисление представляет собой процесс повышения величины степени окисления за счет отдачи электронов. Восстановление – процесс понижения величины степени окисления за счет приема электронов. При отдаче или приеме одного электрона происходит изменение величины степени окисления на 1.

В практике расстановки коэффициентов в уравнениях химических реакций с учетом изменений степеней окисления наиболее широко используют два метода: метод электронного баланса и метод полуреакций (электронно-ионный метод).

Продемонстрируем использование первого метода на примере описанного ранее взаимодействия сульфата железа (II) с сернокислотным раствором дихромата калия.

Для демонстрации процессов переноса электронов необходимо определить степени окисления атомов элементов, изменяющих их, для исходных веществ и продуктов реакции:



Отообразим процесс перехода электронов в виде следующей схемы (рис. 14):

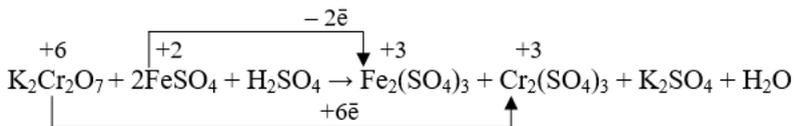


Рисунок 14 – Схема переноса электронов в реакции сульфата железа (II) с сернокислотным раствором дихромата калия

При изменении полного заряда от +12 в исходной части до +6 в продуктах реакции атом хрома получил 6 электронов. При изменении полного заряда от +4 в исходной части до +6 в продуктах реакции атом железа принял 2 электрона. Наименьшее общее кратное между данными значениями составляет 6, то есть число электронов, принятое хромом. Следовательно, коэффициент перед формулами соединений, содержащих хром, равен 1. Чтобы обеспечить баланс отданных и принятых электронов, необходимо умножить на 3 коэффициенты перед формулами веществ, содержащих железо.

В практике расстановки коэффициентов методом электронного баланса чаще используется другая форма представления, предполагающая отдельную запись изменения степеней окисления атомов элементов для окислителя и для восстановителя, указание числа отданных и принятых электронов, наименьшего общего кратного и результата его сокращения на число электронов. Для описанной выше реакции форма записи представлена на рис. 15.

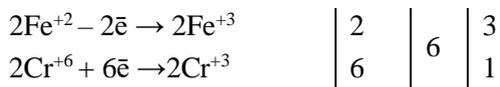


Рисунок 15 – Форма записи электронного баланса в реакции сульфата железа (II) с сернокислотным раствором дихромата калия

Следует отметить, что в данном случае для упрощения математических операций можно упустить процедуру нахождения наименьшего общего кратного, воспользовавшись простым правилом «креста» (рис. 16).

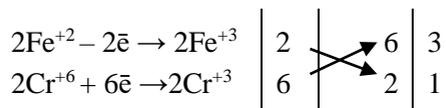
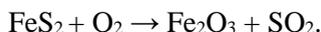


Рисунок 16 – Использование правила «креста» для определения стехиометрических коэффициентов

Очевидно, что коэффициенты 3 и 1 являются результатом простого математического сокращения величин. В то же время прием нахождения наименьшего общего кратного способствует развитию математического аппарата обучающихся на уроках химии, поэтому его часто используют при расстановке коэффициентов методом электронного баланса.

Рассмотрим процедуру расстановки коэффициентов в уравнении популярной химической реакции, отражающей процесс обжига пирита – первой стадии производства серной кислоты. Процесс описывается схемой:



В данном случае происходит изменение степеней окисления атомов железа (от +2 до +3) и серы (от -1 до -2). Тогда процесс перехода электронов и электронного баланса можно представить в виде рис. 17:

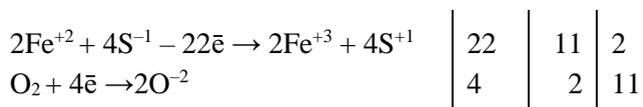
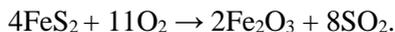


Рисунок 17 – Форма записи электронного баланса в реакции обжига дисульфида железа

При составлении баланса постановка коэффициента 4 перед атомами серы связана с удвоением количества железа в исходной части. Тогда итоговое уравнение реакции приобретает вид:



Данное уравнение вызывает особый интерес в связи с его использованием в школьном курсе химии, при этом расстановка коэффициентов в нем обычно вызывает серьезные затруднения у обучающихся. Сложность связана с тем, что в школьном курсе не изучаются соединения серы S^{-1} , а ученики знакомы лишь с соединениями серы S^{-2} . В итоге пирит представляется для них необычным соединением, в котором сера имеет степень окисления, отличную от сульфида, но при этом не понятна степень окисления железа. Стоит отметить, что при расстановке коэффициентов методом баланса в данном случае может быть взята любая степень окисления железа. Предположим, что ученик принял ее для пиритного железа как +3, тогда в данном процессе атомы железа не изменяют степени окисления, а изменение степени окисления серы отражается процессом:

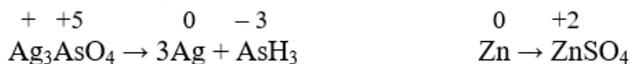


В итоге баланс электронов приводит к тому же самому итоговому уравнению реакции.

Приведем пример расстановки коэффициентов методом электронного баланса для реакции арсената серебра с цинком в серной кислоте, описываемой схемой:



Рассмотрим изменение степеней окисления атомов элементов в данной реакции:



Атомы серебра изменяют суммарный заряд степени окисления от +3 в исходном соединении до 0 в продуктах реакции, принимая 3 электрона. Атомы мышьяка понижают степень окисления от +5 до -3, приобретая 8 электронов. Атомы цинка повышают степень окисления от 0 до +2 за счет отдачи двух электронов. Описанный процесс можно отобразить в виде схемы (рис. 18).

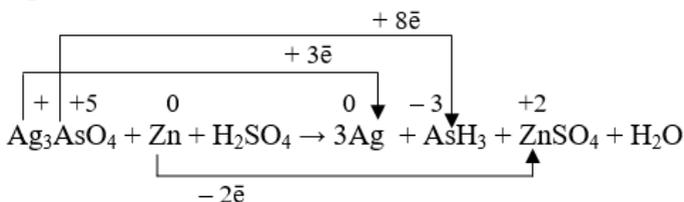
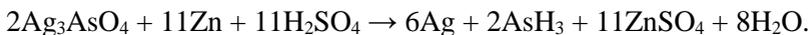


Рисунок 18 – Схема переноса электронов в реакции арсената серебра с цинком в серной кислоте

В итоге в системе суммарно происходит присоединение 11 электронов и отдача 2 электронов, а наименьшее общее кратное составляет 22. Тогда необходимо удвоить коэффициенты перед формулами арсената серебра и арсина и серебра (22/11), а коэффициент перед формулой цинка умножить на 11 (22/2). Тогда схема реакции приобретает вид:



Дальнейшая простая балансировка по атомам серы и водорода приводит к конечному виду уравнения химической реакции:



Форма записи электронного баланса для данной реакции может иметь вид, представленный на рис. 19.

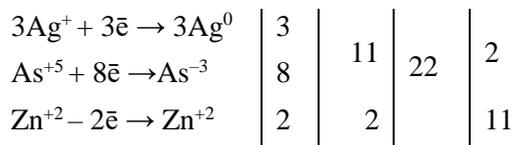
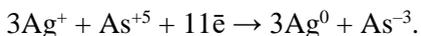


Рисунок 19 – Форма записи электронного баланса в реакции арсената серебра с цинком в серной кислоте

Допустимы, а иногда и более удобны, другие формы записи электронного баланса. Например, в рассмотренной выше форме можно объединить первую и вторую строку, сразу продемонстрировав общее число принятых электронов:



Возможно подведение баланса не в правой, а в левой части формы, что также более удобно, поскольку конечные значения баланса представляют собой стехиометрические коэффициенты, которые в уравнении реакции также записываются справа от химической формулы соединения.

Рассмотрим процедуру расстановки коэффициентов для уравнения реакции гексанитрокобальтата (III) натрия с соляной кислотой, описываемой схемой:



В данном процессе происходит изменение степени окисления кобальта от Co^{+3} до Co^{+2} , в то время как атомы азота изменяют степень окисления от N^{+3} одновременно до N^{+2} и N^{+4} . При этом нельзя сразу определить, сколько электронов отдает, а сколько принимает атом азота. Для расстановки коэффициентов в данном случае можно использовать метод электронного баланса в алгебраическом виде.

Примем коэффициент для комплексной соли равным 1. На один атом кобальта приходится 6 атомов азота, из которых восстановится x атомов, а окислится $6 - x$ атомов. Тогда схему перехода электронов можно изобразить в виде рис. 20:

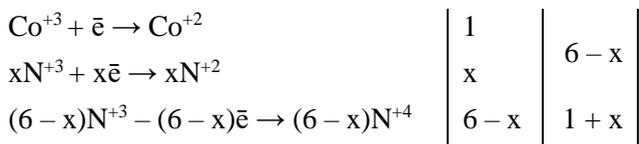


Рисунок 20 – Форма записи электронного баланса в реакции гексанитрокобальтата (III) натрия с соляной кислотой

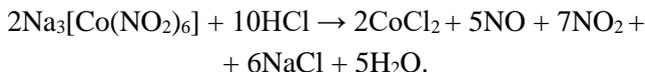
Тогда баланс электронов выражается в форме:

$$6 - x = 1 + x,$$

а $x = 2,5$, $6 - x = 3,5$. Тогда, с учетом удвоения до целых чисел получаем схему:



Последующая балансировка по оставшимся атомам (натрия, затем хлора, затем водорода) приводит к итоговой форме уравнения химической реакции:



Метод электронного баланса не всегда позволяет правильно расставить коэффициенты в уравнении реакции только на основе учета числа отданных и принятых электронов. Например, рассмотрим процесс расстановки коэффициентов для процесса взаимодействия никеля с раствором азотной кислоты, описываемого схемой:



Отобразим процесс перехода электронов в виде схемы, представленной на рис. 21.

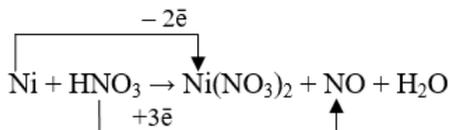


Рисунок 21 – Схема переноса электронов в реакции никеля с раствором азотной кислоты

Исходя из данной схемы, необходимо перед формулами соединений, включающих в свой состав атомы никеля, поставить коэффициент 3, а перед формулами азотной кислоты и монооксида азота – коэффициент 2. Тогда схема реакции принимает вид:



в результате чего не достигается баланс по атомам азота и кислорода. Для конечной балансировки необходимо учесть, что часть атомов азота в ходе реакции сохранилась в неизменной форме нитрат-аниона. Тогда, с учетом баланса по азоту, коэффициент перед формулой азотной кислоты должен быть не 2, а 8 (в продуктах реакции 2 моль азота в составе NO и 6 моль азота в составе NO_3^-). Тогда дальнейшая балансировка по водороду приводит к конечной форме уравнения:



В то же время указанное неудобство данного метода легко устраняется, если схема переноса электронов будет представлена в ионном виде (рис. 22).

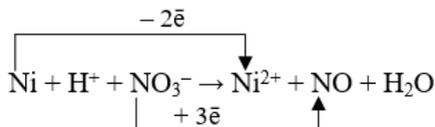
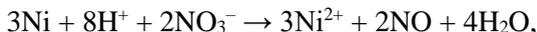


Рисунок 22 – Схема переноса электронов в ионном уравнении реакции никеля с раствором азотной кислоты

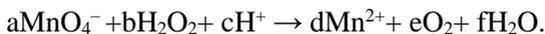
Тогда балансировка по кислороду с последующей балансировкой по водороду приводит к форме:



из которой следует присутствие коэффициента 8 перед формулой кислоты.

Иногда при расстановке коэффициентов полезно использовать сочетание алгебраического метода и метода полуреакций. В качестве примера рассмотрим расстановку коэффициентов

в уравнении, описывающем процесс взаимодействия перманганата калия с пероксидом водорода в кислой среде, ионная схема которого:



Исходя из баланса атомов, получаем равенства:

$$a = d \text{ (баланс по Mn);}$$

$$2b + c = 2f \text{ (баланс по H);}$$

$$4a + 2b = 2e + f \text{ (баланс по кислороду).}$$

Используя закон сохранения заряда, получаем равенство:

$$c - a = 2d, \text{ или } c = 3a \text{ (используя баланс по Mn).}$$

Подставляя полученное значение c в баланс по водороду, получаем равенство:

$$1,5a + b = f,$$

а после подстановки значения f в баланс по кислороду получаем:

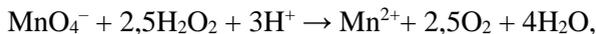
$$2,5a + b = 2e.$$

Для дальнейших преобразований необходимо использовать правило о том, что в окислительно-восстановительных реакциях число отданных электронов равно числу принятых электронов, то есть для атомов, изменяющих степени окисления, алгебраическая сумма произведений числа атомов на соответствующие им степени окисления не меняется в процессе реакции. Учитывая изменения степеней окисления: $\text{Mn}^{+7} \rightarrow \text{Mn}^{+2}$ и $2\text{O}^{-1} \rightarrow \text{O}_2^0$, получаем равенство:

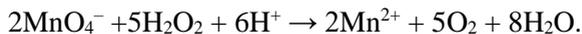
$$7a - 2b = 2a, \text{ или } b = 2,5a.$$

Тогда $e = 2,5a$.

Принимая значение $a = 1$, получаем:



или



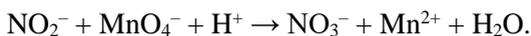
Метод полуреакций позволяет расставлять коэффициенты для более сложных реакций, для которых метод электрон-

ного баланса является неудобным. В основе этого метода лежит составление отдельных ионных уравнений (полуреакций) для процесса окисления и процесса восстановления. Для каждой полуреакции проводят балансировку по атомам, определяют число отданных или принятых электронов, выполняют электронный баланс и составляют общее суммарное уравнение процесса.

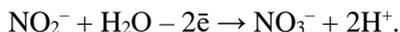
Приведем пример расстановки коэффициентов в уравнении химической реакции взаимодействия нитрита натрия с перманганатом калия в кислой среде, описываемого схемой:



Запишем данную схему в сокращенном ионном виде:



Составим полуреакцию для процесса окисления восстановителя. При переходе нитритной формы азота в нитратную происходит добавление в молекулу атомов кислорода, источником которых могут являться молекулы воды, при этом происходит высвобождение протона:



Аналогично составим полуреакцию для процесса восстановления окислителя. В данном процессе перманганат-анион отдает атомы кислорода, которые связываются с протонами и образуют молекулы воды:



Баланс электронов можно выразить в виде, представленном на рис. 23.

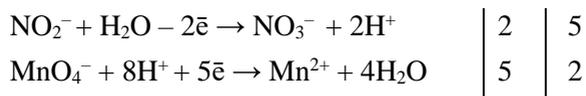
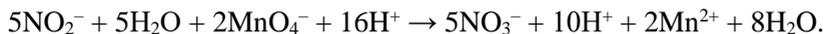
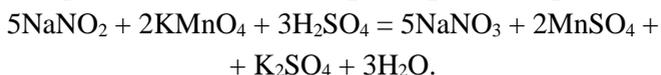


Рисунок 23 – Форма записи электронного баланса в методе полуреакций для реакции взаимодействия нитритов с перманганатом в кислой среде

Объединяя первую и вторую полуреакции с учетом коэффициентов, определенных по балансу электронов, получаем суммарное ионное уравнение:



Сокращая одинаковые компоненты в исходной части и в части продуктов реакции и переводя уравнение из ионной формы в молекулярную, получаем суммарное уравнение реакции:



В щелочной среде восстановление марганца перманганата происходит менее глубоко, и процесс описывается схемой:



В качестве источника кислорода при переходе нитрита в нитрат будет в данном случае гидроксид-анион, тогда форма записи полуреакций с учетом баланса будет выглядеть как на рис. 24.

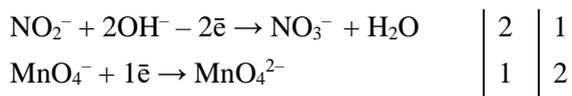
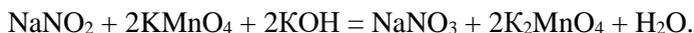
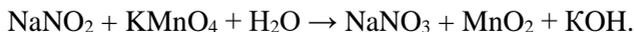


Рисунок 24 – Форма записи электронного баланса в методе полуреакций для реакции взаимодействия нитритов с перманганатом в щелочной среде

Тогда суммарное уравнение химической реакции будет иметь вид:



В нейтральной среде в качестве продукта восстановления будет выступать оксид марганца (IV), а схема реакции будет иметь вид:



При этом снижение кислорода в соединении марганца достигается за счет его связывания молекулами воды в гидроксид-анион, и одновременно вода является источником кислорода для его обогащения соединения азота. Тогда баланс полуреакций будет иметь вид как на рис. 25.

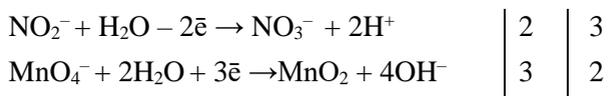


Рисунок 25 – Форма записи электронного баланса в методе полуреакций для реакции взаимодействия нитритов с перманганатом в нейтральной среде

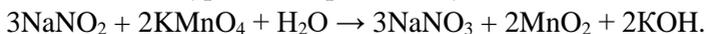
Объединение полуреакций приводит к схеме вида:



Взаимодействие протонов и гидроксид-анионов в продуктах реакции приводит к образованию молекул воды:



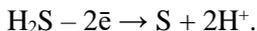
тогда после сокращения в исходной части сохраняется только 1 моль воды, а в продуктах реакции – 2 моль гидроксид-анионов. Итоговое уравнение реакции будет иметь вид:



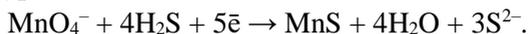
В случае участия в реакции слабых электролитов они записываются в соответствующей полуреакции в недиссоциированной форме. Например, для реакции сероводорода с перманганатом калия, описываемой схемой



полуреакция для восстановителя будет иметь вид:



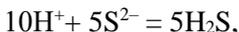
Полуреакция для окислителя имеет вид:



Тогда объединение полуреакций с учетом баланса приводит к схеме:



Образовавшиеся протоны связывают сульфид-анионы по уравнению:



а дальнейшее сокращение сероводорода в исходной части и продуктах с последующим переводом уравнения в молекулярный вид приводит к конечной форме:



При использовании метода полуреакций иногда необходимо включать в полуреакции те реагенты, которые отсутствуют в суммарном уравнении реакции. Рассмотрим расстановку коэффициентов для уравнения реакции взаимодействия железа с гидроксидом никеля по схеме:



Схема полуреакций с учетом баланса представлена на рис. 26.

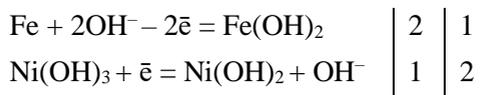


Рисунок 26 – Форма записи электронного баланса в методе полуреакций для реакции взаимодействия железа с гидроксидом никеля

Как видно из представленной схемы, источником обогащения кислородом в первой полуреакции является гидроксид-анион, который не участвует в данной реакции. В то же время, во второй полуреакции гидроксид-анион выделяется в виде продукта в эквивалентных количествах, в результате чего происходит сокращение данного элемента, и итоговое уравнение реакции имеет вид:



Возможно использование метода полуреакций без учета переноса электронов и диссоциации молекул с оперированием

молекулярными формулами веществ. Например, для реакции, описываемой схемой



схема полуреакции для процесса окисления может иметь вид:



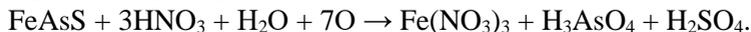
а для процесса восстановления:



Обогащение водородом и кислородом в первой реакции приводит к выводу об участии в первой полуреакции воды в числе исходных соединений, тогда, с учетом балансировки по азоту, схема полуреакции приобретает вид:



Анализ данной схемы полуреакции демонстрирует недостаток в исходной части семи атомов водорода, тогда полуреакция приобретает вид:



Балансировка по азоту и водороду схемы полуреакции для окислителя приводит к виду:



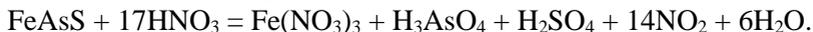
что демонстрирует недостаток одного атома кислорода в продуктах. Тогда полуреакция приобретает вид:



С учетом того, что количество атомарного кислорода в исходной части и в продуктах реакции должно быть одинаковым, необходимо все коэффициенты в данной полуреакции умножить на 7:



После объединения двух итоговых полуреакций для окислителя и восстановителя и сокращения компонентов в исходной и конечной части (атомарный водород и вода) получаем конечное уравнение:



Метод полуреакций может быть использован для расстановки коэффициентов с участием органических соединений. В качестве примера приведем реакцию «серебряного зеркала», протекающую по схеме:



Полуреакции и баланс для данного процесса представлены на рис. 27.

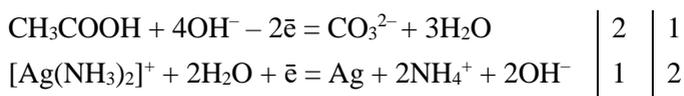
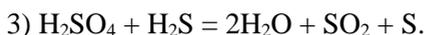
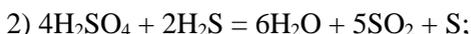
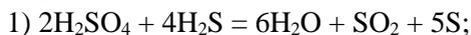


Рисунок 27 – Форма записи электронного баланса в методе полуреакций для реакции «серебряного зеркала»

Тогда объединенное уравнение, переведенное в молекулярную форму, будет иметь вид:



Для некоторых уравнений химических реакций возможна расстановка нескольких вариантов коэффициентов, каждый из которых соответствует законам стехиометрии. Например, для реакции серной кислоты с сероводородом возможны варианты стехиометрических уравнений:



Метод полуреакций позволяет определить, какое из указанных уравнений является правильным для выполнения дальнейших стехиометрических расчетов. Полуреакции и баланс для данной химической реакции приведены на рис. 28.

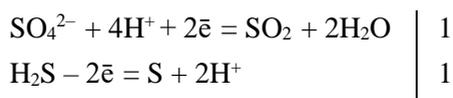


Рисунок 28 – Форма записи электронного баланса в методе полуреакций для реакции серной кислоты с сероводородом

Тогда истинная форма записи соответствует третьему из представленных уравнений, которое характеризуется наименьшими коэффициентами.

При этом правильность уравнения с наименьшими коэффициентами не является универсальным правилом. Например, для реакции триэтиламина с азотной кислотой возможны несколько стехиометрических уравнений:



Полуреакции и баланс для данного уравнения приведены на рис. 29.

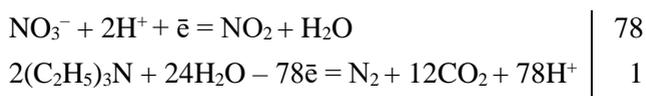
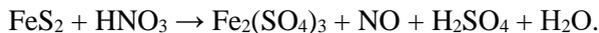


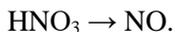
Рисунок 29 – Форма записи электронного баланса в методе полуреакций для реакции азотной кислоты с триэтиламином

Объединяя полуреакции, получаем итоговое уравнение, соответствующее второму из представленных видов и не характеризующееся наименьшими коэффициентами.

Метод полуреакций может быть использован в практике расстановки коэффициентов без определения изменения зарядов и числа отданных и принятых электронов. Рассмотрим схему, описывающую взаимодействие дисульфида железа с азотной кислотой:



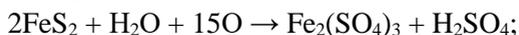
Разделим данную реакцию на две полуреакции:



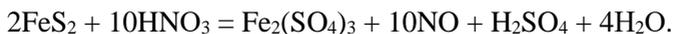
Для расстановки коэффициентов последовательно проводится несколько операций:

- 1) балансировка по атомам всех элементов кроме водорода и кислорода;
- 2) балансировка по водороду с помощью молекул воды;
- 3) балансировка по кислороду с помощью атомарного кислорода.

Выполнение данной последовательности приводит к двум новым полуреакциям:

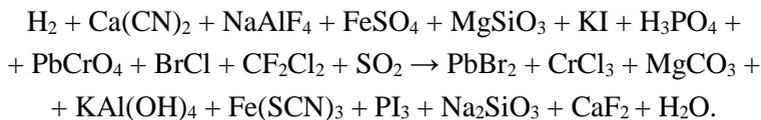


Поскольку в исходной схеме превращений отсутствует молекулярный кислород, атомарный кислород, участвующий в полуреакциях, должен сократиться, то есть его количество в исходной части должно быть равно количеству в продуктах реакции. Для этого все коэффициенты во второй полуреакции должны быть умножены на 5. Объединяя две полуреакции и сокращая количество воды, получаем итоговое уравнение:



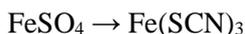
Данный метод достаточно прост и удобен, может быть использован при расстановке коэффициентов в уравнениях реакций как в молекулярном, так и в ионном виде. В случае расстановки коэффициентов для уравнений реакций в ионной форме необходима балансировка зарядов, которую в кислой среде проводят с помощью протонов, а в щелочной среде – с помощью гидроксид-анионов.

Применение этого метода обосновано при необходимости расстановки коэффициентов в сложных уравнениях химических реакций с большим количеством участников процесса, в которых трудно сразу определить изменение степеней окисления, например:

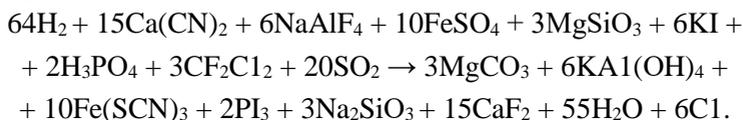


Основная сложность в данном случае заключается в разбивке данной реакции на полуреакции. Для этого нужно выбрать тот элемент, с помощью которого нужно производить балансировку. Выберем в качестве такого элемента хлор.

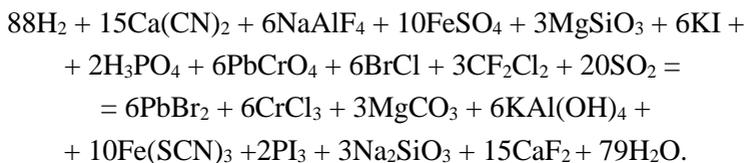
Из схемы видно, что в переходе



участвуют SO_2 и $\text{Ca}(\text{CN})_2$, следовательно, образуется CaF_2 , для образования которого необходим NaAlF_4 . Дальнейший пошаговый анализ с учетом баланса атомов приводит к двум полуреакциям:



Для обеспечения равенства атомов хлора в исходной части и в продуктах все коэффициенты во второй полуреакции необходимо умножить на 6. Объединяя две полуреакции, получаем итоговое уравнение химической реакции:



Свой подход при расстановке коэффициентов в уравнениях химических реакций продемонстрировал Дж. Линг. Его метод заключается в выполнении последовательности операций:

1) подчеркивают атомы тех элементов, которые встречаются один раз в исходной части и в продуктах в одинаковом

количестве. Перед формулами веществ, в которые входят атомы данных элементов, будут одинаковые коэффициенты;

2) находят элементы, которые встречаются по одному разу в исходной части и в продуктах, но в разных количествах. С этих атомов начинают балансировку;

3) остальные коэффициенты определяют методом подбора, добиваясь баланса атомов элементов в исходной части и в продуктах реакции.

В качестве примера приведем последовательность при расстановке коэффициентов в уравнении реакции взаимодействия сульфида молибдена с карбонатом натрия в присутствии кислорода, описываемого схемой:



Один раз в одинаковых количествах в исходной и конечной частях схемы присутствуют атомы молибдена и углерода: первые подчеркиваем одной чертой, вторые – двумя:



По одному разу, но в разных количествах, содержатся атомы серы, тогда балансировка по сере приводит к виду:



Последующая балансировка по атомам натрия, а затем углерода и кислорода приводит к форме уравнения:



Удваивая все коэффициенты, получаем конечный вид уравнения:



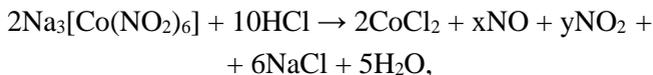
Рассмотрим расстановку коэффициентов в уравнении реакции гексанитрокобальтата (III) натрия с соляной кислотой, описываемой схемой:



Подчеркнем повторяющиеся по одному разу в одинаковых количествах атомы кобальта:



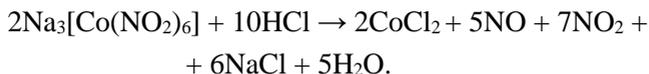
По одному разу, но в разных количествах повторяются атомы натрия и водорода. Постановка перед формулой хлорида натрия коэффициента 3 (балансировка по натрию) потребует балансировки по хлору и выставления коэффициента 5 перед формулой хлороводорода. Это повлечет за собой балансировку по водороду и выставление перед формулой воды коэффициента 2,5. Тогда результатом удвоения станет схема:



в которой не достигнут баланс по азоту и кислороду (коэффициенты перед формулами монооксида азота и диоксида азота не определены и приняты за неизвестные величины). Тогда, с учетом баланса азота и кислорода, получаем систему уравнений:

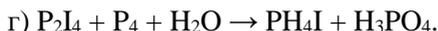
$$\begin{cases} x + y = 12 \text{ (баланс по N)} \\ x + 2y = 24 \text{ (баланс по O)} \end{cases}$$

Решение системы приводит к значениям $x = 5$ и $y = 7$. Тогда итоговая форма уравнения реакции:



Задания к части I

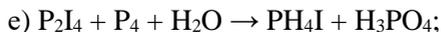
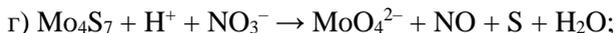
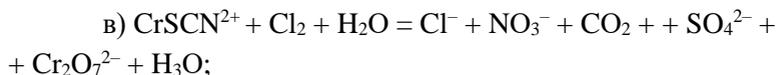
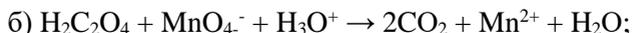
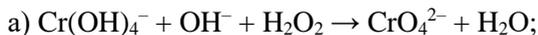
1. Продемонстрируйте последовательность выполнения действий при расстановке коэффициентов методом перебора чисел для уравнения химической реакции, отражаемого схемой:



2. Продемонстрируйте последовательность выполнения действий при расстановке коэффициентов методом переноса кислорода для окислительно-восстановительной реакции, описываемой схемой:



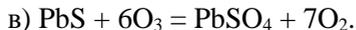
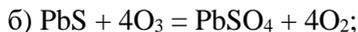
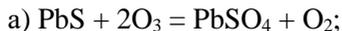
3. Продемонстрируйте выполнение действий при расстановке коэффициентов алгебраическим методом для ионных уравнений, описываемых схемой:



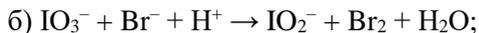
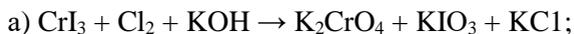
4. Продемонстрируйте выполнение действий при расстановке коэффициентов с помощью метода полуреакций без учета процесса диссоциации и переноса электронов для химической реакции, описываемой схемой:



5. Используя метод полуреакций, установите, какая из форм записей, характеризующих процесс окисления сульфида свинца (II) озоном, является верной:



6. С помощью метода полуреакций без определения изменения степеней окисления и перехода электронов, расставьте коэффициенты в молекулярных и ионных уравнениях химической реакции, описываемых схемами:



ЧАСТЬ 2. МАТЕРИАЛЬНЫЙ БАЛАНС ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ: ПОДХОДЫ К РЕШЕНИЮ ЗАДАЧ

2.1. Технико-экономические показатели химического производства – основа материального баланса

В основе определения эффективности протекания химических процессов лежат стехиометрические расчеты по уравнениям химических реакций, основанные на соблюдении закона сохранения материи (массы вещества). Но данные расчеты условны, так как основаны на предположении однозначного направления и полного протекания конкретной химической реакции. В то же время химический процесс представляет собой более сложную химическую систему, в рамках которой может протекать несколько параллельных или последовательных реакций, обеспечивающих изменение исходных веществ. Многие химические реакции характеризуются обратимостью, при которой часть продуктов вновь превращается в исходные соединения. Для многих реакций, особенно протекающих в гетерогенных системах, часть исходного вещества может вообще не вступать в химический процесс. В итоге, стехиометрические уравнения, описывающие изменения веществ и соотношения вступающих в реакцию компонентов, не могут дать полной картины, необходимой для оценивания эффективности. Для получения более полной картины о полноте и

направлении протекания процесса используется совокупность технико-экономических показателей.

Расходный коэффициент характеризует количество сырья (массу, объем), затрачиваемое на производство единицы продукта реакции. Величина расходного коэффициента рассчитывается по формуле (1):

$$PK \text{ (или } F_p) = \frac{N_c}{N_{II}}, \quad (1)$$

где PK (F_p) – расходный коэффициент, кг/кг, или m^3/kg , или kg/m^3 , или m^3/kg ;

N_c – количественная характеристика (масса, объем) затраченного сырья, кг или m^3 ;

N_{II} – количественная характеристика полученного продукта.

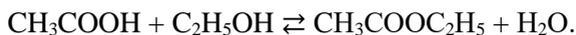
Теоретический расходный коэффициент рассчитывается на основе стехиометрического уравнения химической реакции. Расчет практического расходного коэффициента предполагает учет других технико-экономических показателей, и его величина всегда выше, чем теоретическое значение.

Умение рассчитывать значение расходного коэффициента необходимо при реализации исследовательских и проектных работ школьников, связанных с выполнением работ, требующих расхода химических реактивов. Любая методика выполнения химического эксперимента предполагает описание количественных характеристик расхода реагентов, а если работа проводится на основе расчета теоретического расходного коэффициента, то всегда необходимо закладывать в него большее количество с учетом практических затрат. Кроме того, при планировании необходимо рассматривать не только вещества, участвующие непосредственно в химической реакции, но и дополнительные реагенты, используемые для экстракции, высаливания, промывки и других дополнительных операций.

Важно также учитывать, в каком агрегатном состоянии используются вещества, что необходимо для выбора формы выражения величины расходного коэффициента. Так расход газообразного и жидкого сырья удобнее проводить в единицах объема, в то время как расчеты твердых компонентов проводят в единицах массы.

Необходимо также учитывать чистоту используемых компонентов: используется индивидуальное вещество или его раствор в каком-либо растворителе.

Например, синтез этилацетата протекает по реакции, описываемой уравнением:



Из уравнения реакции вытекает, что для получения 1 моль этилацетата теоретически необходимо затратить 1 моль уксусной кислоты и 1 моль этанола. Порция этилацетата массой 1 кг составляет:

$$n(\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5) = 1000 \text{ г} : 88 \text{ г/моль} = 11,36 \text{ моль},$$

где 88 г/моль – молярная масса этилацетата.

Тогда массы теоретически необходимых уксусной кислоты и этанола равны, соответственно:

$$m(\text{CH}_3\text{COOH}) = 11,36 \text{ моль} \cdot 60 \text{ г/моль} = 682 \text{ г};$$

$$m(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 11,36 \text{ моль} \cdot 46 \text{ г/моль} = 523 \text{ г},$$

где 60 г/моль и 46 г/моль – молярные массы уксусной кислоты и этанола.

Таким образом, теоретический расходный коэффициент уксусной кислоты составляет 682 г/кг, а этанола – 523 г/кг. Полученные результаты приведены в округленной до целых чисел форме, при этом при округлениях могут не соблюдаться математические правила. Например, при получении значения

массы 681,1 г ее округление до целого числа будет 682, а не 681, что обусловлено возможностями неполного протекания химического процесса в направлении получения этилацетата.

При расчетах практических расходных коэффициентов в случае синтеза этилацетата необходимо учитывать ряд фактов.

1. Используемые в синтезе химические соединения и продукты реакции при нормальных условиях находятся в жидком агрегатном состоянии, поэтому более удобной для использования формой выражения расходного коэффициента являются единицы объема. Для перевода единиц массы в единицы объема необходима дополнительная справочная информация о значениях плотности используемых растворов. Например, плотность этилацетата $\rho = 0,902 \text{ г/см}^3$, тогда

$$V(\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5) = 1000 \text{ г} : 0,902 \text{ г/см}^3 = 1109 \text{ см}^3.$$

2. Реакция этерификации этанола уксусной кислотой является каталитической, следовательно, необходим дополнительный расчет количества используемого катализатора (серная кислота, фосфорная кислота). Например, в процессе синтеза этилацетата загрузка катализатора по методике синтеза составляет 10 % от количества вещества используемого спирта.

3. Реакция этерификации обратима, и для смещения химического равновесия в сторону образования продукта в синтез вводят избыток одного из исходных соединений. Например, в синтезе этилацетата используется 1,5-кратный мольный избыток спирта.

4. Чистый этиловый спирт – гидрофильное соединение, легко поглощающее даже пары воды из воздуха. В связи с этим в лабораторной практике используется не чистый этиловый спирт, а его 96 %-й водный раствор. Аналогично концентри-

рованная серная кислота, используемая в качестве катализатора, применяется в лаборатории в виде 98 %-го водного раствора. Поэтому в конечном итоге нужно проводить количественный расчет не индивидуальных веществ, а используемых растворов.

5. В образующемся эфире могут содержаться остатки исходной кислоты, которые необходимо нейтрализовать. В лабораторной практике для этих целей удобно использовать 2 %-й раствор карбоната натрия, промывая полученный эфир тремя порциями, равными по объему $\frac{1}{4}$ от объема эфира.

6. В полученном эфире могут содержаться остатки спирта, удаление которого по стандартным методикам проводится с помощью насыщенного раствора хлорида кальция промывкой тремя порциями, равными по объему $\frac{1}{4}$ от объема эфира.

7. После промывки эфира в нем может сохраняться определенное количество воды, и для осушки эфира может быть использован безводный сульфат магния. Эфир практически не растворим в воде, поэтому его количество после отделения на делительной воронке очень незначительное, в связи с чем расчет расходного коэффициента по данному веществу не проводится.

Необходимо также учитывать, что в лаборатории отсутствуют насыщенный раствор хлорида кальция и 2 %-й раствор карбоната натрия, что требует расчетов, необходимых для их приготовления, и дополнительной справочной информации, например, величины растворимости хлорида кальция в воде.

Приведем результаты расчета практических расходных коэффициентов сырья для синтеза 1 кг этилацетата, представив результаты в форме таблицы 1.

Таблица 1 – Расчет практических расходных коэффициентов сырья на производство 1 кг (11,36 моль; 1109 см³) этилацетата

Вещество	Масса чистого вещества (m _n), г	Количество вещества (n), моль	Массовая доля вещества в растворе (w), доли	Масса раствора (m _p), г	Плотность раствора (ρ), г/см ³	Объем раствора (V), см ³
C ₂ H ₅ OH	17,04 · 46 = = 784	11,36 · 1,5 = = 17,04	0,96	784 / 0,96 = = 817	0,807	817 / 0,807 = = 1012
CH ₃ COOH	11,36 · 60 = = 682	11,36	1,00	682	1,05	682 / 1,05 = = 650
H ₂ SO ₄	1,74 · 98 = = 171	17,36 · 0,1 = = 1,74	0,98	171 / 0,98 = = 175	1,84	175 / 1,84 = = 96
Раствор Na ₂ CO ₃ : – Na ₂ CO ₃ – H ₂ O	848 · 0,02 = = 17 832 – 17 = = 815		0,02 0,98	832 · 1,02 = = 848	1,02 1,00	1109 / 4 · 3 = = 832 815
Раствор CaCl ₂ : – CaCl ₂ – H ₂ O	1165 · 0,43 = = 501 1165 – 501 = = 664		74,5 / (74,5 + + 100) = = 0,43* 0,57	832 · 1,40 = = 1165	1,40 1,00	832 664

*Насыщенный раствор хлорида кальция содержит 74,5 г соли в 100 г воды

Таким образом, практический расходный коэффициент этанола в синтезе составит 817 кг/кг, или 1012 см³/кг. Так как данный расчет выполнен для получения этилацетата объемом 1109 см³, то для расчета расходного коэффициента на объем этилацетата удобнее провести его на 1 дм³:

$$1,012 \text{ дм}^3 \cdot 1 \text{ дм}^3 / 1,109 \text{ дм}^3 = 0,913 \text{ дм}^3/\text{дм}^3, \text{ или } 913 \text{ см}^3/\text{дм}^3.$$

В то же время приведенный расчет практических расходных коэффициентов также является не окончательным и условным, так как он не включает в себя учет других технико-экономических показателей. Так, при использовании сырья, особенно при проведении гетерогенных процессов, не всё используемое количество исходных веществ может вступать в химическую реакцию. Для количественных характеристик этого количества используется показатель *степени превращения*

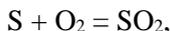
(*степень конверсии*) – отношение количественной характеристики сырья, вступившего в реакцию, к общей количественной характеристике этого вещества, взятого для проведения реакции (формула (2)):

$$\chi_p = \frac{N_{\text{нач}} - N_{\text{ост}}}{N_{\text{нач}}} = \frac{N_{\text{прор}}}{N_{\text{нач}}}, \quad (2)$$

где χ_p – степень превращения вещества;

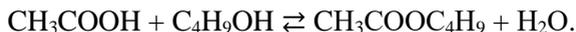
$N_{\text{нач}}$, $N_{\text{ост}}$, $N_{\text{прор}}$ – количественные характеристики (масса, кг; объем, м³; количество вещества, моль) исходного вещества, взятого для процесса, оставшегося после процесса и прореагировавшего, соответственно.

Низкие значения степени превращения говорят о необходимости изменений условий протекания процесса или изменения технологической схемы синтеза. Например, при обжиге твердой серы на воздухе протекает гетерогенное взаимодействие серы с кислородом:



при котором выгорает около 40 % взятой серы. Если же серу предварительно расплавить и испарить, обеспечивая однородность процесса горения, то степень конверсии резко возрастает.

При проведении синтеза бутилацетата смещение равновесия в сторону продукта достигается отгонкой воды, образующей азеотропную смесь с бутанолом:



В итоге часть исходного бутанола выводится из реакционной сферы. Для повышения степени конверсии отгоняющийся из системы бутанол возвращают обратно в процесс.

Понятие о степени конверсии конкретизируется при рассмотрении частных процессов. Например, при описании полноты включения серы в реакцию с кислородом, говорят о

величине *степени окисления* серы, характеризуя то количество серы, которое окислилось кислородом.

Одним из важнейших процессов подготовки сырья к производству является его обогащение, направленное на повышение массовой доли целевого компонента в исходном сырье. Основным продуктом данного процесса является концентрат сырья, а количественно процесс характеризуется *степенью извлечения* – отношением массы целевого компонента в концентрате к массе данного компонента в исходном сырье (формула (3)):

$$\chi_{и} = \frac{m_{кк}}{m_{кс}}, \quad (3)$$

где $\chi_{и}$ – степень извлечения целевого компонента;

$m_{кк}$ – масса целевого компонента в концентрате, кг;

$m_{кс}$ – масса целевого компонента в исходном сырье.

Важнейшим технико-экономическим показателем выступает выход готового продукта. Величина степени конверсии количественно отражает ту часть сырья, которая вступает в химический процесс. В то же время химическая реакция между одними и теми же веществами может протекать в разных направлениях. В целом компоненты химического процесса могут быть представлены схемой, отраженной на рис. 30.

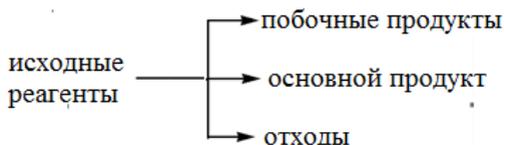


Рисунок 30 – Основные структурные компоненты химического синтеза

Образование побочных продуктов обусловлено протеканием параллельных реакций или реакций последующего преобразования основного продукта. В связи с этим, даже при высо-

кой степени превращения сырья, химический процесс может оказаться неэффективным в случае, если значительная часть сырья превращается не в основной, а в побочные продукты.

Для описания полноты протекания процесса в сторону основного продукта используется величина *селективности* химической реакции – отношение массы полученного основного продукта к массе всех продуктов, полученных в данном процессе с учетом протекания побочных реакций. Например, химический процесс превращения вещества А в основной продукт В протекает по схеме:



при этом реализуются побочные реакции:



Тогда селективность процесса по веществу В рассчитывается по формуле (4):

$$S_B = \frac{m_B}{m_B + m_D + m_E}, \quad (4)$$

где S_B – селективность реакции по веществу В;

m_B , m_D , m_E – массы основного и побочных продуктов процесса, соответственно, кг.

Исходя из закона сохранения массы, общая масса всех образующихся продуктов процесса равна общей массе всех исходных компонентов, вступивших в превращение. Тогда для расчета селективности может быть использована формула (5):

$$S_B = \frac{m_B}{m_{Ax}} = \frac{m_B}{m_{A0} \times \chi_p}, \quad (5)$$

где S_B – селективность реакции по веществу В;

m_B , m_{Ax} , m_{A0} – массы основного продукта, исходных веществ, превратившихся в ходе процесса и исходных веществ, взятых в процесс, соответственно, кг;

χ_p – степень превращения сырья.

Для повышения селективности процесса могут быть использованы катализаторы, избирательно ускоряющие определенную химическую реакцию (селективные катализаторы). К наиболее селективным катализаторам относятся ферменты: если промышленные катализаторы, как правило, могут ускорять несколько процессов, то один фермент обычно катализирует только один химический процесс. Кроме того, при технологической организации химического процесса руководствуются принципом, связывающим между собой степень превращения и селективность: выгодней реализовывать ту технологическую схему, при которой реализуется более селективный процесс, даже при малых значениях степени превращения.

По причине разных вариантов протекания процесса, а также определенной степени конверсии, в большинстве синтезов количество практически полученного основного продукта меньше по сравнению с теоретическим количеством, рассчитанным по стехиометрическому уравнению.

Для химических процессов, описываемых уравнением химической реакции, *выход продукта* – отношение количественной характеристики количества этого продукта, полученного практически, к данной количественной характеристике, теоретически рассчитанной по стехиометрическому уравнению реакции (формула (6)):

$$\eta = \frac{N_{\text{пр}}}{N_{\text{т}}}, \quad (6)$$

где η – выход готового продукта;

$N_{\text{пр}}$ и $N_{\text{теор}}$ – количественные характеристики (масса, кг; объем, м³; количество вещества, моль) целевого продукта, практически полученного и рассчитанного теоретически соответственно.

При использовании данной формулы выход продукта представляет собой безразмерную величину (доли от единицы).

Часто используют выражение выхода в процентах, умножая полученное значение на 100.

Взаимосвязь между выходом продукта, селективностью процесса и степенью конверсии выражается формулой (7):

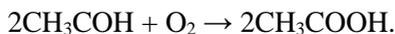
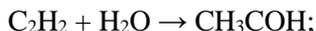
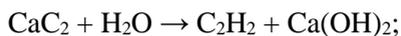
$$\eta_B = S_B \cdot \chi_p, \quad (7)$$

где η_B – выход вещества В;

S_B – селективность реакции по веществу В;

χ_p – степень превращения сырья.

Получение готового продукта может представлять собой многостадийный процесс. Например, при получении уксусной кислоты карбидным методом процесс реализуется в 3 стадии:



Каждая из стадий характеризуется своим выходом: η_1 , η_2 , η_3 . Тогда, чтобы от количества вещества исходного соединения (карбида кальция) перейти к практически получаемой массе конечного продукта превращения (уксусной кислоты), необходимо теоретическое количество вещества, получаемого на данной стадии, умножить на величину выхода этой стадии. Исходя из этого, суммарный выход конечного продукта процесса, рассчитанный на исходное соединение, рассчитывается по формуле (8):

$$\eta_{\Sigma i} = \eta_1 \cdot \eta_2 \cdot \dots \cdot \eta_i, \quad (8)$$

где $\eta_{\Sigma i}$ – суммарный выход процесса;

η_1 , η_2 , η_i – выход продуктов на каждой стадии процесса.

Стоит учитывать, что значение реальной величины выхода продукта не всегда соответствует величине, полученной при использовании расчетов теоретического значения по уравнению

химической реакции. В случае протекания обратимых химических процессов максимально возможное теоретическое количество зависит от условий, в которых протекает химический процесс. Тогда при расчете теоретического значения требуется проводить расчеты выхода с учетом максимально получаемой теоретической величины в данных конкретных условиях проведения химического процесса. Например, формула (8) с учетом обратимости реакции приобретет вид формулы (9):

$$\eta_B = S_B \cdot \frac{\chi_p}{\chi_{pc}}, \quad (9)$$

где η_B – выход вещества В;

S_B – селективность реакции по веществу В;

χ_p – степень превращения сырья;

χ_{pc} – равновесная степень превращения сырья.

Если процесс превращения химической системы не описывается уравнением химической реакции, то выход продукта рассчитывается как отношение массы полученного продукта к массе исходного сырья (формула (10)):

$$\eta = \frac{m_n}{m_c}, \quad (10)$$

где η – выход целевого продукта;

m_n – практически полученная масса целевого продукта, кг;

m_c – масса исходного сырья, кг.

Например, при перегонке нефти образуется ряд фракций, отличающихся температурами кипения, на разности которых и основан процесс разделения. В итоге разделение не сопровождается химическими превращениями веществ фракций, а выход каждой фракции описывается как отношение массы этой фракции к массе исходной нефти.

Для процесса обогащения сырья используются величины *выхода концентрата* – отношение массы полученного концентрата к массе исходного сырья (формула (11)):

$$\eta_k = \frac{m_k}{m_c}, \quad (11)$$

где η_k – выход концентрата;

m_k – практически полученная масса концентрата, кг;

m_c – масса исходного сырья, кг.

Выход продукта является важнейшим критерием эффективности химической реакции с позиции получения целевого продукта. Но эта величина не дает описания полной картины химической реакции, например, с позиции экологического воздействия на окружающую среду. Так, хлор может быть получен в лаборатории по реакции, описываемой уравнением:



Предположим, что данная реакция протекает с высокой селективностью и высокими выходами хлора, как целевого продукта, и в лабораторной практике данный метод является очень популярным. Но в практике крупномасштабного производства хлора данный метод не применим, так как помимо этого продукта в реакции образуется большое количество других соединений, не являющихся целевыми продуктами данного синтеза и выступающих в итоге в качестве отходов производства.

В связи с этим в производственную практику введены количественные показатели «зеленой химии», предложенные Роджером Шелдоном, характеризующие эффективность превращения атомов исходных соединений в целевой продукт.

E-фактор – отношение массы всех продуктов реакции или процесса к массе целевого продукта. Поэтому для

описанной выше реакции получения хлора величина E-фактора рассчитывается по формуле (12):

$$E = \frac{m_{\text{MnCl}_2} + m_{\text{Cl}_2} + m_{\text{KCl}} + m_{\text{H}_2\text{O}}}{m_{\text{Cl}_2}}, \quad (12)$$

где E – величина E-фактора;

m – массы соответствующих продуктов, образующихся в результате реакции, кг.

Таким образом, смысл величины E-фактора в том, что она демонстрирует количество потерь в виде отходов на единицу массы производимого продукта.

Предположим, что синтез хлора по данной реакции протекает со 100 %-ми селективностью и выходом по хлору. Приведем расчет величины E-фактора в виде таблицы 2.

Таблица 2 – Расчет величины E-фактора для процесса получения хлора по стехиометрическому уравнению окисления хлороводорода перманганатом калия

Продукт реакции	Молярная масса, г/моль	Количество вещества, моль	Масса, г
Cl ₂	71	5	5 · 71 = 355
MnCl ₂	126	2	2 · 126 = 252
KCl	74,5	2	74,5 · 2 = 149
H ₂ O	18	8	18 · 8 = 144
$E = (355 + 252 + 149 + 144) / 355 = 2,53$			

Из формулы (12) следует, что чем ниже величина E-фактора, тем больше технология будет приближаться к «зеленым». Например, очень низкие значения этой величины (около 0,1) характерны для нефтехимического производства, в котором практически все образующиеся компоненты выступают в качестве целевых продуктов. Основной химический синтез (крупномасштабное производство) всегда характеризуется

меньшими значениями E-фактора (от 1 до 5) по сравнению с тонким синтезом (от 5 до 50), характеризующимся намного меньшей производительностью при больших затратах реагентов. Наибольшими значениями E-фактора (25–100) характеризуется область применения лекарственных препаратов, в которых производство конкретного вещества требует применения большого количества реагентов и дополнительных компонентов, а также многостадийности процессов.

Второй показатель, предложенный Роджером Шелдоном совместно с Барри Тростом, демонстрирующий приближение к «зеленым» технологиям, – *атомная эффективность* – отношение молярной массы целевого продукта к сумме молярных масс всех остальных продуктов в стехиометрическом уравнении.

Так как при расчетах атомной эффективности учитываются стехиометрические коэффициенты, данную величину можно представить как отношение массы целевого продукта к общей массе всех продуктов, полученных в процессе, или к общей массе всех исходных соединений. Из этого следует, что величина атомной эффективности обратна величине E-фактора, демонстрирует полноту включения атомов исходных соединений в состав конечного продукта. Так, для реакции получения хлора окислением хлороводорода величина атомной эффективности рассчитывается по формуле (13):

$$\begin{aligned}
 AЭ &= \frac{n_{\text{Cl}_2} \cdot M_{\text{Cl}_2}}{n_{\text{MnCl}_2} \cdot M_{\text{MnCl}_2} + n_{\text{Cl}_2} \cdot M_{\text{Cl}_2} + n_{\text{KCl}} \cdot M_{\text{KCl}} + n_{\text{H}_2\text{O}} \cdot M_{\text{H}_2\text{O}}} = \\
 &= \frac{m_{\text{Cl}_2}}{m_{\text{MnCl}_2} + m_{\text{Cl}_2} + m_{\text{KCl}} + m_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{1}{E}, \quad (13)
 \end{aligned}$$

где AЭ – величина атомной эффективности;

n – количество вещества продуктов, кмоль;

M – молярные массы продуктов, кг/кмоль;

m – массы продуктов, кг;

E – величина E-фактора.

Чем выше величина атомной эффективности, тем более технология приближена к «зеленой».

При планировании химического синтеза важно знать не только информацию об эффективности проведения химической реакции, но и о времени, затрачиваемом на выполнение синтеза. Оно определяется *величиной производительности* – количественной характеристикой вещества, произведенного за единицу времени проведения процесса (формула (14)):

$$\Pi = \frac{N_{\Pi}}{\tau}, \quad (14)$$

где Π – производительность продукта, кг/ч, или м³/ч, или кмоль/ч;

N_{Π} – количественная характеристика (масса, кг; объем, м³, количество вещества, кмоль) продукта;

τ – время, за которое было получено данное количество продукта, ч.

При расчетах производительности важно, что непосредственно химическая реакция осуществляется не во всем объеме системы, а только в определенной ее части, в которой происходит контакт реагентов, сопровождаемый химическим взаимодействием (реакционная зона, или полезный объем (площадь)). Данная особенность количественно характеризуется *величиной интенсивности* – производительности, отнесенной к единице полезного объема или площади (формула (15)):

$$I = \frac{\Pi}{V_{\Pi}}, \text{ или } I = \frac{\Pi}{S_{\Pi}}, \quad (15)$$

где I – интенсивность процесса, кг/(ч·м³), или м³/(ч·м²), или м³/(ч·м³), или кг/(ч·м²);

Π – производительность продукта, кг/ч, или м³/ч;

V_{Π} – полезный объем реакционной системы, м³;

S_{Π} – полезная площадь реакционной системы, м².

Величина интенсивности наиболее важна при проведении гетерогенных процессов, в которых реакция происходит на

поверхности раздела фаз, и ее скорость определяется, прежде всего, площадью поверхности соприкосновения. Особую важность она приобретает при проведении каталитических процессов, позволяя рассчитать площадь или объем системы, заполняемые катализатором, а также массу каталитической смеси. В связи с этим для гетерогенно-каталитических процессов выделяют величину *интенсивности катализатора*, понимая под полезным объемом пространство, заполненное каталитической массой.

2.2. Расчет материального баланса химического процесса

Химический процесс (промышленный или реализуемый в лаборатории) представляет собой совокупность взаимосвязанных операций и последовательных действий, выполняемых с помощью предназначенных для этого химических реактивов и оборудования. В общем виде процесс включает в себя подготовку исходных компонентов, непосредственно химическую реакцию (одну или несколько), выделение и очистку целевых продуктов. Эти составляющие связаны между собой потоками вещества и энергии.

Разработку химического процесса получения продукта начинают с выбора метода синтеза на основе изучения обеспеченности исходными компонентами, возможности создания условий для протекания химического процесса, оценки степени опасности реагентов, экономичности процесса синтеза. Для выполнения балансовых расчетов проводят декомпозицию всего процесса на отдельные стадии и определение материальных потоков для каждой стадии. Затем проводят количественные вычисления материальных потоков для каждой стадии, определяя их соответствие закону сохранения массы и выражая в форме материального баланса химического процесса.

Материальный баланс – вещественное выражение закона сохранения массы вещества, отражаемое формулой (16):

$$\sum m_{\text{прих}} = \sum m_{\text{расх}}, \quad (16)$$

где $m_{\text{прих}}$ – общая масса всех исходных реагентов, используемых в синтезе (приход), кг;

$m_{\text{расх}}$ – общая масса всех веществ, полученных после окончания синтеза, кг.

В основе расчетов материального баланса лежат законы стехиометрии. Для схематичной реакции



стехиометрические отношения выражаются формулой (17):

$$\frac{m_A}{a \cdot M_A} = \frac{m_B}{b \cdot M_B} = \frac{m_D}{d \cdot M_D} = \frac{m_E}{e \cdot M_E}, \quad (17)$$

где a, b, d, e – стехиометрические коэффициенты в уравнении химической реакции, кмоль;

m_A, m_B, m_D, m_E – массы исходных веществ A, B, D, E, кг;

M_A, M_B, M_D, M_E – молярные массы исходных веществ A, B, D, E, соответственно, кг/кмоль.

Возможен упрощенный теоретический расчет материального баланса, выполненный только на основе стехиометрических расчетов и условия использования в качестве реактивов индивидуальных химических соединений. Но более полную картину дает практический расчет, в который включается наличие в реактивах примесей, а также обязательный учет технико-экономических показателей процесса. Его выполнение позволяет проводить планирование расхода исходных компонентов на получение необходимого количества целевого продукта; подбор необходимого оборудования для синтеза и условий его выполнения; операции, необходимые для выделения и очистки готового продукта с учетом состава получаемой

конечной смеси компонентов. Он является необходимым для определения экономичности и экологичности синтеза, позволяя определить тип и количество отходов, образующихся при производстве единицы целевого продукта.

Расчет материального баланса необходимо начинать с определения всех компонентов, участвующих в химическом процессе. Для более полного представления необходимо проводить расчеты с учетом компонентов, присутствующих в системе, но не участвующих в химической реакции. Участие в процессе компонентов отражается в виде материально-потокового графа (рис. 31).

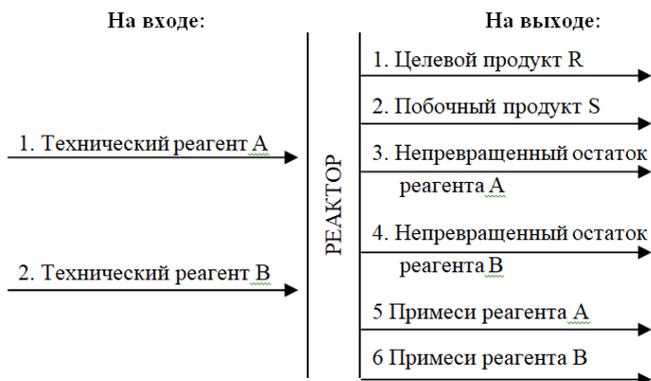


Рисунок 31 – Материально-потоковый граф химического синтеза

Если примеси реагентов вступают в химические превращения в условиях синтеза, то в материально-потоковый граф также включаются продукты их взаимодействия.

Расчет материального баланса отображается в форме таблицы материального баланса, в левой части которой (приход) суммируются массы всех видов сырья и дополнительных компонентов, поступающих в процесс, а в правой части (расход) – массы всех компонентов, полученных по окончании синтеза.

Для представленного на рис. 31 материально-потокowego графа она может быть представлена в виде таблицы 3.

Для удобства использования в таблицу расчета баланса для компонентов, используемых в жидком или газообразном агрегатном состоянии, вносится дополнительно информация об их объеме. Но итоговый баланс проводится только по массе, что соответствует закону сохранения.

Таблица 3 – Материальный баланс химического синтеза

Приход		Расход	
Компонент	Масса (m) компонента, кг	Компонент	Масса (m) компонента, кг
Технический А: Чистый А Примеси в А	m (чистого А) m (примесей в А)	R	m (R)
		S	m (S)
		Остаток чистого А	m (остатка чистого А)
		Остаток чистого В	m (остатка чистого В)
Технический В: Чистый В Примеси в В	m (чистого В) m (примесей в В)	Примеси в А	m (примесей в А)
		Примеси в В	m (примесей в В)
Итого:	$\Sigma m_{\text{прих}}$	Итого:	$\Sigma m_{\text{расх}}$

Приведем пример расчета материального баланса для конкретного синтеза на основе имеющихся значений технико-экономических показателей.

Производительность установки для производства уксусной кислоты окислением ацетальдегида составляет 200 кг/ч. Массовая доля кислоты в готовом продукте составляет 97%. В качестве окислителя используется кислород воздуха, взятый в 1,5-кратном избытке. Исходный ацетальдегид содержит по массе 0,5% уксусной кислоты и 0,5% воды. Состав полученной

после синтеза реакционной массы (% по массе): уксусная кислота – 94; ацетальдегид – 2; муравьиная кислота – 1; вода – 3. Часть ацетальдегида окисляется до углекислого газа. Составьте часовой материальный баланс данного производства (расчеты газообразных компонентов проводить для нормальных условий).

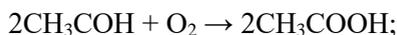
Для решения поставленной задачи необходимо произвести декомпозицию представленного химико-технологического процесса по отдельным материальным потокам. Для этого на основании условий задачи можно составить материально-поточный граф химико-технологического процесса (рис. 32).



Рисунок 32 – Материально-поточный граф процесса получения уксусной кислоты из ацетальдегида

На основе графа можно определить протекающие в данном процессе химические реакции:

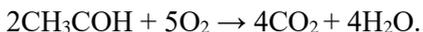
1) основная реакция окисления ацетальдегида до уксусной кислоты:



2) реакция, приводящая к образованию муравьиной кислоты:



3) реакция глубокого окисления ацетальдегида до углекислого газа:



За 1 час колонна производит 200 кг раствора кислоты. Тогда основой расчета будет являться масса чистой уксусной кислоты в готовом продукте:

$$m(\text{CH}_3\text{COOH})_{\text{чист.}} = 200 \text{ кг} \cdot 0,97 = 194 \text{ кг}.$$

Уксусная кислота, образующаяся в системе, складывается из суммы кислот, участвующих в химико-технологическом процессе (кислота в исходной реакционной смеси и кислота, образующаяся в первой и второй реакциях):

$$\begin{aligned} n(\text{CH}_3\text{COOH})_{\text{кон.}} &= n(\text{CH}_3\text{COOH})_{\text{исх.}} + n(\text{CH}_3\text{COOH})_1 + \\ &+ n(\text{CH}_3\text{COOH})_2 = 194 \text{ кг} : 60 \text{ кг/кмоль} = 3,23 \text{ кмоль} \end{aligned}$$

Таким образом, конечное количество кислоты складывается из нескольких составляющих процесса и не может являться основой для проведения расчетов. Но оно может быть основой для расчета состава реакционной массы (раствора) после синтеза:

$$m_{\text{рм}} = 194 \text{ кг} : 0,94 = 206,38 \text{ кг};$$

$$m(\text{HCOOH}) = 206,38 \text{ кг} \cdot 0,01 = 2,06 \text{ кг};$$

$$m(\text{CH}_3\text{COH})_{\text{ост.}} = 206,38 \text{ кг} \cdot 0,02 = 4,13 \text{ кг};$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 206,38 \text{ кг} \cdot 0,03 = 6,19 \text{ кг}.$$

Вода также участвует в нескольких составляющих технологического процесса, и ее количество не может выступать в качестве основы для расчетов. Изменение количества воды в процессе может быть представлено равенством:

$$\begin{aligned} n(\text{H}_2\text{O})_{\text{кон}} &= n(\text{H}_2\text{O})_{\text{исх}} + n(\text{H}_2\text{O})_2 + n(\text{H}_2\text{O})_3 = \\ &= 6190 \text{ г} : 18 \text{ г/моль} = 343,89 \text{ моль}. \end{aligned}$$

Изменение количества ацетальдегида также можно представить равенством:

$$n(\text{CH}_3\text{COH})_{\text{ост.}} = n(\text{CH}_3\text{COH})_{\text{исх.}} - n(\text{CH}_3\text{COH})_1 - n(\text{CH}_3\text{COH})_2 - \\ - n(\text{CH}_3\text{COH})_3 = 4130 \text{ г} : 44 \text{ г/моль} = 93,86 \text{ моль.}$$

Из всех компонентов раствора только муравьиная кислота участвует в одном уравнении реакции. Тогда ее количество можно использовать для расчетов изменения остальных компонентов системы.

$$n(\text{НСООН}) = n(\text{H}_2\text{O})_2 = 2060 \text{ г} : 46 \text{ г/моль} = 44,78 \text{ моль};$$

$$n(\text{CH}_3\text{COOH})_2 = 44,78 \text{ моль} \cdot 2 = 89,57 \text{ моль};$$

$$n(\text{CH}_3\text{COH})_2 = 44,78 \text{ моль} \cdot 3 = 134,34 \text{ моль.}$$

Таким образом, после расчета по муравьиной кислоте в балансовых равенствах воды и уксусной кислоты остается по две неизвестные величины, а в балансовом равенстве ацетальдегида – три неизвестных. При этом в каждом равенстве присутствует составляющая исходного технического ацетальдегида. Тогда можно принять за неизвестную либо исходное количество вещества воды, либо исходное количество вещества уксусной кислоты.

Пусть $n(\text{CH}_3\text{COOH})_{\text{исх.}} = x$ моль, тогда:

$$m(\text{CH}_3\text{COOH})_{\text{исх.}} = m(\text{H}_2\text{O})_{\text{исх.}} = 60x \text{ г.}$$

Равенство исходных масс уксусной кислоты и воды вытекает из равенства массовых долей этих компонентов.

$$m(\text{CH}_3\text{COH})_{\text{исх.}} = (60x \cdot 99) : 0,5 = 11880x \text{ г};$$

$$n(\text{CH}_3\text{COH})_{\text{исх.}} = 11880x : 44 = 270x \text{ моль};$$

$$n(\text{H}_2\text{O})_{\text{исх.}} = 60x : 18 = 3,33x \text{ моль.}$$

В уравнении баланса уксусной кислоты остается не выраженной только величина $n(\text{CH}_3\text{COOH})_1$, равная значению $n(\text{CH}_3\text{COH})_1$, также неизвестному. В уравнении баланса воды не

выражена величина $n(\text{H}_2\text{O})_3$, которая может быть напрямую выражена через неизвестную величину $n(\text{CH}_3\text{COH})_3$. Тогда предварительно выразим величины $n(\text{CH}_3\text{COOH})_1$ и $n(\text{H}_2\text{O})_3$ через уравнения их баланса, используя неизвестную x :

$$n(\text{CH}_3\text{COOH})_1 = n(\text{CH}_3\text{COH})_1 = 3230 - x - 89,57 = 3140,43 - x;$$

$$n(\text{H}_2\text{O})_3 = 343,89 - 3,33x - 44,78 = 299,11 - 3,33x.$$

Тогда по стехиометрическому уравнению:

$$n(\text{CH}_3\text{COH})_3 = 0,5n(\text{H}_2\text{O})_3 = 149,56 - 1,67x.$$

Подставляя выраженные значения количеств веществ ацетальдегида в уравнение его баланса, получаем:

$$270x - 3140,43 + x - 134,34 - 149,56 + 1,67x = 93,86 \text{ моль};$$

$$x = 12,9 \text{ моль}.$$

Тогда

$$m(\text{CH}_3\text{COOH})_{\text{исх.}} = m(\text{H}_2\text{O})_{\text{исх.}} = 60 \cdot 12,9 = 774,16 \text{ г};$$

$$m(\text{CH}_3\text{COH})_{\text{исх.}} = 11880 \cdot 12,9 = 153252 \text{ г}.$$

По найденным значениям количеств вещества ацетальдегида, участвующих в каждой отдельной реакции, можно составить баланс для компонентов газовой смеси, участвующей в процессе. Для этого необходимо найти количество вещества кислорода, используемого на каждой стадии:

$$n(\text{O}_2)_1 = 0,5n(\text{CH}_3\text{COH})_1 = 0,5 \cdot (3140,43 - 12,9) = 1563,77 \text{ моль};$$

$$n(\text{O}_2)_2 = n(\text{CH}_3\text{COH})_2 = 134,34 \text{ моль};$$

$$n(\text{O}_2)_3 = 2,5n(\text{CH}_3\text{COH})_3 = 2,5 \cdot (149,56 - 1,67 \cdot 12,9) = \\ = 320,04 \text{ моль};$$

$$n(\text{O}_2)_{\text{пор.}} = 1563,77 + 134,34 + 320,04 = 2018,15 \text{ моль};$$

$$m(\text{O}_2)_{\text{пор.}} = 2018,15 \text{ моль} \cdot 32 \text{ г/моль} = 64580,8 \text{ г}.$$

По условию задачи для проведения процесса используют в 1,5 раза больше воздуха, чем необходимо по стехиометрическим расчетам:

$$n(\text{O}_2)_{\text{использ.}} = 2018,15 \cdot 1,5 = 3027,23 \text{ моль};$$

$$m(\text{O}_2)_{\text{использ.}} = 3027,23 \text{ моль} \cdot 32 \text{ г/моль} = 96871,2 \text{ г};$$

$$V(\text{O}_2)_{\text{использ.}} = 3027,23 \text{ моль} \cdot 22,4 \text{ л/моль} = 67809,84 \text{ л}.$$

Избыток кислорода останется в конечной газовой смеси:

$$m(\text{O}_2)_{\text{ост.}} = 96871,2 - 64580,8 = 32290,4 \text{ г}.$$

Объемы азота и кислорода рассчитываются исходя из значений объемных долей компонентов воздуха: $\text{O}_2 - 21\%$; $\text{N}_2 - 78\%$; $\text{Ar} - 0,9\%$. Тогда:

$$V(\text{N}_2) = \frac{67809,84 \text{ л} \cdot 78}{21} = 251865,12 \text{ л};$$

$$m(\text{N}_2) = \frac{251865,12 \text{ л} \cdot 28 \text{ г/моль}}{22,4 \text{ л/моль}} = 314831,4 \text{ г};$$

$$V(\text{Ar}) = \frac{67809,84 \text{ л} \cdot 0,9}{21} = 2906,14 \text{ л};$$

$$m(\text{Ar}) = \frac{2906,14 \text{ л} \cdot 40 \text{ г/моль}}{22,4 \text{ л/моль}} = 5189,5 \text{ г}.$$

Азот и аргон не участвуют в химических реакциях, поэтому их масса остается неизменной в данном химическом процессе.

На завершающем этапе остается произвести расчет массы углекислого газа, выделяющегося во второй и третьей реакциях, по количествам вещества любого из компонентов данных реакций:

$$n(\text{CO}_2)_2 = n(\text{НСООН}) = 44,78 \text{ моль};$$

$$n(\text{CO}_2)_3 = 2n(\text{CH}_3\text{СОН})_3 = 2 \cdot 128,02 \text{ моль} = 256,03 \text{ моль};$$

$$n(\text{CO}_2)_{\text{общ.}} = 44,78 + 256,03 = 300,81 \text{ моль};$$

$$m(\text{CO}_2)_{\text{общ.}} = 300,81 \text{ моль} \cdot 44 \text{ г/моль} = 13235,73 \text{ г}.$$

Полученные данные заносятся в таблицу материального баланса (таблица 4).

Таблица 4 – Материальный баланс процесса окисления ацетальдегида

Приход			Расход		
Вещество	м, кг	V, м ³	Вещество	м, кг	V, м ³
CH ₃ COH	153,25		CH ₃ COH	4,13	
CH ₃ COOH	0,77		CH ₃ COOH	194,00	
H ₂ O	0,77		HCOOH	2,06	
N ₂	314,83	251,87	H ₂ O	6,19	
O ₂	96,87	67,81	CO ₂	13,24	6,74
Ar	5,19	2,91	N ₂	314,83	251,87
			O ₂	32,29	22,60
			Ar	5,19	2,91
Итого	571,68	322,59		571,93	284,12

Данная таблица должна быть составлена сразу после составления материально-потокowego графа процесса; пошаговое заполнение таблицы сразу после выполнения расчетов каждого из присутствующих компонентов позволит не пропустить при расчете ни одну из значимых величин.

Незначительные расхождения суммарных значений прихода и расхода (дефект баланса), которые составляют в данном случае 0,25 кг, обусловлены погрешностями расчетов, возникающими при округлении значений.

Суммарные значения объемов газовой смеси не имеют значения для баланса, но они важны для подбора установок и организации технологической схемы при проведении синтеза.

Данный пример баланса является упрощенным, так как не учитывает дополнительных компонентов, необходимых для

проведения процесса. Например, для связывания выделяющегося углекислого газа могут дополнительно использоваться щелочные реагенты, для отделения от воды могут быть использованы реагенты, образующие с водой азеотропные смеси.

2.3. Использование материального баланса при решении расчетных химических задач

Метод материального баланса также может быть использован для решения целого ряда расчетных задач, например, связанных с изменением количественных характеристик системы (растворов, смесей) в процессе разбавления, упаривания, кристаллизации, прибавления сухого вещества и т.д.

Задача 1. При хранении аммиачной селитры массой 2 т с массовой долей действующего вещества 96 % (по сухой смеси) влажность удобрения изменилась от 7 до 12 %. Рассчитать массу воды, поглощенной удобрением, и массовую долю примесей, отличных от воды, в полученном уравнении.

Решение. В данной задаче речь идет о контакте удобрения с источником влаги, в результате которого влага впитывается, что приводит к повышению массовой доли воды в удобрении. Так как в задаче не введена информация о каких-либо протекающих процессах (гидролиз нитрата аммония, вымывание действующего вещества), то возможностью данных процессов при решении задачи пренебрегают, считая, что масса действующего вещества в удобрении остается константой. Представим протекающий процесс в форме материально-потокowego графа (рис. 33).



Рисунок 33 – Материально-поточный граф процесса увлажнения аммиачной селитры

Данная схема дает четкое представление о том, что в ходе данного процесса масса сухого удобрения сохраняется, а масса всего удобрения увеличивается на величину, равную массе поглощенной внешней воды. Тогда данная задача решается простыми алгебраическими операциями:

$$w(\text{сух})_{\text{нач.}} = 100 - 7 = 93 \%;$$

$$m(\text{сух}) = 2000 \text{ кг} \cdot 0,93 = 1860 \text{ кг};$$

$$w(\text{прим})_{\text{в сух.}} = 100 - 96 = 4 \%;$$

$$m(\text{прим}) = 1860 \text{ кг} \cdot 0,04 = 74,4 \text{ кг};$$

$$w(\text{сух})_{\text{кон.}} = 100 - 12 = 88 \%;$$

$$m(\text{удобр})_{\text{кон.}} = 1860 \text{ кг} : 0,88 = 2113,6 \text{ кг};$$

$$m(\text{H}_2\text{O})_{\text{погл.}} = 2113,6 \text{ кг} - 2000 \text{ кг} = 113,6 \text{ кг};$$

$$w(\text{прим})_{\text{в кон.}} = 74,4 \text{ кг} : 2113,6 \text{ кг} = 0,035 \text{ или } 3,5 \%.$$

Задача 2. Раствор хлорида калия массой 10 т, насыщенный при 100 °С, охладили до 20 °С. Определить выход кристаллов, если при 100 °С массовая доля вещества в растворе равна 36 %, а при 20 °С – 25 %.

Решение. Исходя из приведенных в задаче значений массовых долей хлорида калия, в растворах, насыщенных при разных температурах, растворимость соли при понижении температуры понижается, и в осадок выпадает избыточная часть

вещества (кристаллизация раствора). Материально-поточковый граф процесса представлен на рис. 34.



Рисунок 34 – Материально-поточковый граф процесса кристаллизации хлорида калия

Из данной схемы следует, что масса раствора после процесса изменится на величину массы кристаллизующегося хлорида калия, при этом постоянной величиной остается масса воды в растворе. Решаем задачи, выполняя арифметические расчеты:

$$m(\text{KCl})_{\text{нач.}} = 10 \text{ т} \cdot 0,36 = 3,6 \text{ т};$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 10 \text{ т} - 3,6 \text{ т} = 6,4 \text{ т};$$

$$w(\text{H}_2\text{O})_{\text{кон.}} = 100 - 25 = 75 \text{ \%};$$

$$m(\text{р-ра})_{\text{кон.}} = 6,4 \text{ т} : 0,75 = 8,5 \text{ т};$$

$$m(\text{KCl})_{\text{крис.}} = 10 \text{ т} - 8,5 \text{ т} = 1,5 \text{ т};$$

$$\eta(\text{KCl}) = 1,5 \text{ т} : 3,6 \text{ т} = 0,417 \text{ или } 41,7 \text{ \%}.$$

Задача 3. Насыщенный раствор сульфата кобальта массой 200 кг нагрели в открытой колбе до 100 °С и выдерживали при этой температуре до образования раствора массой 120 кг. Рассчитать массу образующихся паров воды, если при кристаллизации из раствора выпадает моногидрат сульфата кобальта. Растворимость сульфата кобальта в воде при 60 °С составляет 55 г/100 г, а при 100 °С – 38,9 г/100 г.

Решение. Из условия задачи следует, что растворимость сульфата кобальта в воде при указанном повышении температуры будет уменьшаться, и из раствора будет выпадать в осадок избыток соли. Кроме того, при указанных условиях будет происходить процесс испарения воды. С учетом этих процессов материально-поточковый граф будет иметь вид (представлен рис. 35).

При анализе графа становится понятно, что изменение массы раствора будет происходить за счет кристаллизации сульфата кобальта, а также удаления воды в виде пара и в составе кристаллогидрата.

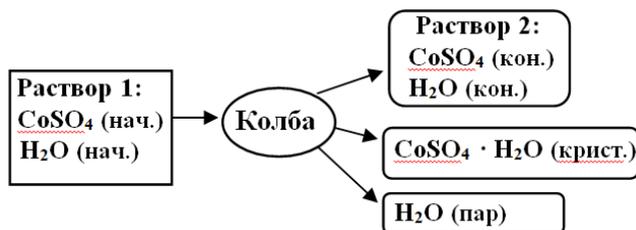


Рисунок 35 – Материально-поточковый граф процесса кристаллизации сульфата кобальта

Массовые доли соли в насыщенных при разной температуре растворах можно рассчитать из величин растворимости:

$$w(\text{CoSO}_4)_{\text{при } 60^{\circ}\text{C}} = 55 \text{ г} : (100 \text{ г} + 55 \text{ г}) = 0,355;$$

$$w(\text{CoSO}_4)_{\text{при } 100^{\circ}\text{C}} = 38,9 \text{ г} : (100 \text{ г} + 38,9 \text{ г}) = 0,28;$$

$$m(\text{CoSO}_4)_{\text{нач.}} = 200 \text{ кг} \cdot 0,355 = 71 \text{ кг};$$

$$m(\text{CoSO}_4)_{\text{кон.}} = 120 \text{ кг} \cdot 0,28 = 33,6 \text{ кг};$$

$$m(\text{CoSO}_4)_{\text{крист.}} = 71 \text{ кг} - 33,6 \text{ кг} = 37,4 \text{ кг};$$

$$m(\text{CoSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O})_{\text{крист.}} = 37,4 \text{ кг} : 155 \text{ кг/кмоль} \cdot 173 \text{ кг/кмоль} = 41,7 \text{ кг};$$

$$m(\text{H}_2\text{O})_{\text{пар.}} = 200 \text{ кг} - 120 \text{ кг} - 41,7 \text{ кг} = 38,3 \text{ кг}.$$

Задача 4. Рассчитать массу 20 %-го олеума, которая потребуется для приготовления 5 %-го олеума массой 1 т путем разбавления водой. Процессами испарения при разбавлении пренебречь.

Решение. При решении данной задачи необходимо учесть, что при разбавлении олеума водой будет протекать реакция серного ангидрида, входящего в состав олеума, с водой. Тогда для решения задачи удобно принять искомую величину как

$$m(\text{олеума})_{\text{исх.}} = x \text{ кг}.$$

Выразим через неизвестную все компоненты исходной системы:

$$m(\text{SO}_3)_{\text{нач.}} = 0,2x \text{ кг};$$

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4)_{\text{нач.}} = 0,8x \text{ кг}.$$

Значения компонентов конечной системы рассчитаем из данных задачи:

$$m(\text{SO}_3)_{\text{кон.}} = 1000 \text{ кг} \cdot 0,05 = 50 \text{ кг};$$

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4)_{\text{кон.}} = 1000 \text{ кг} - 50 \text{ кг} = 950 \text{ кг}.$$

Материально-поточковый граф процесса с отображением на нем полученных значений (известных и неизвестных) представлен на рис. 36:

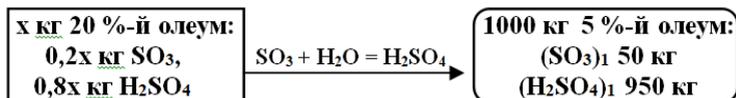


Рисунок 36 – Материально-поточковый граф процесса разбавления олеума водой

Анализ графа позволяет понять, что уменьшение массы серного ангидрида происходит на величину массы прореагировавшего ангидрида, а увеличение массы серной кислоты происходит на величину массы образующейся кислоты, связанной с массой прореагировавшего серного ангидрида через количество вещества.

$$\Delta m(\text{SO}_3) = m(\text{SO}_3)_{\text{прор.}} = (0,2x - 50) \text{ кг};$$

$$n(\text{SO}_3)_{\text{прор.}} = n(\text{H}_2\text{SO}_4)_{\text{обр.}} = (0,2x - 50) : 80 \text{ кмоль};$$

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4)_{\text{обр.}} = ((0,2x - 50) \cdot 98) : 80 = (0,245x - 61,25) \text{ кг};$$

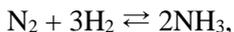
$$0,8x + 0,245x - 61,25 = 950 \text{ кг};$$

$$x = 967,7 \text{ кг}.$$

Часто вызывает затруднение выполнение расчетов состава газовых смесей на выходе после синтеза для процессов, организованных по замкнутой технологической схеме.

***Задача 5.** Определите выход продукта реакции, если в колонну синтеза аммиака поступает 8,16 л азотно-водородной смеси, в которой азот и водород находятся в стехиометрических соотношениях, а объемная доля азота составляет 24,51 %. На выходе получают газовую смесь с объемной долей аммиака 35,06 %.*

Решение. При решении данной задачи первоначальной проблемой является определение качественного состава исходной смеси. Азот с водородом вступают в реакцию, описываемую уравнением:



согласно которому объемная доля в исходной смеси при стехиометрических соотношениях должна составлять 1/4, или 25 %. По условию же задачи эта величина меньше рассчитанного

значения. Объяснением этого является представление о процессе производства аммиака, при проведении которого реакция между исходными веществами протекает с низкой степенью превращения. Для ее повышения непрореагировавшие вещества возвращаются в процесс синтеза вместе с частью продукта реакции. Поэтому в исходной смеси, кроме азота и водорода, всегда присутствует определенное количество аммиака. Тогда материально-поточковый граф процесса можно изобразить в виде, представленном на рис. 37.

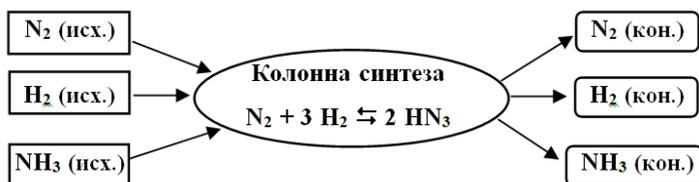


Рисунок 37 – Материально-поточковый граф процесса производства аммиака

Состав исходной газовой смеси легко рассчитывается из данных задачи:

$$V(\text{N}_2) = 8,16 \text{ л} \cdot 0,2451 = 2 \text{ л};$$

$$V(\text{H}_2) = 3 \cdot 2 \text{ л} = 6 \text{ л};$$

$$V(\text{NH}_3) = 8,16 \text{ л} - 2 \text{ л} - 6 \text{ л} = 0,16 \text{ л}.$$

Примем искомую величину за x л, отобразив через нее изменение объемов системы:

$$V(\text{N}_2 + \text{H}_2)_{\text{прор.}} = 2x \text{ л};$$

$$V(\text{N}_2 + \text{H}_2)_{\text{кон.}} = 6 \text{ л} + 2 \text{ л} - 2x \text{ л} = (8 - 2x) \text{ л};$$

$$V(\text{NH}_3)_{\text{кон.}} = (0,16 + x) \text{ л}.$$

Тогда, с учетом приведенного в условии задачи значения объемной доли аммиака в конечной смеси, получаем равенство:

$$\frac{x + 0,16}{35,06} = \frac{8 - 2x}{64,94},$$

$$x = 2 \text{ л.}$$

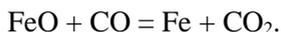
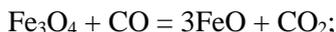
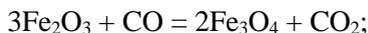
С учетом того, что из азотно-водородной смеси объемом 8 л теоретически может образоваться максимально 4 л аммиака, выход продукта равен:

$$\eta (\text{NH}_3) = 2 \text{ л} : 4 \text{ л} = 0,5, \text{ или } 50 \text{ \%}.$$

Сложности могут возникать при решении задач, связанных с расчетом состава компонентов смесей после протекания определенной последовательности химических реакций, приводящих к итоговому продукту.

***Задача 6.** Оксид железа (III) массой 130 кг нагревали в токе 31 нм³ оксида углерода (II). Рассчитать массовые доли компонентов в твердом остатке, учитывая, что в процессе полностью расходуется угарный газ, а по окончании процесса в системе не остается соединений железа (III).*

Решение. В данном случае речь идет о процессе восстановления железа из его оксида, протекающего через стадии превращений, описываемых уравнениями реакций:



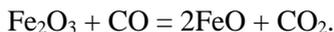
Смысловый анализ условия задачи приводит к выводу о том, что в процессе превращения первая и вторая реакции реализуются с выходом 100 % (в системе отсутствует Fe (III)). Кроме того, становится понятным, что в конечной смеси будут присутствовать как Fe, так и FeO (в противном случае в твердой смеси присутствовал бы только один компонент, массовая доля которого составляла бы 100 %). Тогда материально-поточковый

граф процесса может быть представлен следующим образом (рис. 38).



Рисунок 38 – Материально-потоковый граф процесса восстановления железа из оксида

С учетом того, что смешанный оксид полностью восстанавливается, для расчетов можно использовать переход, описываемый уравнением реакции:



По данным задачи рассчитываем количества вещества исходных реагентов:

$$n(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 130 \text{ кг} : 160 \text{ кг/кмоль} = 0,8125 \text{ кмоль} (812,5 \text{ моль}).$$

При расчете количества вещества угарного газа необходимо помнить, что технологическое обозначение н.м^3 не имеет никакого отношения к нанометрам и имеет значение «нормальный кубический метр», является сокращением более распространенной записи « м^3 (н. у.)», т. е. объем, рассчитанный при нормальных условиях. Тогда

$$n(\text{CO})_{\text{исх.}} = 31 \text{ м}^3 : 22,4 \text{ м}^3/\text{кмоль} = 1,3839 \text{ кмоль} (1383,9 \text{ моль}).$$

С учетом стехиометрических соотношений реакции:

$$n(\text{CO})_{\text{прор. 1}} = n(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 812,5 \text{ моль};$$

$$n(\text{CO})_{\text{ост.}} = 1383,9 \text{ моль} - 812,5 \text{ моль} = 571,4 \text{ моль};$$

$$n(\text{FeO}) = 2n(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 2 \cdot 812,5 \text{ моль} = 1625 \text{ моль}.$$

Во второй реакции полностью прореагирует оставшееся количество вещества CO, которое по стехиометрическим

соотношениям равно количеству вещества прореагировавшего FeO и количеству вещества образовавшегося железа:

$$n(\text{FeO})_{\text{прор.}} = n(\text{Fe}) = 571,4 \text{ моль};$$

$$n(\text{FeO})_{\text{ост.}} = 1625 \text{ моль} - 571,4 \text{ моль} = 1053,6 \text{ моль};$$

$$m(\text{Fe}) = 571,4 \text{ моль} \cdot 56 \text{ г/моль} = 31998,4 \text{ г (32 кг)};$$

$$m(\text{FeO}) = 1053,6 \text{ моль} \cdot 72 \text{ г/моль} = 75859,2 \text{ г (76 кг)};$$

$$m(\text{тв. остатка}) = 32 \text{ кг} + 76 \text{ кг} = 108 \text{ кг};$$

$$w(\text{Fe}) = 32 \text{ кг} : 108 \text{ кг} = 0,296, \text{ или } 29,6 \%;$$

$$w(\text{FeO}) = 1 - 0,296 = 0,704, \text{ или } 70,4 \%.$$

Расчет материального баланса может быть использован при решении стандартных задач, используемых, например, для подготовки обучающихся к сдаче ЕГЭ по химии. Приведем пример этого приема для решения одной из задач, предлагаемых в рамках данной процедуры.

***Задача 7.** При разложении образца карбоната бария выделился газ объемом 1,12 л (н. у.). Масса твердого остатка составила 27,35 г. После этого к остатку добавили 73 г 30 %-го раствора соляной кислоты. Определите массовую долю соляной кислоты в образовавшемся растворе.*

Решение. Для решения данной задачи необходимо четко представлять последовательность протекающих процессов и участвующие в них вещества, что позволяет сделать материально-поточный граф.

Процесс разложения соли (первый этап задачи) описывается уравнением реакции:



при этом в условии не указано, полностью ли протекает процесс. Определить это можно на основе имеющихся данных

об объеме углекислого газа и массе сухого остатка. По стехиометрическим соотношениям:

$$n(\text{CO}_2) = n(\text{BaO}) = 1,12 \text{ л} : 22,4 \text{ л/моль} = 0,05 \text{ моль};$$

$$m(\text{BaO}) = 0,05 \text{ моль} \cdot 153 \text{ г/моль} = 7,65 \text{ г}.$$

Рассчитанная масса меньше массы твердого остатка, приведенной в задаче. Следовательно, кроме образующегося оксида бария в остатке находится непрореагировавший карбонат бария. При этом оба эти вещества могут реагировать с соляной кислотой и будут полностью вступать в реакцию, так как кислота находится в избытке (это следует из вопроса задачи). Тогда общий материально-поточковый граф может быть отображен в виде, представленном на рис. 39:

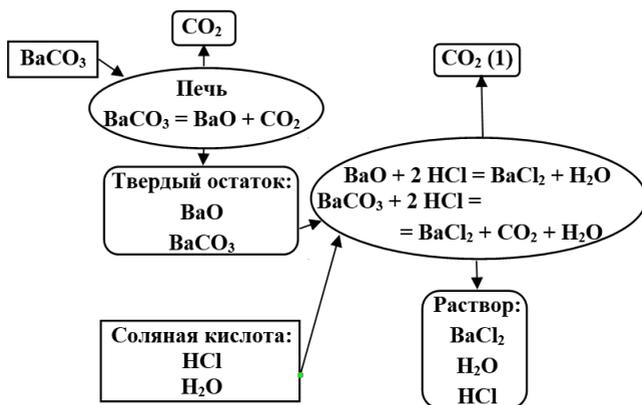


Рисунок 39 – Материально-поточковый граф процессов превращения карбоната бария в хлорид

Анализ представленного графа позволяет понять, что исходная масса хлороводорода в ходе процесса уменьшится на массу прореагировавшего хлороводорода, которая эквивалентна массам оксида и карбоната бария. Масса же конечного раствора будет представлять собой сумму масс твердого остатка и соля-

ной кислоты за вычетом массы углекислого газа, образовавшегося на второй стадии процесса. Тогда задача решается обычными арифметическими расчетами на основе стехиометрии:

$$m(\text{BaCO}_3)_{\text{ост.}} = 27,35 \text{ г} - 7,65 \text{ г} = 19,7 \text{ г};$$

$$n(\text{BaCO}_3)_{\text{ост.}} = n(\text{CO}_2)(1) = 19,7 \text{ г} : 197 \text{ г/моль} = 0,1 \text{ моль};$$

$$m(\text{HCl})_{\text{исх.}} = 73 \text{ г} \cdot 0,3 = 21,9 \text{ г};$$

$$m(\text{HCl})_{\text{прор.}} = (2 \cdot 0,05 \text{ моль} + 2 \cdot 0,1 \text{ моль}) \cdot 36,5 \text{ г/моль} = 10,95 \text{ г};$$

$$m(\text{HCl})_{\text{ост.}} = 21,9 \text{ г} - 10,95 \text{ г} = 10,95 \text{ г};$$

$$m(\text{CO}_2)(1) = 0,1 \text{ моль} \cdot 44 \text{ г/моль} = 4,4 \text{ г};$$

$$m(\text{раствора}) = 27,35 \text{ г} + 73 \text{ г} - 4,4 \text{ г} = 95,95 \text{ г};$$

$$w(\text{HCl}) = 10,95 \text{ г} : 95,95 \text{ г} = 0,114, \text{ или } 11,4 \text{ \%}.$$

Решение данной задачи не требует расчетов полного материального баланса, но его элементы, в частности представление в форме материально-потокowego графа, позволяют ясно представить весь процесс, не потеряв в расчетах значимые компоненты. Так, при решении подобной задачи в рамках ЕГЭ обычными школьными приемами (расчеты по стехиометрическим уравнениям без составления графа) участники при расчетах либо не принимали во внимание остаток неразложившегося карбоната, либо не учитывали потерю массы раствора за счет удаления из системы углекислого газа.

Приведем пример еще одной задачи, используемой в рамках заданий при подготовке к ЕГЭ, при решении которой возможно использование схематизации условия по типу материально-потокowego графа.

***Задача 8.** Твердую смесь оксида кальция и карбоната кальция с массовой долей атомов кальция 62,5 % растворили в 300 г раствора соляной кислоты. При этом наблюдалось выделение газа, и масса полученного раствора составила*

361,6 г. Выделившийся в результате реакции газ пропустили через 80 г 10 %-го раствора гидроксида натрия. Вычислите массовую долю соли в конечном растворе.

Материально-поточковый граф, позволяющий легко решить данную задачу, с одновременным внесением в него данных, приведенных в условии задачи, представлен на рис. 40.

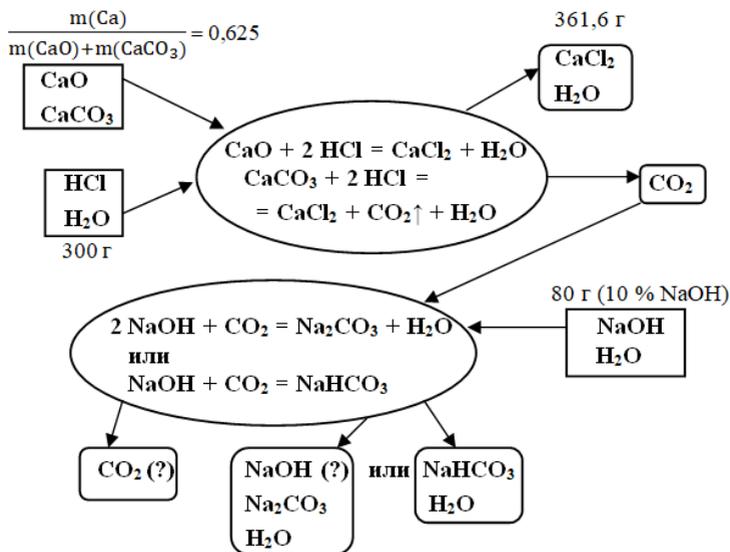


Рисунок 40 – Материально-поточковый граф процессов при переходе смеси оксида и карбоната кальция в конечный раствор

Анализируя данный граф, можно прийти к выводу о том, что для решения данной задачи необходимо определить, какая соль (карбонат или гидрокарбонат) образуется на последней стадии. Это можно определить, установив мольные соотношения углекислого газа, образовавшегося в реакции, и щелочи, входящей в состав используемого раствора. Тогда очевидно, что количество вещества углекислого газа выступает как связующее звено между началом условия задачи (состав исходной твердой

смеси) и составом полученного конечного раствора. Поскольку эта величина неизвестна, ее можно принять за неизвестную: $n(\text{CO}_2) = n(\text{CaCO}_3) = x$ моль.

Количество выделяющегося углекислого газа связывает конечную часть только с одним исходным параметром – количеством карбоната кальция. При этом, в задаче нет ни одного значения, напрямую позволяющего определить количество второй составляющей твердой смеси – количество вещества оксида кальция. Отсюда следует, что его также необходимо принять за неизвестную величину: $n(\text{CaO}) = y$ моль.

Очевидно, что при двух неизвестных величинах задача решается системой уравнений. Первый элемент системы формируется из значения массовой доли кальция в твердой смеси:

$$m(\text{Ca}) = (n(\text{CaO}) + n(\text{CaCO}_3)) \text{ моль} \cdot 40 \text{ г/моль} = (40x + 40y) \text{ г};$$

$$m(\text{твердой смеси}) = m(\text{CaCO}_3) + m(\text{CaO}) = (100x + 56y) \text{ г};$$

$$(40x + 40y) \text{ г} : (100x + 56y) \text{ г} = 0,625;$$

$$y = 4,5x.$$

Для получения второго компонента системы может быть использована масса раствора хлорида кальция, связывающая между собой массу твердой смеси, соляной кислоты и выделяющегося углекислого газа:

$$m(\text{раствора CaCl}_2) = m(\text{твердой смеси}) + m(\text{соляной кислоты}) - m(\text{CO}_2) = 100x + 56y + 300 - 44x = 361,6 \text{ г};$$

$$x + y = 1,1 \text{ г}.$$

Объединяя две составляющие, получаем систему уравнений:

$$\left. \begin{array}{l} x + y = 1,1 \\ y = 4,5x \end{array} \right\}$$

Решение данной системы приводит к значению $x = 0,2$ моль.

$$n(\text{NaOH}) = 80 \text{ г} \cdot 0,1 : 40 \text{ г/моль} = 0,2 \text{ моль}.$$

Таким образом, получаем мольные соотношения $n(\text{CO}_2) : n(\text{NaOH}) = 1 : 1$, что соответствует уравнению химической реакции получения средней соли:

$$m(\text{NaHCO}_3) = 0,2 \text{ моль} \cdot 84 \text{ г/моль} = 16,8 \text{ г.}$$

Из анализа графа очевидно, что масса конечного раствора составлена из суммы масс углекислого газа и раствора щелочи:

$$m(\text{конечного раствора}) = 0,2 \text{ моль} \cdot 44 \text{ г/моль} + 80 \text{ г} = 88,8 \text{ г.}$$

Тогда

$$w(\text{NaHCO}_3) = 16,8 \text{ г} : 88,8 \text{ г} = 0,189, \text{ или } 18,9 \%.$$

Представление информации в форме материально-потокowego графа может быть использовано и для решения задач на расчет состава равновесной смеси, включенных в структуру ЕГЭ по химии.

Задача 9. При смешении 2 моль уксусной кислоты и 2 моль этилового спирта в результате реакции этерификации к моменту наступления равновесия осталось суммарно 0,5 моль уксусной кислоты и этанола, а также некоторое количество этилацетата и воды. Определите полный состав равновесной смеси.

Очевидно, что так как обратимая реакция находится в состоянии равновесия, то в равновесной смеси будут содержаться одновременно продукты реакции и исходные компоненты. При этом количество образовавшихся продуктов будет эквивалентно количеству прореагировавших исходных соединений. Тогда материально-потоковой граф с включением в него данных задачи можно представить в следующем виде (рис. 41).

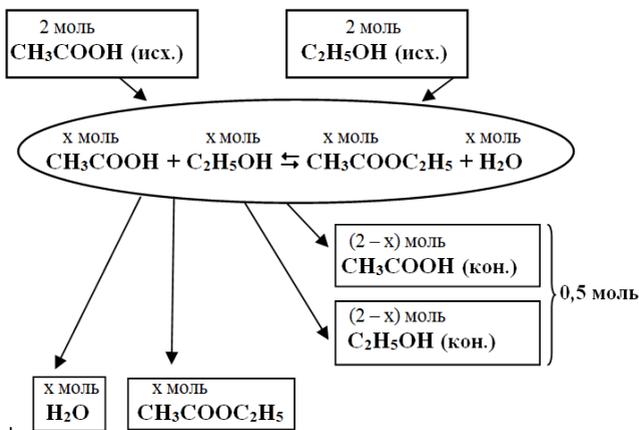


Рисунок 41 – Материально-поточковый граф процессов этерификации уксусной кислоты и этанола

Анализируя граф, можно легко найти значение x : так как концентрации этанола и уксусной кислоты в начальной смеси равны, а реакция между ними протекает в мольных соотношениях 1 : 1, то в конечной смеси они также будут находиться в равных концентрациях. Тогда

$$2 \cdot (2 - x) = 0,5 \text{ моль};$$

$$x = 1,75 \text{ моль}.$$

Задания к части 2

1. Рассчитайте расходный коэффициент исходных соединений для получения 1 кг сухого карбоната лития из насыщенных водных растворов хлорида лития и карбоната калия. Насыщенные растворы готовят при 20 °С, массовая доля хлорида лития в насыщенном при данной температуре растворе составляет 45,3 %, а карбоната калия – 34,6 %. Чистота хлорида лития составляет 98 %, карбоната калия – 76 %. Выход продукта реакции – 86 %. Растворимостью хлорида лития в воде пренебречь.

2. При окислительном дегидрировании метилового спирта выход формальдегида составил 70 % при степени конверсии метанола 65 %. Вычислите расходный коэффициент метанола на 1 т формальдегида с массовой долей альдегида 37 %, а также селективность процесса по формальдегиду.

3. Электролиз 640 г 15 %-го раствора сульфата меди (II) остановили после того, когда масса раствора уменьшилась на 32 г. К образовавшемуся раствору добавили 400 г 20 %-го раствора гидроксида натрия. Составьте материально-поточковый граф процесса и определите массовую долю щелочи в полученном растворе.

4. Объемная доля аммиака до входа в колонну синтеза аммиака составляет 2 %. На выходе из колонны объемные доли аммиака, азота и водорода составляют соответственно 35 %, 16,3 % и 48,7 %. Рассчитать объемные доли азота и водорода в газовой смеси до входа в колонну синтеза.

5. На процесс окисления при синтезе азотной кислоты поступило 5 м³ чистого аммиака и 7,25 м³ чистого кислорода. По окончании процесса аммиак в конечной смеси не обнаружен. Составить материальный баланс процесса окисления, пренебрегая побочными реакциями и считая, что процессы протекают со 100 %-м выходом.

6. При производстве азотной кислоты на первых стадиях окисления аммиака производительность по диоксиду азота составляет 1000 м³/ч. В качестве исходного сырья используется аммиачно-воздушная смесь, для приготовления которой используется воздух с объемной долей кислорода 21 % и объемной

долей азота 79 %. Воздух рассчитывается в 1,5-кратном избытке по отношению к полному окислению аммиака до диоксида азота. На стадии окисления выход монооксида составляет 60 % при селективности 80 % (оставшаяся часть окисляется до азота). Выход продукта и селективность на стадии доокисления составляют 100 %. Составить суточный материальный баланс процесса окисления аммиака.

7. Рассчитайте величину E-фактора для процесса производства 1 т уксусной кислоты окислением ацетальдегида кислородом. Известно, что 3 % альдегида вступают в альдольно-кетоновую конденсацию, а образующийся уксусный ангидрид полностью гидролизуется до кислоты. Соотношения реагентов в реакциях считать стехиометрическими, а каждую реакцию – протекающей до конца с выходом 100 %.

8. Рассчитайте атомную эффективность реакции элиминирования трет-бутилбромида под действием этилата натрия, учитывая, что реакция протекает с выходом 100 %.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящем учебном пособии раскрыты различные подходы к составлению уравнений химических реакций как основы выполнения расчетов для осуществления химического лабораторного эксперимента и организации сложных химико-технологических процессов; раскрыто содержание основных химико-технологических показателей, используемых в лабораторной и производственной практике, для количественных характеристик эффективности реализации процесса; показаны возможности приема построения материально-поточковых графов и приведены таблицы материального баланса химического процесса для решения расчетных химических задач, в том числе при подготовке обучающихся для получения более высоких результатов при сдаче ЕГЭ.

Пособие способствует развитию у студентов математического аппарата, необходимого как для решения расчетных задач химического содержания, так и для планирования деятельности при реализации целей химического синтеза, исследовательских работ и проектов на уроке и в рамках внеурочной работы обучающихся. Каждая глава дополнительно снабжена заданиями для решения, позволяющими активизировать самостоятельную работу для более качественного освоения материала.

Учебное пособие может быть использовано как для подготовки первокурсников к решению химических задач разного уровня сложности, так и для подготовки студентов старших курсов к проведению расчетов химико-технологических производственных процессов и синтеза. Данное

издание может использоваться учителями школ и преподавателями учреждений дополнительного образования как источник дополнительного материала при организации уроков, внеурочной исследовательской деятельности и дополнительных занятий, направленных на повышение качества результатов обучающихся при выполнении заданий ЕГЭ. Авторы будут благодарны читателям за замечания и предложения по улучшению содержания учебного пособия и формы изложения материала.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

Основная литература

1. Медведев, Д.А. Математическая индивидуальность расчетных задач по химии: пособие для учителей / Д.А. Медведев, С.А. Войтукевич. – Екатеринбург: Уральский федеральный университет, 2015. – 128 с. – ISBN 978-5-7996-1439-3. – URL: <https://www.iprbookshop.ru/70561.html> (дата обращения: 22.06.2023).

2. Общая химическая технология и химические реакторы. Сборник задач: учебное пособие / Н.Ю. Санникова, А.С. Губин, Л.А. Власова [и др.]. – Воронеж: Воронежский государственный университет инженерных технологий, 2021. – 60 с. – ISBN 978-5-00032-534-6 // IPR SMART: [сайт]. – URL: <https://www.iprbookshop.ru/119643.html> (дата обращения: 22.06.2023).

Дополнительная литература

3. Всероссийские студенческие олимпиады по общей и неорганической химии: задачник / Р.Р. Назмутдинов, Т.П. Петрова, Т.Е. Бусыгина, Е.Е. Стародубец. – Казань: Казанский национальный исследовательский технологический университет, 2018. – 90 с. – ISBN 978-5-7882-2446-6. – URL: <https://www.iprbookshop.ru/100522.html> (дата обращения: 22.06.2023).

4. Нифантьев, Э.Е. Основы прикладной химии: учебное пособие для студентов педагогических вузов по специальности 011000 «Химия» / Э.Е. Нифантьев, Н.Г. Парамонова. – Москва: Владос, 2002. – 139 с. – ISBN 5-691-00879-X.

5. Основы расчетов химических реакторов: учебно-методическое пособие / Ф.Р.Гариева, И.Н.Гончарова, А.Г.Сафиулина [и др.]. – Казань: Издательство КНИТУ, 2022. – 80 с. – ISBN 978-5-7882-3152-5. – URL: <https://www.iprbookshop.ru/129148.html> (дата обращения: 22.06.2023).

6. Соколов, Р.С. Химическая технология: в 2 т. Т. 1: учебное пособие для студентов высших учебных заведений / Р.С. Соколов. – Москва: ВЛАДОС, 2000. – 368 с. – ISBN 5-691-00355-0.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Аранская, О.С. Сборник задач и упражнений по химической технологии: учебное пособие для педагогических институтов по химическим и биологическим специальностям / О.С. Аранская. – Минск: Вышэйшая школа, 1983. – 206 с.

2. Ахметов, М.А. К методике формирования понятия «уравнение химической реакции» / М.А. Ахметов // Химия в школе. – 2014. – № 9. – С. 29–32.

3. Ахметов, Н.К. Как мы составляем уравнения окислительно-восстановительных реакций / Н.К. Ахметов, А.Р. Нурахметова, А.Е. Сагимбаева // Химия в школе. – 2014. – № 9. – С. 38–40.

4. Бабков, А.В. Секреты стехиометрии / А.В. Бабков // Химия в школе. – 2013. – № 6. – С. 50–53.

5. Елфимов, В.И. Некоторые новые подходы к составлению уравнений окислительно-восстановительных реакций / В.И. Елфимов, Е.М. Мясоедов, И.В. Степина // Вестник МГСУ. – 2015. – № 3. – С. 108–118.

6. Куринной, В.И. Очерк развития химической атомистики в XIX веке / В.И. Куринной. – Москва: Изд-во Акад. наук СССР, 1960. – 158 с.

7. Леенсон, И.А. Химические иероглифы: от Дальтона до эндодральных фуллеренов / И.А. Леенсон // Химия и жизнь. – 2013. – № 5. – URL: [https://https://hij.ru/read/2613/](https://hij.ru/read/2613/) (дата обращения: 01.09.2023).

8. Менделеев, Д.И. Основы химии в 4 т. Том 1 / Д.И. Менделеев. – Москва: Юрайт, 2023. – 310 с. – (Антология мысли). – ISBN 978-5-534-02339-8. – Текст : электронный // Образовательная платформа Юрайт: [сайт]. – URL: <https://urait.ru/bcode/514422> (дата обращения: 06.09.2023).

9. Миттова, И.Я. История химии с древнейших времен до конца XX века: в 2 т. Т. 1: учебное пособие / И.Я. Миттова, А.М. Самойлов. – Долгопрудный: Интеллект, 2009. – 416 с.

10. Михайлов, О.В. О целесообразности использования понятия «степень окисления атома» при подборе стехиометрических коэффициентов в уравнениях окислительно-восстановительных реакций / О.В. Михайлов // Российский химический журнал. – 2015. – Т. 59. – № 5–6. – С. 74–84.

11. Николукин, М.С. Разработка алгоритма поиска стехиометрических коэффициентов химических уравнений / М.С. Николукин // Современные наукоемкие технологии. – 2019. – № 1. – С. 99–103.

12. Сборник задач по химической технологии: учебное пособие для студентов химических и химико-биологических специальностей педагогических институтов / И.И. Беляева, В.А. Трофимов, М.Ю. Тихвинская [и др.]. – Москва: Просвещение, 1982. – 143 с.

13. Сутягин, А.А. Расчётные задачи на определение состава растворов и смесей / А.А. Сутягин // Химия в школе. – 2022. – № 4. – С. 31–35.

14. Сутягин, А.А. Решение расчётных задач: составляем материальный баланс / А.А. Сутягин // Химия в школе. – 2019. – № 7. – С. 21–24.

15. Сутягин, А.А. Схематизация при решении расчётных химических задач / А.А. Сутягин // Актуальные проблемы науки, производства и химического образования: материалы XIII Международной научно-практической конференции (г. Астрахань, 28–30 ноября 2022 г.) / ред.-сост.: Э.Ф. Матвеева, С.Б. Носачев. – Астрахань: Астраханский государственный университет им. В.Н. Татищева, 2023. – С. 76–79.

16. Constable, D.J.C. Metrics to «green» chemistry – which are the best? / D.J.C. Constable, A.D. Curzons, V.L. Cunningham // Green Chemistry. – 2002. – V. 4. – № 6. – P. 521–527.

17. Sheldon, R.A. Metrics of green chemistry: waste minimization / R.A. Sheldon, M.L. Bode, S.G. Akakios // Current opinion in green and sustainable chemistry. – 2022. – V. 33. – P. 100569.

18. Tobiszewski, M. Green chemistry metrics with special reference to green analytical chemistry / M. Tobiszewski, M. Mariusz, G. Agnieszka, N. Jacek // Molecules. – 2015. – V. 20. – № 6. – P. 10928–10946.

Учебное издание

Андрей Александрович Сутягин
Владимир Владимирович Меньшиков

МАТЕРИАЛЬНЫЙ БАЛАНС ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ: ОСНОВЫ РАСЧЕТОВ

Учебное пособие

ISBN 978-5-907790-48-3

Работа рекомендована РИС ЮУрГГПУ
Протокол № 29 от 09.06.23 г.

Редактор О.В. Боярская
Технический редактор О.М. Нежиренко

Издательство ЮУрГГПУ
454080, г. Челябинск, пр. Ленина, 69

Подписано в печать 11.10.2023 г.

Объем 3,32 уч.-изд. л. (6,2 усл.п.л.)

Тираж 100 экз.

Бумага офсетная

Формат 60x84 1/16

Заказ № _____

Отпечатано с готового оригинал-макета
в типографии ЮУрГГПУ
454080, г. Челябинск, пр. Ленина, 69