

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ

«БРАТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Кафедра Промышленной теплоэнергетики

УТВЕРЖДАЮ:

Первый проректор

_____ Е.И. Луковникова

« _____ » _____ 201__ г.

**РАБОЧАЯ ПРОГРАММА ДИСЦИПЛИНЫ
ХИМИЯ ВОДЫ И ВОДОПОДГОТОВКА**

Б1.В.ДВ.8.2

НАПРАВЛЕНИЕ ПОДГОТОВКИ

13.03.01 Теплоэнергетика и теплотехника

ПРОФИЛЬ ПОДГОТОВКИ

Промышленная теплоэнергетика

Программа академического бакалавриата

Квалификация (степень) выпускника: бакалавр

| | |
|--|-----------|
| 1. ПЕРЕЧЕНЬ ПЛАНИРУЕМЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ ОБУЧЕНИЯ ПО ДИСЦИПЛИНЕ, СООТНЕСЕННЫХ С ПЛАНИРУЕМЫМИ РЕЗУЛЬТАТАМИ ОСВОЕНИЯ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЙ ПРОГРАММЫ | 3 |
| 2. МЕСТО ДИСЦИПЛИНЫ В СТРУКТУРЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЙ ПРОГРАММЫ | 3 |
| 3. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЪЕМА ДИСЦИПЛИНЫ | 4 |
| 3.1 Распределение объёма дисциплины по формам обучения..... | 4 |
| 3.2 Распределение объёма дисциплины по видам учебных занятий и трудоемкости | 5 |
| 4. СОДЕРЖАНИЕ ДИСЦИПЛИНЫ | 5 |
| 4.1 Распределение разделов дисциплины по видам учебных занятий | 5 |
| 4.2 Содержание дисциплины, структурированное по разделам и темам | 8 |
| 4.3 Лабораторные работы..... | 35 |
| 4.4 Семинары / практические занятия..... | 35 |
| 4.5. Контрольные мероприятия: курсовой проект (курсовая работа), контрольная работа, РГР, реферат..... | 35 |
| 5. МАТРИЦА СООТНЕСЕНИЯ РАЗДЕЛОВ УЧЕБНОЙ ДИСЦИПЛИНЫ К ФОРМИРУЕМЫМ В НИХ КОМПЕТЕНЦИЯМ И ОЦЕНКЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ОСВОЕНИЯ ДИСЦИПЛИНЫ | 35 |
| 6. ПЕРЕЧЕНЬ УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ ОБУЧАЮЩИХСЯ ПО ДИСЦИПЛИНЕ | 36 |
| 7. ПЕРЕЧЕНЬ ОСНОВНОЙ И ДОПОЛНИТЕЛЬНОЙ ЛИТЕРАТУРЫ, НЕОБХОДИМОЙ ДЛЯ ОСВОЕНИЯ ДИСЦИПЛИНЫ..... | 36 |
| 8. ПЕРЕЧЕНЬ РЕСУРСОВ ИНФОРМАЦИОННО – ТЕЛЕКОММУНИКАЦИОННОЙ СЕТИ «ИНТЕРНЕТ» НЕОБХОДИМЫХ ДЛЯ ОСВОЕНИЯ ДИСЦИПЛИНЫ | 37 |
| 9. МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ДЛЯ ОБУЧАЮЩИХСЯ ПО ОСВОЕНИЮ ДИСЦИПЛИНЫ..... | 37 |
| 9.1. Методические указания для обучающихся по выполнению лабораторных работ.. | 37 |
| 10. ПЕРЕЧЕНЬ ИНФОРМАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ПРИ ОСУЩЕСТВЛЕНИИ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО ПРОЦЕССА ПО ДИСЦИПЛИНЕ | 43 |
| 11. ОПИСАНИЕ МАТЕРИАЛЬНО-ТЕХНИЧЕСКОЙ БАЗЫ, НЕОБХОДИМОЙ ДЛЯ ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО ПРОЦЕССА ПО ДИСЦИПЛИНЕ | 43 |
| Приложение 1. Фонд оценочных средств для проведения промежуточной аттестации обучающихся по дисциплине..... | 44 |
| Приложение 2. Аннотация рабочей программы дисциплины | 47 |
| Приложение 3. Протокол о дополнениях и изменениях в рабочей программе | 48 |

1. ПЕРЕЧЕНЬ ПЛАНИРУЕМЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ ОБУЧЕНИЯ ПО ДИСЦИПЛИНЕ, СООТНЕСЕННЫХ С ПЛАНИРУЕМЫМИ РЕЗУЛЬТАТАМИ ОСВОЕНИЯ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЙ ПРОГРАММЫ

Вид деятельности выпускника

Дисциплина охватывает круг вопросов, относящихся к производственно-технологическому виду профессиональной деятельности выпускника в соответствии с компетенциями и видами деятельности, указанными в учебном плане.

Цель дисциплины

Дать бакалаврам знания о физико-химических основах процессов образования веществ; образования отложений в растворах; электролиза, коррозии и др.; которые протекают в водопаровом и газовом трактах источников теплоснабжения.

Задачи дисциплины

В задачи изучения дисциплины входят понимание основ термохимии, химии воды и современных методов водоподготовки.

| Код компетенции | Содержание компетенций | Перечень планируемых результатов обучения по дисциплине |
|-----------------|--|---|
| 1 | 2 | 3 |
| ПК-10 | готовность к участию в работах по освоению и доводке технологических процессов | Знать: - Теоретические основы и терминологию химической термодинамики, термодинамической теории растворов и водоподготовки. Уметь: - рассчитывать тепловые эффекты химических реакций; определять растворимость различных веществ в растворах. Владеть: - методиками выбора технологий химии воды и водоподготовки. |

2. МЕСТО ДИСЦИПЛИНЫ В СТРУКТУРЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЙ ПРОГРАММЫ

Дисциплина Б1.В.ДВ.8.2 «Химия воды и водоподготовка» относится к элективной части.

Дисциплина «Химия воды и водоподготовка» базируется на знаниях, полученных при изучении таких учебных дисциплин как: химия.

Основываясь на изучении перечисленных дисциплин, Химия воды и водоподготовка представляет основу для изучения дисциплин: «Источники теплоснабжения», «Системы теплоснабжения», «Котельные установки и парогенераторы».

Такое системное междисциплинарное изучение направлено на достижение требуемого ФГОС уровня подготовки по квалификации бакалавр.

3. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЪЕМА ДИСЦИПЛИНЫ

3.1. Распределение объема дисциплины по формам обучения

- для набора 2015, 2016 года

| Форма обучения | Курс | Семестр | Трудоемкость дисциплины в часах | | | | | | Курсовая работа (проект), контрольная работа, реферат, РГР | Вид промежуточной аттестации |
|----------------------------------|------|---------|---------------------------------|------------------|--------|---------------------|----------------------|------------------------|--|------------------------------|
| | | | Всего часов (с экз.) | Аудиторных часов | Лекции | Лабораторные работы | Практические занятия | Самостоятельная работа | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
| Очная | 2 | 4 | 144 | 36 | 18 | - | 18 | 72 | - | Экзамен |
| Заочная | 3 | - | 144 | 16 | 8 | - | 8 | 119 | - | Экзамен |
| Заочная (ускоренное обучение) | 1 | - | 144 | 12 | 6 | - | 6 | 51 | - | Экзамен |
| Очно-заочная | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |

- для набора 2017, 2018 года

| Форма обучения | Курс | Семестр | Трудоемкость дисциплины в часах | | | | | | Курсовая работа (проект), контрольная работа, реферат, РГР | Вид промежуточной аттестации |
|----------------------------------|------|---------|---------------------------------|------------------|--------|---------------------|----------------------|------------------------|--|------------------------------|
| | | | Всего часов (с экз.) | Аудиторных часов | Лекции | Лабораторные работы | Практические занятия | Самостоятельная работа | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
| Очная | 2 | 4 | 144 | 36 | 18 | - | 18 | 72 | - | Экзамен |
| Заочная | 3 | - | 144 | 16 | 8 | - | 8 | 119 | - | Экзамен |
| Заочная (ускоренное обучение) | 1 | - | 144 | 8 | 4 | - | 4 | 55 | - | Экзамен |
| Очно-заочная | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |

3.2. Распределение объема дисциплины по видам учебных занятий и трудоемкости

| Вид учебных занятий | Трудо- емкость (час.) | в т.ч. в интерактивной, активной, иннова- ционной формах, (час.) | Распределение по семестрам, час |
|--|-----------------------------|--|---------------------------------------|
| | | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| I. Контактная работа обучающихся с преподавателем (всего) | 36 | 11 | 36 |
| Лекции (Лк) | 18 | 5 | 18 |
| Практические занятия (ПЗ) | 18 | 6 | 18 |
| II. Самостоятельная работа обучающихся (СР) | 72 | | 72 |
| Подготовка к практическим занятиям | 36 | - | 36 |
| Подготовка к экзамену в течении семестра | 36 | - | 36 |
| III. Промежуточная аттестация экзамен | 36 | - | 36 |
| Общая трудоемкость дисциплины час. | 144 | | 144 |
| зач. ед. | 4 | | 4 |

4. СОДЕРЖАНИЕ ДИСЦИПЛИНЫ

4.1. Распределение разделов дисциплины по видам учебных занятий

- для очной формы обучения:

| № раз- дела и темы | Наименование раздела и тема дисциплины | Трудо- ем- кость, (час.) | Виды учебных занятий, включая самостоятельную работу обучающихся и трудоемкость; (час.) | | |
|-----------------------------|---|-----------------------------------|---|-------------------------|---|
| | | | учебные занятия | | самостоя- тельная работа обучаю- щихся* |
| | | | лекции | практические занятия | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 1. | Первое и второе начало термодинамики. Химическое равновесие | 33 | 6 | 5 | 22 |
| 1.1. | Первое начало термодинамики. Основные определения. Закон Гесса. Термохимия | 3 | 1 | - | 2 |
| 1.2. | Теплота образования и сгорания различных веществ. Зависимость теплового эффекта от температуры | 9 | 1 | 2 | 6 |
| 1.3. | Теплоемкость. Зависимость теплоемкости от температуры | 3 | 1 | - | 2 |
| 1.4. | Второе начало термодинамики | 3 | 1 | - | 2 |
| 1.5. | Энергии Гиббса и Гельмгольца | 3 | 1 | - | 2 |
| 1.6. | Химическое равновесие. Константа равновесия химической реакции. Уравнение изотермы химической реакции | 12 | 1 | 3 | 8 |

| | | | | | |
|-----------|--|------------|-----------|-----------|-----------|
| 2. | Термодинамика растворов | 27 | 4 | 5 | 18 |
| 2.1. | Образование растворов. Основные определения | 12 | 1 | 3 | 8 |
| 2.2. | Закон Рауля. Температура кристаллизации и кипения разбавленных растворов | 12 | 2 | 2 | 8 |
| 2.3. | Растворы электролитов. Теория электролитической диссоциации | 3 | 1 | - | 2 |
| 3. | Водоподготовка в энергетике | 48 | 8 | 8 | 32 |
| 3.1. | Природные воды. Водный баланс ТЭС. Технологические показатели качества воды | 18 | 2 | 4 | 12 |
| 3.2. | Образование отложений в паровых котельных агрегатах, тепловых сетях, теплообменниках и их предотвращение | 21 | 3 | 4 | 14 |
| 3.3. | Загрязнение пара и способы борьбы с ним | 9 | 3 | - | 6 |
| | ИТОГО | 108 | 18 | 18 | 72 |

- для заочной формы обучения:

| № раздела и темы | Наименование раздела и тема дисциплины | Трудоемкость, (час.) | Виды учебных занятий, включая самостоятельную работу обучающихся и трудоемкость; (час.) | | |
|------------------|---|----------------------|---|----------------------|-------------------------------------|
| | | | учебные занятия | | самостоятельная работа обучающихся* |
| | | | лекции | практические занятия | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 1. | Первое и второе начало термодинамики. Химическое равновесие | 42,5 | 3 | 2 | 37,5 |
| 1.1. | Первое начало термодинамики. Основные определения. Закон Гесса. Термохимия | 4,25 | 0,5 | - | 3,75 |
| 1.2. | Теплота образования и сгорания различных веществ. Зависимость теплового эффекта от температуры | 21,25 | 0,5 | 2 | 18,75 |
| 1.3. | Теплоемкость. Зависимость теплоемкости от температуры | 4,25 | 0,5 | - | 3,75 |
| 1.4. | Второе начало термодинамики | 4,25 | 0,5 | - | 3,75 |
| 1.5. | Энергии Гиббса и Гельмгольца | 4,25 | 0,5 | - | 3,75 |
| 1.6. | Химическое равновесие. Константа равновесия химической реакции. Уравнение изотермы химической реакции | 4,25 | 0,5 | - | 3,75 |
| 2. | Термодинамика растворов | 34 | 2 | 2 | 30 |
| 2.1. | Образование растворов. Основные определения | 4,25 | 0,5 | | 3,75 |
| 2.2. | Закон Рауля. Температура кристаллизации и кипения разбавленных растворов | 21,25 | 0,5 | 2 | 18,75 |

| | | | | | |
|-----------|--|-------------|----------|----------|-------------|
| 2.3. | Растворы электролитов. Теория электролитической диссоциации | 8,5 | 1 | - | 7,5 |
| 3. | Водоподготовка в энергетике | 58,5 | 3 | 4 | 51,5 |
| 3.1. | Природные воды. Водный баланс ТЭС. Технологические показатели качества воды | 42,5 | 1 | 4 | 37,5 |
| 3.2. | Образование отложений в паровых котельных агрегатах, тепловых сетях, теплообменниках и их предотвращение | 8,5 | 1 | - | 7,5 |
| 3.3. | Загрязнение пара и способы борьбы с ним | 7,5 | 1 | - | 6,5 |
| | ИТОГО | 135 | 8 | 8 | 119 |

- для заочной формы обучения (ускоренное обучение):

| № раздела и темы | Наименование раздела и тема дисциплины | Трудоемкость, (час.) | Виды учебных занятий, включая самостоятельную работу обучающихся и трудоемкость; (час.) | | |
|------------------|---|----------------------|---|----------------------|-------------------------------------|
| | | | учебные занятия | | самостоятельная работа обучающихся* |
| | | | лекции | практические занятия | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 1. | Первое и второе начало термодинамики. Химическое равновесие | 23 | 3 | 2 | 18 |
| 1.1. | Первое начало термодинамики. Основные определения. Закон Гесса. Термохимия | 2,25 | 0,5 | - | 1,75 |
| 1.2. | Теплота образования и сгорания различных веществ. Зависимость теплового эффекта от температуры | 11,25 | 0,5 | 2 | 8,75 |
| 1.3. | Теплоемкость. Зависимость теплоемкости от температуры | 2,25 | 0,5 | - | 1,75 |
| 1.4. | Второе начало термодинамики | 2,25 | 0,5 | - | 1,75 |
| 1.5. | Энергии Гиббса и Гельмгольца | 2,5 | 0,5 | - | 2 |
| 1.6. | Химическое равновесие. Константа равновесия химической реакции. Уравнение изотермы химической реакции | 2,5 | 0,5 | - | 2 |
| 2. | Термодинамика растворов | 18 | 1,5 | 2 | 14,5 |
| 2.1. | Образование растворов. Основные определения | 2,5 | 0,5 | | 2 |
| 2.2. | Закон Рауля. Температура кристаллизации и кипения разбавленных растворов | 11,5 | 0,5 | 2 | 9 |
| 2.3. | Растворы электролитов. Теория электролитической диссоциации | 4 | 0,5 | - | 3,5 |
| 3. | Водоподготовка в энергетике | 22 | 1,5 | 2 | 18,5 |
| 3.1. | Природные воды. Водный баланс ТЭС. Технологические показатели качества воды | 13 | 0,5 | 2 | 10,5 |

| | | | | | |
|------|--|-----------|----------|----------|-----------|
| 3.2. | Образование отложений в паровых котельных агрегатах, тепловых сетях, теплообменниках и их предотвращение | 4,5 | 0,5 | - | 4 |
| 3.3. | Загрязнение пара и способы борьбы с ним | 4,5 | 0,5 | - | 4 |
| | ИТОГО | 63 | 6 | 6 | 51 |

4.2. Содержание дисциплины, структурированное по разделам и темам

Раздел 1. Первое и второе начало термодинамики. Химическое равновесие.

Тема 1.1. Первое начало термодинамики. Основные определения. Закон Гесса. Термохимия.

Лекция проводится в интерактивной форме: лекция-прессконференция (1 час.)

Химическая термодинамика изучает приложения термодинамики к разнообразным химическим процессам.

Основными задачами химической термодинамики являются:

- 1) определение тепловых (энергетических) эффектов химических реакций и фазовых переходов;
- 2) установление принципиальной возможности и направления самопроизвольного (без затрат энергии извне) протекания процессов в заданных условиях;
- 3) определение условий химического равновесия.

Основные понятия, определения и формулы. Объектом изучения в химической термодинамике является *система* – совокупность веществ (компонентов) в указанном фазовом состоянии, находящихся во взаимодействии и отделенных от окружающей среды условной или реальной граничной поверхностью.

Гомогенной называется физически однородная система, внутри которой нет поверхностей раздела между частями системы с различными свойствами. Гомогенными системами являются, например, физически однородные жидкие или твердые растворы, чистый сухой воздух (поликомпонентные системы).

Гетерогенные системы физически неоднородны, имеют поверхности раздела между частями с различными свойствами и состоят из двух или более фаз.

Фаза – совокупность всех гомогенных частей системы, одинаковых по химическому составу, структуре и по всем интенсивным (не зависящим от количества вещества) физическим и химическим свойствам и отделенных от других частей системы поверхностью раздела. Так, жидкая вода в равновесии с паром и льдом образует гетерогенную трехфазную систему.

Параметрами состояния называются те свойства системы, которых оказывается достаточно для однозначной характеристики ее состояния.

Внутренняя энергия (обозначается латинской буквой U) представляет собой функцию состояния, которая характеризует общий запас энергии системы и включает в себя все виды энергий движения и взаимодействия всех частиц, составляющих систему: атомов, ядер, электронов, молекул и др. Но в нее не входят кинетическая энергия системы в целом и потенциальная энергия, определяемая ее положением в поле внешних сил.

Всякое изменение параметров состояния называется *процессом*.

*Круговым** называют процесс, в ходе которого происходит последовательный ряд изменений параметров состояния, заканчивающийся возвращением этих параметров к их первоначальным значениям.

Термохимия представляет собой один из разделов химической термодинамики, в котором объектом изучения являются тепловые эффекты процессов, теплоемкости веществ и другие связанные с ними величины. Основная задача термохимии заключается в прямом или косвенном определении (путем измерений или вычислений) тепловых эффектов химических реакций и фазовых превращений. Другой важной задачей термохимии является изучение теплоемкости веществ.

Тепловым эффектом химической реакции называется количество тепла, которое выделяется или поглощается при необратимом проведении реакции в условиях, когда

* температуры исходных веществ и продуктов реакции одинаковы;

* давление или объем постоянны ($P = const$ или $V = const$);

* не совершается никакой другой работы, кроме работы расширения (сжатия), т.е. $W' = 0$.

Закон Гесса как следствие первого начала термодинамики

Закон Гесса является основным законом термохимии:

Тепловой эффект процесса не зависит от пути его протекания (числа промежуточных стадий), а зависит лишь от начального и конечного состояний системы при условии, что давление и температура или объем системы и температура в ходе всего процесса остаются постоянными, а единственной формой работы является работа против внешнего давления.

Теплота химического процесса, протекающего в изохорно-изотермических или изобарно-изотермических условиях, приобретает свойства функций состояния, соответственно, внутренней энергии U или энтальпии H и равна $Q_p = \Delta H$, а $Q_v = \Delta U$. Поэтому только в изохорных и изобарных условиях проведения процесса закон Гесса выполняется строго ($W' = 0$). Однако при совершении системой полезной (немеханической) работы ($W' \neq 0$) теплота реакции может существенно зависеть от промежуточных стадий реакции.

Закон Гесса является следствием первого начала термодинамики. Покажем это на примере кругового процесса (цикла)

Если система совершила круговой процесс, вернувшись в исходное состояние, то изменения ее внутренней энергии и энтальпии как функций состояния равны нулю, а значит алгебраическая сумма балансов теплоты и работы равна нулю:

$$\Delta U = \Delta H = \sum Q_i + \sum W_i = 0.$$

Отсюда следует закон Гесса: если

$$\Delta U = \Delta H = 0 \text{ и } \sum W_i = 0, \text{ то } \sum Q_i = 0.$$

Иными словами, если система совершила круговой физико-химический процесс и баланс работы равен нулю, то баланс тепла равен нулю.

Закон Гесса позволяет рассчитывать неизвестные тепловые эффекты химических реакций исходя из известных величин тепловых эффектов небольшого числа реакций, таких как, например, реакции образования сложных веществ из простых или реакции сгорания в кислороде (фторе). При таких расчетах используются справочные данные по энтальпиям (теплотам) образования и сгорания веществ.

Тема 1.2. Теплота образования и сгорания различных веществ. Зависимость теплового эффекта от температуры.

Теплотой образования сложного вещества (химического соединения) называется тепловой эффект образования 1 моля этого соединения из простых веществ, взятых в наиболее устойчивых при данных условиях модификациях.

Лекция проводится в интерактивной форме: лекция-беседа, лекция с разбором конкретных ситуаций (1 час.).

В стандартных условиях теплоту образования принято обозначать следующей комбинацией символов – $\Delta H_{f,298}^{\circ}$, где f – образование, “^o” – давление $P = 101325$ Па и температура $T = 298.15$ К.

Для простого вещества теплота образования приравнивается нулю.

Теплота сгорания вещества – тепловой эффект сгорания 1 моля данного вещества в избытке окислителя (кислорода) до определенных конечных продуктов окисления CO_2 , $\text{H}_2\text{O(ж)}$, N_2 , SO_2

Энтальпия сгорания условно обозначается как $\Delta H_{c,298}^{\circ}$, где “с” – горение.

Энтальпия сгорания указанных продуктов окисления в стандартных условиях принята равной нулю и является условной точкой отсчета тепловых эффектов:

Тепловой эффект химической реакции равен разности сумм теплот (энтальпий) образования продуктов реакции и исходных веществ (с учетом стехиометрических коэффициентов).

$$\Delta H_{298}^{\circ} = [c \cdot \Delta H_{f,298,C}^{\circ} + d \cdot \Delta H_{f,298,D}^{\circ}] - [a \cdot \Delta H_{f,298,A}^{\circ} + b \cdot \Delta H_{f,298,B}^{\circ}]$$

Тепловой эффект химической реакции равен разности сумм теплот (энтальпий) сгорания исходных веществ и продуктов реакции (с учетом стехиометрических коэффициентов).

$$\Delta H_{298}^{\circ} = [a \cdot \Delta H_{c,298,A}^{\circ} + b \cdot \Delta H_{c,298,B}^{\circ}] - [c \cdot \Delta H_{c,298,C}^{\circ} + d \cdot \Delta H_{c,298,D}^{\circ}]$$

Зависимость тепловых эффектов от температуры. Закон Кирхгофа

Пользуясь законом Гесса и его следствиями, можно вычислять тепловые эффекты при тех температурах, для которых известны энтальпии образования или сгорания для всех участвующих в реакции веществ. В справочниках эти величины обычно приводятся для $T = 298$ К. Для того, чтобы рассчитать тепловой эффект при других значениях температуры, нужно знать вид зависимости $\Delta H = f(T)$.

Изменение теплоемкости в ходе реакции ΔC_p является температурным коэффициентом теплового эффекта

$$\frac{d(\Delta H)}{dT} = \Delta C_p$$

Уравнение является математической формулировкой закона Кирхгофа (в дифференциальной форме) для изобарных условий проведения реакции.

Для реакции в изохорных условиях

$$\frac{d(\Delta U)}{dT} = \Delta C_v$$

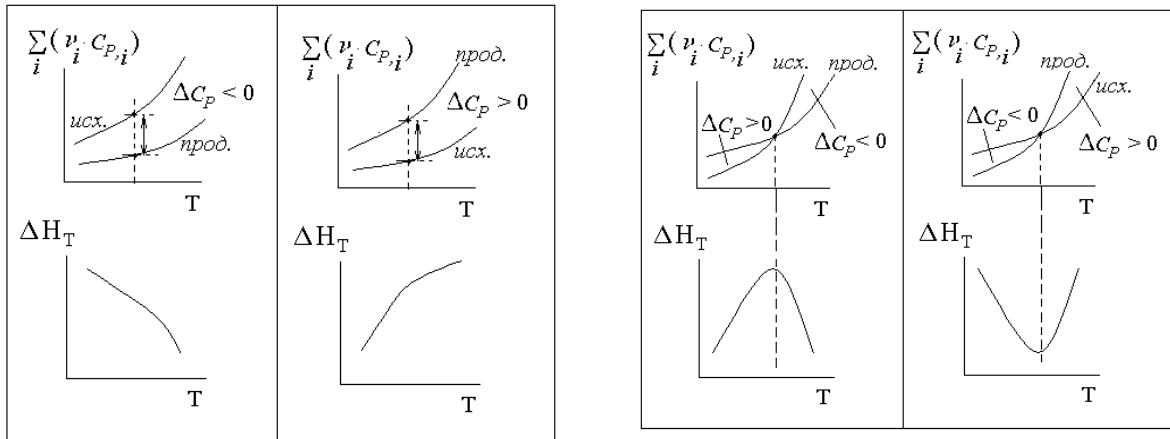
Из закона Кирхгофа следует, что температурный коэффициент теплового эффекта химической реакции равен изменению (в результате реакции) теплоемкости системы.

Характер зависимости теплового эффекта от температуры определяется знаком температурного коэффициента теплового эффекта (ΔC_p):

1. Если $\Delta C_p = 0$, то производная $\frac{d(\Delta H)}{dT} = 0$ и, следовательно, *тепловой эффект реакции не зависит от температуры* $\Delta H_T = \text{const} \neq f(T)$.

2. Если температурный коэффициент теплового эффекта реакции больше нуля ($\Delta C_p > 0$), то и производная $\frac{d(\Delta H)}{dT} > 0$ является положительной величиной. Следовательно, *тепловой эффект реакции с ростом температуры увеличивается*

3. При отрицательном значении температурного коэффициента ($\Delta C_p < 0$) у производной такой же знак $\frac{d(\Delta H)}{dT} < 0$, и, следовательно, *тепловой эффект реакции с ростом температуры уменьшается*

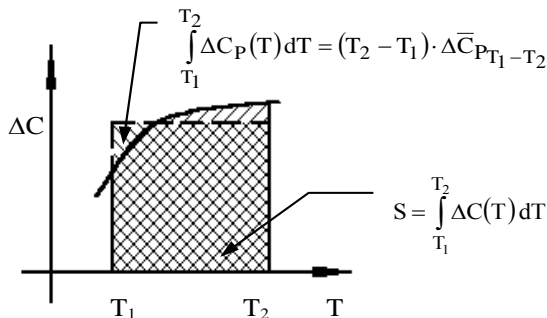


4. Температурный коэффициент теплового эффекта химической реакции может иметь при различных температурах разные знаки, как это показано на рис. I. 9. В этих случаях на зависимостях $\Delta H_T = f(T)$ появляются экстремумы.

Формулы для расчета изобарного теплового эффекта при любой заданной температуре T можно получить, проинтегрировав уравнение Кирхгофа в пределах от 298 до T :

$$\int_{298}^T d(\Delta H) = \int_{298}^T \Delta C_p(T) \cdot dT.$$

На рис. показано, что интегрирование температурного коэффициента теплового эффекта химической реакции может быть интерпретировано как нахождение площади под кривой зависимости $\Delta C_p = f(T)$.



Тогда

$$\Delta H_T - \Delta H_{298} = \int_{298}^T \Delta C_p(T) \cdot dT \quad \text{и} \quad \Delta H_T = \Delta H_{298} + \int_{298}^T \Delta C_p(T) \cdot dT$$

В стандартных условиях ($P = 101325 \text{ Па}$)

$$\Delta H_T^0 - \Delta H_{298}^0 = \int_{298}^T \Delta C_p(T) \cdot dT \quad \text{или} \quad \Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p(T) \cdot dT$$

Для реакции, протекающей при постоянном объеме, зависимость теплового эффекта от температуры имеет вид

$$\Delta U_T^0 = \Delta U_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_V(T) \cdot dT$$

Тема 1.3. Теплоемкость. Зависимость теплоемкости от температуры

Теплоемкостью называют количество теплоты, необходимое для нагревания единицы массы вещества на 1 К. Различают удельную и молярную теплоемкости.

Удельной теплоемкостью c называется количество теплоты, необходимое для нагревания единицы массы вещества на 1 К, а молярной теплоемкостью C – количество теплоты, необходимое для нагревания одного моля вещества на 1 К.

Истинной молярной теплоемкостью называют отношение бесконечно малого количества теплоты, которое нужно подвести к одному молю вещества, к бесконечно малому приращению температуры, которое при этом наблюдается:

$$C = \frac{\delta Q}{\delta T}$$

C – молярная теплоемкость, Дж/моль К.

При постоянном объеме $Q_v = \Delta U$, а при постоянном давлении $Q_p = \Delta H$, где ΔH – изменение энтальпии тела, а ΔU – изменение внутренней энергии, то:

$$C_v = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_v \quad C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

Если $V = \text{const}$, то $dQ_v = dU = n C_v dT$

Если $P = \text{const}$, то $dQ_p = dH = n C_p dT$

При известных температурах:

$$dQ_v = dU = n C_v d(T_2 - T_1)$$

$$dQ_p = dH = n C_p d(T_2 - T_1)$$

В расчетах C_p определяют по опытным данным для C_v и наоборот. Для этого нужно знать разность теплоемкостей $C_p - C_v$.

Для твердых тел разность мала, так как их объем почти не меняется от температуры.

Для газов эта разность достаточно велика и её нужно учитывать, отсюда получаем газовую постоянную $R = 8,314$ Дж/моль К.

Зависимость теплоемкости от температуры.

Для многих термодинамических расчетов нужно знать значение теплоемкости веществ, участвующих в реакции, и зависимость теплоемкости веществ от температуры. Теплоемкости веществ при разных температурах определяются из опыта или вычисляются теоретически.

Уравнение зависимости между истинной и средней теплоемкостями при постоянном давлении имеет следующий вид:

$$C_p = \frac{Q_p}{T_1 - T_2} = \frac{1}{T_2 - T_1} \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$$

Расчет C_p можно провести графически и аналитически.

Если известны значения при нескольких температурах, то расчет проводят графически.

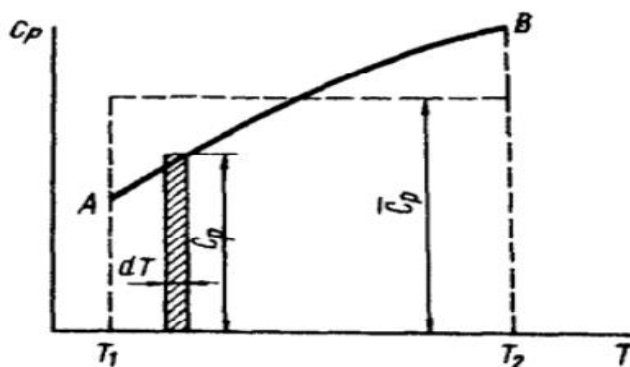


Рис – зависимость между истинной и средней теплоемкостями.

На рисунке показаны составляющие формулы.

Аналитически ср. теплоемкость определяется по формуле:

$$C_p = a + \frac{1}{2}b \cdot (T_1 + T_2) - \frac{c'(T_2 - T_1)}{T_1 T_2}$$

Где a, b, c' – коэффициенты.

Тема 1.4. Второе начало термодинамики.

Одной из важнейших задач химической термодинамики является выяснение принципиальной возможности (или невозможности) самопроизвольного протекания химической реакции в рассматриваемом направлении. В тех случаях, когда становится ясно, что данное химическое взаимодействие происходить может, необходимо определить степень превращения исходных веществ и выход продуктов реакции, то есть полноту протекания реакции.

Направление протекания самопроизвольного процесса можно определить на основе второго закона или начала термодинамики: *Теплота сама собой не может переходить от холодного тела к горячему, то есть, невозможен такой процесс единственным результатом которого был бы переход теплоты от тела с более низкой температурой к телу с более высокой температурой.*

2 ф: Невозможен вечный двигатель второго рода, то есть невозможна такая периодически действующая машина, которая бы позволяла получать работу только за счет охлаждения источника тепла.

Обратимым называется процесс, который осуществляется таким способом, что имеется возможность возвращения системы в исходное состояние через те же самые промежуточные квазиравновесные состояния, которые он проходил в прямом направлении, и при этом ни в самой системе, ни в окружающей среде не останется никаких стойких изменений. Процессы сжатия, нагревания/охлаждения....

В общем виде для обратимых и необратимых процессов *второе начало термодинамики* представляют в виде

$$dS \geq \left(\frac{\delta Q}{T} \right).$$

Таким образом, *изменение энтропии равно приведенной теплоте, сообщенной системе в обратимом процессе, но превышает эту теплоту, если она получена системой в ходе необратимого процесса.*

Если в изолированной системе $dS > 0$ то процесс может протекать самопроизвольно. В изолированных системах самопроизвольные процессы могут протекать только в направлении возрастания энтропии, а в состоянии равновесия энтропия имеет максимальное значение.

Если рабочая система термически не изолирована ($Q \neq 0$), то в ней могут протекать самопроизвольные физико-химические процессы с уменьшением энтропии (с уменьшением количества газа, кристаллизация и др.). Однако всякое уменьшение энтропии рабочей системы (на величину ΔS) должно сопровождаться увеличением энтропии тел, находящихся во внешней среде и взаимодействующих с системой, на величину $\Delta S_{\text{внешн}}$, равную или превосходящую уменьшение энтропии системы:

$$\Delta S_{\text{внешн}} \geq -\Delta S.$$

В состоянии равновесия энтропия изолированной системы максимальна и никакие макроскопические процессы в такой системе невозможны.

Тема 1.5. Энергии Гиббса и Гельмгольца.

Большинство процессов в химической технологии осуществляется в изобарно-изотермических условиях ($P = const$, $T = const$) в закрытых аппаратах, которые можно рассматривать как закрытые системы.

Для закрытой системы согласно первому началу термодинамики $\delta Q = dU + \delta W$. Работу можно представить в виде суммы

$$\delta W = \delta W' + \delta W_{\text{мех.}},$$

где $\delta W'$ – так называемая *полезная работа*; $\delta W_{\text{мех.}} = P \cdot dV$ – механическая работа расширения (сжатия) газа.

В обратимом процессе общая работа является максимально возможной, поэтому

$$\delta W_{\text{max}} = \delta W'_{\text{max}} + \delta W_{\text{мех.}},$$

где $\delta W'_{\text{max}}$ – *максимальная полезная работа*.

В соответствии с первым и вторым началами термодинамики для обратимого процесса можем записать

$$T \cdot dS = \delta Q = dU + \delta W$$

или

$$T \cdot dS = dU + \delta W'_{\text{max}} + P \cdot dV.$$

Выражение (П. 25) называется объединенным уравнением первого и второго начал термодинамики, из которого следует, что максимальная полезная работа

$$-\delta W'_{\text{max}} = dU - T \cdot dS + P \cdot dV$$

$$-\delta W'_{\text{max}} = d(U - T \cdot S) + d(P \cdot V)$$

или при $p, T = const$

$$-\delta W'_{\text{max}} = d(U + P \cdot V - T \cdot S) = d(H - T \cdot S) = dG$$

равна изменению термодинамической функции, которая получила название *энергия Гиббса** (*изобарно-изотермический потенциал*) и условно обозначается буквой G .

Для изохорно-изотермических условий введено понятие *энергия Гельмгольца* (*изохорно-изотермический потенциал*):

$$A = U - T \cdot S$$

Тогда, учитывая, что $H = U + P \cdot V$

$$G = U + P \cdot V - T \cdot S = A + P \cdot V = H - T \cdot S.$$

Вывод: *Максимальная полезная работа, совершаемая системой в ходе обратимого изобарно-изотермического процесса, равна убыли энергии Гиббса*

$$\delta W'_{\text{max}} = -dG;$$

$$W'_{\text{max}} = -\Delta G.$$

Энергия Гиббса является функцией состояния.

* ГИББС Джозайя Уиллард (1839–1903) – американский физик и физикохимик, один из основоположников термодинамики.

В изобарно-изотермических условиях при необратимом процессе энергия Гиббса уменьшается, а в случае термодинамически обратимого процесса – остается постоянной. Состоянию равновесия соответствует минимум энергии Гиббса ($dG=0$, $d^2G>0$).

Следовательно, в закрытых системах самопроизвольно могут происходить только те процессы, протекание которых сопровождается уменьшением энергии Гиббса, т.е. при $W'=0$, T и $P=const$ и неизменном состоянии каждого вещества.

$$\Delta G < 0.$$

Для закрытых систем направление протекания самопроизвольного процесса в изобарных условиях однозначно определяется знаком изменения энергии Гиббса. Несампроизвольные изобарные процессы с увеличением энергии Гиббса могут происходить лишь при получении энергии извне (электролиз, фотосинтез). Согласно соотношению – $\Delta G = W'_{max} = nF\Delta E$ окислительно-восстановительные процессы протекают самопроизвольно при

$$\Delta E > 0,$$

где ΔE – ЭДС гальванического элемента, n – общее число электронов, участвующих в токообразующей реакции, F – константа Фарадея.

Тема 1.6. Химическое равновесие. Константа равновесия химической реакции. Уравнение изотермы химической реакции.

Термодинамическим равновесием называется такое термодинамическое состояние системы, которое при постоянстве внешних условий не изменяется во времени, причем эта неизменяемость не обусловлена каким-либо внешним процессом.

Условием термодинамического равновесия в закрытой системе является минимальное значение соответствующего термодинамического потенциала:

Изобарно-изотермические ($P = const$, $T = const$):

$$\Delta G = 0 \quad dG = 0, \quad d^2G > 0$$

Изохорно-изотермические ($V = const$, $T = const$):

$$\Delta F = 0 \quad dF = 0, \quad d^2F > 0$$

Состояние системы с минимальной свободной энергией есть состояние термодинамического равновесия

Необходимо отметить, что достижение системой состояния равновесия не означает прекращения процесса; химическое равновесие является динамическим, т.е. соответствует одновременному протеканию процесса в противоположных направлениях с одинаковой скоростью.

Химическое равновесие является подвижным – всякое бесконечно малое внешнее воздействие на равновесную систему вызывает бесконечно малое изменение состояния системы; по прекращении внешнего воздействия система возвращается в исходное состояние.

Константа химического равновесия

Количественной характеристикой химического равновесия является константа равновесия, которая может быть выражена через равновесные концентрации C_i , парциальные давления P_i или мольные доли X_i реагирующих веществ. Для некоторой реакции



соответствующие константы равновесия выражаются следующим образом:

$$K_c = \frac{C_1^{v_1} C_2^{v_2} \dots}{C_1^{v_1} C_2^{v_2} \dots}$$

$$K_p = \frac{P_1^{v_1} P_2^{v_2} \dots}{P_1^{v_1} P_2^{v_2} \dots}$$

$$K_x = \frac{X_1^{v_1} X_2^{v_2} \dots}{X_1^{v_1} X_2^{v_2} \dots}$$

Константа равновесия есть характерная величина для каждой обратимой химической реакции; величина константы равновесия зависит только от природы реагирующих веществ и температуры. На основании уравнения состояния идеального газа, записанного в виде соотношения $P_i = C_i RT$, где $C_i = n_i/V$, и закона Дальтона для идеальной газовой смеси, выраженного уравнением $P = \sum P_i$, можно вывести соотношения между парциальным давлением P_i , молярной концентрацией C_i и мольной долей X_i i -го компонента:

$$P_i = C_i RT = X_i P = \frac{n_i}{\sum n_i} P$$

Отсюда получаем соотношение между K_c , K_p и K_x :

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta v} = K_x P^{\Delta v}$$

Здесь Δv – изменение числа молей газообразных веществ в течение реакции:

$$\Delta v = -v_1 - v_2 - \dots + v'_1 + v'_2 + \dots$$

Величина константы равновесия K_x , в отличие от констант равновесия K_c и K_p , зависит от общего давления P .

Выражение для константы равновесия элементарной обратимой реакции может быть выведено из кинетических представлений. Рассмотрим процесс установления равновесия в системе, в которой в начальный момент времени присутствуют только исходные вещества. Скорость прямой реакции V_1 в этот момент максимальна, а скорость обратной V_2 равна нулю:

$$V_1 = k_1 C_1^{v_1} C_2^{v_2} \dots \quad V_2 = k_2 C_1^{v_1} C_2^{v_2} \dots$$

По мере уменьшения концентрации исходных веществ растет концентрация продуктов реакции; соответственно, скорость прямой реакции уменьшается, скорость обратной реакции увеличивается. Очевидно, что через некоторое время скорости прямой и обратной реакции сравняются, после чего концентрации реагирующих веществ перестанут изменяться, т.е. установится химическое равновесие.

Приняв, что $V_1 = V_2$, можно записать:

$$k_1 C_1^{v_1} C_2^{v_2} \dots = k_2 C_1^{v_1} C_2^{v_2} \dots$$

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{C_1^{v_1} C_2^{v_2} \dots}{C_1^{v_1} C_2^{v_2} \dots} = K_c$$

Т.о., константа равновесия есть отношение констант скорости прямой и обратной реакции. Отсюда вытекает физический смысл константы равновесия: она показывает, во сколько раз скорость прямой реакции больше скорости обратной при данной температуре и концентрациях всех реагирующих веществ, равных 1 моль/л. Приведённый вывод выражения для константы равновесия, однако, исходит из ложной в общем случае посылки, что скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, взятых в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам. Как известно, в общем случае показатели степени при концентрациях реагентов в кинетическом уравнении химической реакции не совпадают со стехиометрическими коэффициентами.

Изотерма химической реакции (изотерма Вант-Гоффа)

При самопроизвольном протекании химической реакции изменение свободной энергии системы отлично от нуля ($\Delta G < 0$, $\Delta F < 0$). Т.о., для самопроизвольного процесса можно записать:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial \chi}\right)_{V,T} = \sum \nu_i \mu_i = RT \sum \nu_i \ln C_i + \sum \nu_i \mu_i^\circ \neq 0$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \chi}\right)_{P,T} = \sum \nu_i \mu_i = RT \sum \nu_i \ln P_i + \sum \nu_i \mu_i^\circ \neq 0$$

При протекании реакции в большом количестве реакционной смеси, таком, что при превращении n_i молей каждого из компонентов концентрации реагентов C_i практически не изменяются, частную производную свободной энергии Гельмгольца по химической переменной можно заменить равной ей величиной отношения ΔF к $\Delta \chi$, т.е. принять, что

$$\left(\frac{\partial F}{\partial \chi}\right)_{V,T} = \left(\frac{\Delta F}{\Delta \chi}\right)_{V,T}$$

Положив $\Delta \chi = 1$, получаем

$$\Delta F = RT \sum \nu_i \ln C_i + \sum \nu_i \mu_i^\circ$$

Поскольку, $\sum \nu_i \mu_i^\circ = -RT \ln K_c$, окончательно получаем уравнение, называемое изотермой химической реакции (изотермой Вант-Гоффа):

$$\Delta F = RT \sum \nu_i \ln C_i - RT \ln K_c$$

$$A_{\max} = RT \ln K_c - RT \sum \nu_i \ln C_i$$

Для изобарно-изотермического процесса аналогичным образом можно получить:

$$\Delta G = RT \sum \nu_i \ln P_i - RT \ln K_p$$

$$A'_{\max} = RT \ln K_p - RT \sum \nu_i \ln P_i$$

Уравнение изотермы Вант-Гоффа позволяет рассчитать максимальную работу химической реакции и тем самым определить возможность её самопроизвольного протекания в каких-либо конкретных условиях (при температуре T и концентрациях реагентов C_i или парциальных давлениях P_i).

Раздел 2. Термодинамика растворов.

Тема 2.1. Образование растворов. Основные определения.

Существование абсолютно чистых веществ невозможно – всякое вещество обязательно содержит примеси, или, иными словами, всякая гомогенная система многокомпонентна. Если имеющиеся в веществе примеси в пределах точности описания системы не оказывают влияния на изучаемые свойства, можно считать систему однокомпонентной; в противном случае гомогенную систему считают раствором.

Раствор – гомогенная система, состоящая из двух или более компонентов, состав которой может непрерывно изменяться в некоторых пределах без скачкообразного изменения её свойств.

Раствор может иметь любое агрегатное состояние; соответственно их разделяют на твердые, жидкие и газообразные (последние обычно называют газовыми смесями). Обычно компоненты раствора разделяют на растворитель и растворенное вещество. Как правило,

растворителем считают компонент, присутствующий в растворе в преобладающем количестве.

Одной из важнейших характеристик раствора является его состав, описываемый с помощью понятия концентрация раствора. Ниже дается определение наиболее распространенных способов выражения концентрации и формулы для пересчета одних концентраций в другие, где индексы А и В относятся соответственно к растворителю и растворенному веществу.

Молярная концентрация C – число молей ν_B растворенного вещества в одном литре раствора.

Нормальная концентрация N – число молей эквивалентов растворенного вещества (равное числу молей ν_B , умноженному на фактор эквивалентности f) в одном литре раствора.

Моляльная концентрация m – число молей растворенного вещества в одном килограмме растворителя.

Процентная концентрация ω – число граммов растворенного вещества в 100 граммах раствора.

$$C = \frac{\nu_B}{V} = \frac{10\rho\omega}{M_B} = \frac{N}{f}$$

$$N = \frac{f\nu_B}{V} = fC = \frac{10f\rho\omega}{M_B}$$

$$\omega = \frac{100g_B}{(g_A + g_B)} = \frac{CM_B}{10\rho} = \frac{CM_B}{10f\rho}$$

Еще одним способом выражения концентрации является мольная доля X – отношение числа молей данного компонента к общему числу молей всех компонентов в системе.

$$X_B = \frac{\nu_B}{\nu_A + \nu_B} = \frac{\nu_B}{\sum \nu_i}$$

Тема 2.2. Закон Рауля. Температура кристаллизации и кипения разбавленных растворов.

Давление насыщенного пара растворов. Закон Рауля.

Представим, что в равновесную систему жидкость А – пар введено некоторое вещество В. При образовании раствора мольная доля растворителя X_A становится меньше единицы; равновесие в соответствии с принципом Ле Шателье – Брауна смещается в сторону конденсации вещества А, т.е. в сторону уменьшения давления насыщенного пара P_A . Очевидно, что, чем меньше мольная доля компонента А в растворе, тем меньше парциальное давление его насыщенных паров над раствором. Для некоторых растворов выполняется следующая закономерность, называемая первым законом Рауля:

Парциальное давление насыщенного пара компонента раствора прямо пропорционально его мольной доле в растворе, причем коэффициент пропорциональности равен давлению насыщенного пара над чистым компонентом.

$$P_i = P_i^\circ X_i$$

Поскольку сумма мольных долей всех компонентов раствора равна единице, для бинарного раствора, состоящего из компонентов А и В (компонент А считаем растворителем) легко получить следующее соотношение, также являющееся формулировкой первого закона Рауля:

$$\frac{(P_A^\circ - P_A)}{P_A^\circ} = X_B$$

Относительное понижение парциального давления пара растворителя над раствором равно мольной доле растворенного вещества и не зависит от природы растворенного вещества.

Растворы, для которых выполняется первый закон Рауля, называют идеальными растворами. Идеальными при любых концентрациях являются растворы, компоненты которых близки по физическим и химическим свойствам (оптические изомеры, гомологи и т.п.) и образование которых не сопровождается объёмными и тепловыми эффектами. В этом случае силы межмолекулярного взаимодействия между однородными и разнородными частицами примерно одинаковы, и образование раствора обусловлено лишь энтропийным фактором. Растворы, компоненты которых существенно различаются по физическим и химическим свойствам, подчиняются закону Рауля лишь в области бесконечно малых концентраций.

Температура кристаллизации разбавленных растворов.

Жидкий раствор в отличие от чистой жидкости не отвердевает целиком при постоянной температуре. При некоторой температуре, называемой температурой начала кристаллизации, начинают выделяться кристаллы растворителя; именно температура начала кристаллизации является количественной характеристикой процесса кристаллизации из растворов. Поскольку по мере кристаллизации растворителя концентрация раствора возрастает, кристаллизация последующих порций растворителя происходит при более низкой температуре.

Основным фактором, определяющим протекание процесса кристаллизации раствора, является парциальное давление насыщенного пара растворителя над раствором.

Поскольку давление пара растворителя над раствором всегда ниже, чем над чистым растворителем, равенство давлений насыщенного пара растворителя над твёрдым растворителем и над раствором всегда будет достигаться при температуре более низкой, чем T_0 . Это можно проиллюстрировать с помощью $P - T$ диаграммы состояния растворителя и растворов различной концентрации (рисунок 1). Здесь кривая OF есть зависимость давления пара над твёрдым растворителем, а кривые OA, BC, DE – зависимости давления пара над чистым растворителем и растворами с возрастающими концентрациями соответственно.

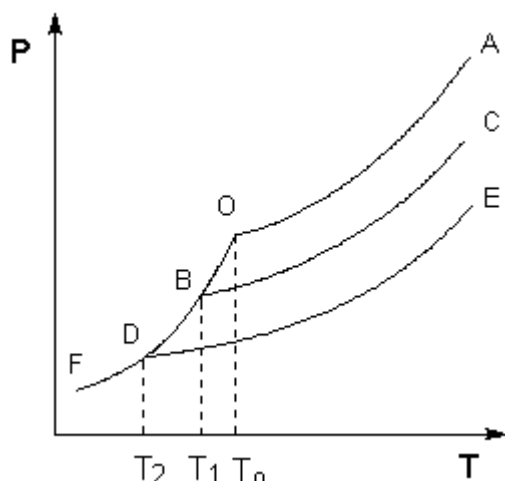


Рис. 1. Понижение температуры замерзания разбавленных растворов

Равновесие между насыщенным паром и твёрдым или жидким растворителем описывается уравнением Клаузиуса – Клапейрона:

$$\frac{d \ln P'_A}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{субл}}}{RT^2} \qquad \frac{d \ln P_A^0}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{RT^2}$$

Из этого уравнения выполнив необходимые преобразования можем получить:

$$\Delta T_{\text{кр}} = K \cdot m$$

Где K - криоскопическую постоянную растворителя

m – молярная концентрация раствора

Уравнение называют вторым законом Рауля. Его можно сформулировать следующим образом:

Понижение температуры кристаллизации бесконечно разбавленных растворов не зависит от природы растворенного вещества и прямо пропорционально молярной концентрации раствора.

Иначе говоря, $\Delta T_{\text{кр}}$ определяется лишь соотношением числа частиц растворителя и растворенного вещества.

Температура кипения разбавленных растворов

Соотношение, подобное полученному выше, может быть выведено и для повышения температуры кипения предельно разбавленных растворов нелетучих веществ.

На $P - T$ диаграмме состояния растворителя и растворов различной концентрации видно, что температуры кипения этих жидкостей будут температурами, при которых изобара $P = 1$ атм. пересечет кривые OA, BC и DE, представляющие собой зависимости давления пара над чистым растворителем и растворами с возрастающими концентрациями соответственно (рисунок 2).

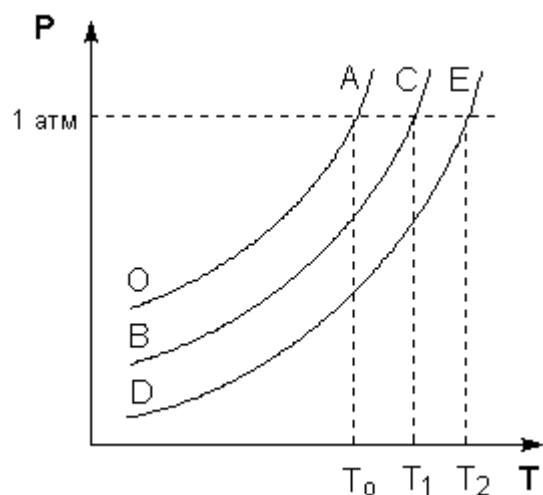


Рис. 2. Повышение температуры кипения разбавленных растворов нелетучих веществ. Выполнив необходимые преобразования можем получить:

$$\Delta T_{\text{кип}} = \frac{RT_0^2}{1000 \cdot \lambda_A} \cdot m = E \cdot m$$

λ_A – удельная теплота плавления

T_0 – температура кипения чистого растворителя

В уравнении коэффициент пропорциональности E , величина которого зависит только от природы растворителя, есть эбулиоскопическая постоянная растворителя. Второй закон Рауля для температуры кипения растворов можно сформулировать следующим образом:

Повышение температуры кипения бесконечно разбавленных растворов нелетучих веществ не зависит от природы растворенного вещества и прямо пропорционально молярной концентрации раствора.

Тема 2.3. Растворы электролитов. Теория электролитической диссоциации.

Законы Рауля и принцип Вант-Гоффа не выполняются для растворов (даже бесконечно разбавленных), которые проводят электрический ток – растворов электролитов. Для учета этих отклонений Вант-Гофф внес в уравнение для растворов электролитов поправку – изотонический коэффициент:

$$\pi = iCRT$$

Аналогичная поправка вносится в законы Рауля и изотонический коэффициент определяется следующим образом:

$$i = \frac{\pi_{\text{эксп}}}{\pi_{\text{теор}}} = \frac{\Delta T_{\text{кип}}^{\text{эксп}}}{\Delta T_{\text{кип}}^{\text{теор}}} = \frac{\Delta T_{\text{кр}}^{\text{эксп}}}{\Delta T_{\text{кр}}^{\text{теор}}}$$

Изотонический коэффициент для растворов электролитов всегда больше единицы, причем с разбавлением раствора i возрастает и стремится к некоторому целочисленному значению. Обобщая экспериментальные данные, Вант-Гофф пришел к выводу, что растворы электролитов всегда ведут себя так, будто они содержат больше частиц растворенного вещества, чем следует из аналитической концентрации: повышение температуры кипения, понижение температуры замерзания и осмотическое давление для них всегда больше, чем вычисленные. Для объяснения особенностей свойств растворов электролитов С.Аррениус предложил теорию электролитической диссоциации, основывающуюся на следующих постулатах:

1. Электролиты в растворах распадаются на ионы – диссоциируют;
2. Диссоциация является обратимым равновесным процессом;
3. Силы взаимодействия ионов с молекулами растворителя и друг с другом малы (т.е. растворы являются идеальными).

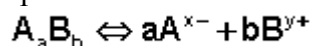
Диссоциация электролитов в растворе происходит под действием полярных молекул растворителя; наличие ионов в растворе предопределяет его электропроводность. Для оценки полноты диссоциации в теории электролитической диссоциации вводится понятие степень диссоциации α , которая равна отношению числа молекул n , распавшихся на ионы, к общему числу молекул растворенного вещества N :

$$\alpha = \frac{n}{N}$$

Величина степени диссоциации зависит от природы растворителя и растворенного вещества, концентрации раствора и температуры. По величине степени диссоциации электролиты подразделяются на три группы: сильные ($\alpha \geq 0.7$), средней силы ($0.3 < \alpha < 0.7$) и слабые ($\alpha \leq 0.3$). К сильным электролитам относятся почти все соли (кроме $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, HgCl_2 , CdCl_2), большинство неорганических кислот и щелочей; к слабым – все органические кислоты, вода, NH_4OH , H_2S и т.д. Электролитами средней силы являются некоторые неорганические кислоты: HF , HCN , H_3PO_4 .

Слабые электролиты. Константа диссоциации.

Процесс диссоциации слабых электролитов является обратимым и в системе существует динамическое равновесие, которое может быть описано константой равновесия, выраженной через концентрации образующихся ионов и непродиссоциировавших молекул, называемой константой диссоциации. Для некоторого электролита, распадающегося в растворе на ионы в соответствии с уравнением:



константа диссоциации выразится следующим соотношением:

$$K = \frac{[A^{x-}]^a [B^{y+}]^b}{[AB]}$$

Для бинарного (распадающегося на два иона) электролита выражение можно переписать в следующем виде:

$$K = \frac{[A^{x-}][B^{y+}]}{[AB]}$$

Поскольку концентрация каждого иона для бинарного электролита равна произведению степени диссоциации α на общую концентрацию электролита C , выражение в этом случае можно записать следующим образом:

$$K = \frac{\alpha^2 C^2}{(1-\alpha)C} = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)} C$$

Для растворов слабых электролитов можно считать, что $(1 - \alpha)$ приближённо равно 1. Тогда получаем:

$$K = \alpha^2 C \quad \alpha = \sqrt{\frac{K}{C}}$$

Т.о., степень диссоциации слабого электролита обратно пропорциональна концентрации и прямо пропорциональна разбавлению раствора; выражение (44) называют законом разбавления Оствальда. Степень диссоциации слабого электролита можно связать с изотоническим коэффициентом. Будем считать, что из N молекул электролита продиссоциировало n молекул, образовав vn ионов (v – число ионов, образующихся при диссоциации молекулы). Поскольку изотонический коэффициент показывает, во сколько раз общее число молекул и ионов в растворе больше числа молекул до диссоциации, получаем:

$$i = N + \frac{n(v-1)}{N} = 1 + \frac{n}{N}(v-1)$$

$$i = 1 + \alpha(v-1)$$

Соотношение (46) дает возможность, экспериментально определив изотонический коэффициент раствора, рассчитать степень диссоциации слабого электролита:

$$\alpha = \frac{i-1}{v-1}$$

Раздел 3. Водоподготовка в энергетике

Тема 3.1. Природные воды. Водный баланс ТЭС. Технологические показатели качества воды.

Лекция проводится в интерактивной форме: лекция с разбором конкретных ситуаций (2 час.)

Введение

Цель водоподготовки – повышение и обеспечение надежности работы теплоэнергетического оборудования путем достижения безкоррозионного режима.

В нашей стране основная часть вырабатываемой электроэнергии (83 %) приходится на ТЭС на органическом и ядерном топливе.

Рост выработки электрической энергии обусловлен не только введением новых мощностей, но и надежностью, бесперебойной работой действующего оборудования. ТЭЦ и ТЭС в настоящее время работают в основном на высоких и сверхвысоких параметрах, растут единичные мощности агрегатов на ТЭС и ТЭЦ и в целом, мощности электростанций. Все это повышает требования к экономичности и надежности работы основных агрегатов электростанции.

Вода и водяной пар являются теплоносителями в водном и водопаровом трактах ТЭС, ТЭЦ и АЭС. Для электростанций с блочной схемой установки агрегатов необходимость обеспечения длительной бесперебойной эксплуатации обусловлена тем, что повреждение или выход из строя хотя бы одного из элементов неизбежно вызывает выход из строя всего блока.

Даже кратковременный аварийный простой крупного блока из-за дефектов водного режима (длительная эксплуатация турбоагрегата при сниженных параметрах) повышает стоимость вырабатываемой электроэнергии.

Одним из факторов, обуславливающих важное значение водной проблемы, является значительный рост удельных тепловых нагрузок парообразующих труб котельного агрегата, что требует жесткого ограничения допустимой величины отложений на поверхностях нагрева в целях обеспечения надежного температурного режима металла этих поверхностей, а тем самым и продолжительности рабочего времени котельного агрегата. Для снижения отложений нужно свести к минимуму количество примесей, поступающих в водяной тракт электростанции, и в первую очередь продуктов коррозии основного оборудования и вспомогательного. Также должен быть организован систематический ввод в пароводяной тракт электростанции различных реагентов, которые уничтожают или ограничивают действие наиболее вредных примесей.

Так как турбины высокого давления очень чувствительны к загрязнению лопаток, то для избегания снижения мощности из-за заноса их проточной части отложениями требуется повысить качество пара.

С повышением параметров пара ускоряются физико-химические процессы накипеобразования, загрязнения пара и коррозии металла, что усложняет поддержание чистоты внутренних поверхностей котельного агрегата и проточной части паровых турбин, а также затрудняет обеспечение сохранности металла котлов, турбин и оборудования тракта питательной воды.

Таким образом, большое значение имеет подготовка воды на электростанции. Причем вопросы организации рационального водного режима ТЭС должны рассматриваться в тесной связи с их гидродинамическими характеристиками, процессами теплообмена в отдельных теплопередающих элементах и физико-химическими процессами загрязнения генерирующего пара.

Предмет водоподготовки и исходное сырье – природные воды.

Для водоподготовки основными показателями качества воды являются вид и количество растворенных в ней примесей. Количество растворенных примесей называется солесодержанием.

Солесодержание природных вод составляет до 1000 мг/л. Солесодержание от 1 до 10 гр - то воды называют солоноватыми. Более 10 – солёными. Например, солесодержание ангарской воды составляет 135 мг/л.

Но даже пресную воды нельзя использовать в установках без должной обработки, поскольку солесодержание питательных вод в различных котлоагрегатах может меняться от 0,1 до 1 мг/л.

При использовании необходимо учитывать изменения качества в зависимости от географического района и времени года. Как правило в южных, пустынных и степных районах воды протекают по более зачолненным почвам и их солесодержание велико.

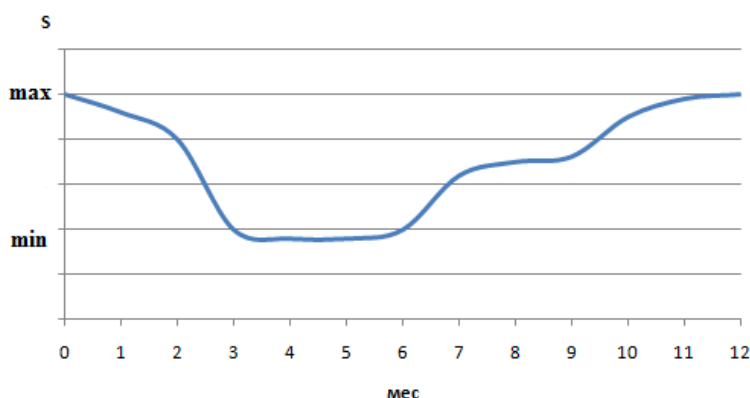


Рисунок – зависимость солесодержания от времени года.

На рисунке представлена зависимость солесодержания от времени года для большинства рек России.

В атмосферных осадках солесодержание невелико (до 10 мг/л)

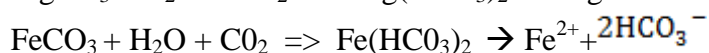
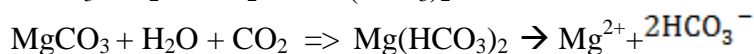
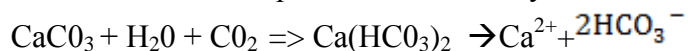
В зимнее время реки покрыты льдом и речная вода с атмосферными осадками не взаимодействует, но воздействует с почвой и насыщается солями. При этом солесодержание

вод находится на максимальной отметке. Весной лед тает, речные воды насыщаются атмосферными осадками и их солесодержание минимальным. В летнее время солесодержание находится на среднем уровне.

Вода совершает круговорот в природе, при этом атмосферные осадки насыщаются газами и в осадках могут образовываться кислоты (HCO_3), затем вода взаимодействует с грунтом и насыщается солями.

Подпочвенными водами легче всего растворяются NaCl , Na_2SO_4 , MgSO_4 и другие легкорастворимые соли.

Обогащение природных вод труднорастворимыми карбонатами кальция CaCO_3 , магния MgCO_3 и железа FeCO_3 происходит по следующим химическим реакциям:



По степени крупности растворенные в воде примеси подразделяются на:

- истинно-растворенные (катионы, анионы).
- коллоидно-дисперсные с размерами от 1 до 100 Нм.
- грубодисперсные (более 100 Нм).

Грубодисперсные примеси удаляют из воды отстаиванием, фильтрованием. Например, через слой крупного кварцевого песка.

Коллоидно-дисперсные примеси удаляют путем их склеивания (путем добавления химических реагентов – коагуляция), затем склеенные частицы выпадают в осадок и очищаются фильтрованием.

Наиболее сложная очистка требуется для наиболее растворимых веществ или истинно-растворимых веществ. Эти методы включают либо пропускание воды через специальные фильтры или мембраны.

Важнейшие ионы природных вод

| Группа | Катион | Анион | Концентрация |
|--------|---|--|----------------|
| I | Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} | HCO_3^- , Cl^- , SO_4^- | Ед – дес, тыс. |
| II | NH_4^+ , Fe^{2+} , Mn^{2+} | HSiO_2^- , F^- , NO_3^- , CO_3^{2-} | Дес. Доли – ед |
| III | Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Al^{2+} | HS^- , J^- , NO_2^- , H_3PO_4^- | Дес. доли < |

Из представленной таблицы следует что основными катионами являются щелочноземельные, причем поскольку Ca и Mg в воде растворяются плохо, то именно они являются наиболее опасными накипеобразователями, от которых следует очищать воду.

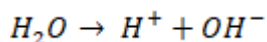
Из представленных анионов наибольшее распространение имеет HCO_3 . Однако анионы Cl и SO_4 могут быть также опасными, они участвуют в образовании отложений и соответственно их необходимо извлекать.

Показатели качества характеризуют воду с точки зрения использования её в теплоэнергетических установках.

Для применения в водоподготовке желательной является вода с минимальным солесодержанием. Вода, содержащая много солей жесткости, требует дополнительной обработки.

Большое значение в водоподготовке имеют кислотные свойства воды, поскольку при наличии в ней таких свойств (кислот) вода становится агрессивной и корродирует оборудование.

В нейтральной среде концентрация ионов водорода H и гидроксогруппы OH одинаковы:



Например при $t = 25^\circ C$ $C_{H^+} \cdot C_{OH^-} = 10^{-14}$ гион/литр, т.е. $10^{-7} \cdot 10^{-7}$.

Величина 10^{-7} очень мала, однако отклонение от этой величины придает воде кислотные либо щелочные свойства.

Концентрации H^+ и OH^- между собой связаны. Преобладание ионов H^+ придает воде кислотные свойства, а OH^- щелочные.

Поскольку рН и рОН связаны, обычно применяют один из этих показателей, обычно это рН.

Значение рН можно менять либо изменением температуры, либо добавлением кислой или щелочной воды.

Большую роль в процессах водоподготовки а реакциях играет HCO_3^- . Переход одной формы HCO_3^- в другие определяется водным раствором.

При рН = 4 HCO_3^- находится в виде углекислого газа CO_2 , либо в H_2CO_3 . Углекислый газ в растворах представляется как H_2CO_3 .

Распределение форм угольной кислоты в зависимости от значения рН распределяется следующим образом: при внесении в физико-химическую систему каких либо возмущений она стремится их минимизировать и вернуться в первоначальное состояние. Например, берем 1 л раствора H_2O , меняем рН (добавляем в него известь), то первоначально угольная кислота в виде H_2CO_3 начнет рассыпаться, водород из неё будет переходить в раствор и взаимодействовать с OH^- с образованием H_2O , затем при повышении рН более 8,32 начнут рассыпаться анионы HCO_3^- , при рН = 12,5 угольная кислота примет вид CO_3^{2-} . Т.е. чем выше показатель рН то у нас в воде всё меньше H^+ и система стремится компенсировать его количество и забирает его у угольной кислоты.

(Тоже самое $CaCO_3$) – углекислотное равновесие.

Технологические показатели качества воды

Прозрачность – выражается в см водного столба и соответствует такой высоте водного столба, через который возможно чтение печатного шрифта заданной крупности. Прозрачность характеризует наличие взвешенных веществ.

Сухой остаток получается при выпаривании заданного объема жидкости, предварительно профильтрованной с последующим подсушиванием полученного осадка при температуре $105^\circ C$.

Сухой остаток включает взвешенные вещества, газы, летучие вещества. Размерность сухого остатка массовая растворимость (мг/кг).

Прокаленный и сульфатный остатки. Прокаленный получают путем прокаливания сухого в течении нескольких минут при температуре $800^\circ C$. Прокаленный остаток имеет меньшую массу, чем сухой на величину органических веществ.

Сумму соединений в воде катионов, анионов и молекул Fe_2O_3 SiO_2 Al_2O_3 называют кислотными оксидами. Сумма всех этих соединений называется минеральным остатком.

Различия минерального и прокаленного остатка заключается в том, что в прокаленном остатке ионы могут содержаться в виде различных солей, а минеральный остаток можно определить только расчетным путем предварительно измерив концентрацию.

Сульфатный остаток получают путём обработки сухого остатка серной кислотой, при это образуются сульфаты потеем перехода катионов в серно-кислое соединение.

Щелочность воды представляет эквивалентную концентрацию анионов слабых кислот и гидроксильных ионов за вычетом концентрации ионов водорода.

$$Щ_0 = \sum A_{с.к.} + C_{OH^-} - C_{H^+} \text{ мг-экв/л}$$

Щелочность на ряду с кислотными свойствами раствора характеризует также способность раствора к образованию отложений со стороны анионов.

Жесткость представляет собой эквивалентную концентрацию катионов Ca и Mg и характеризуется способностью раствора к образованию отложений со стороны указанных катионов.

Характеристика потоков различных вод в цикле теплоисточника.

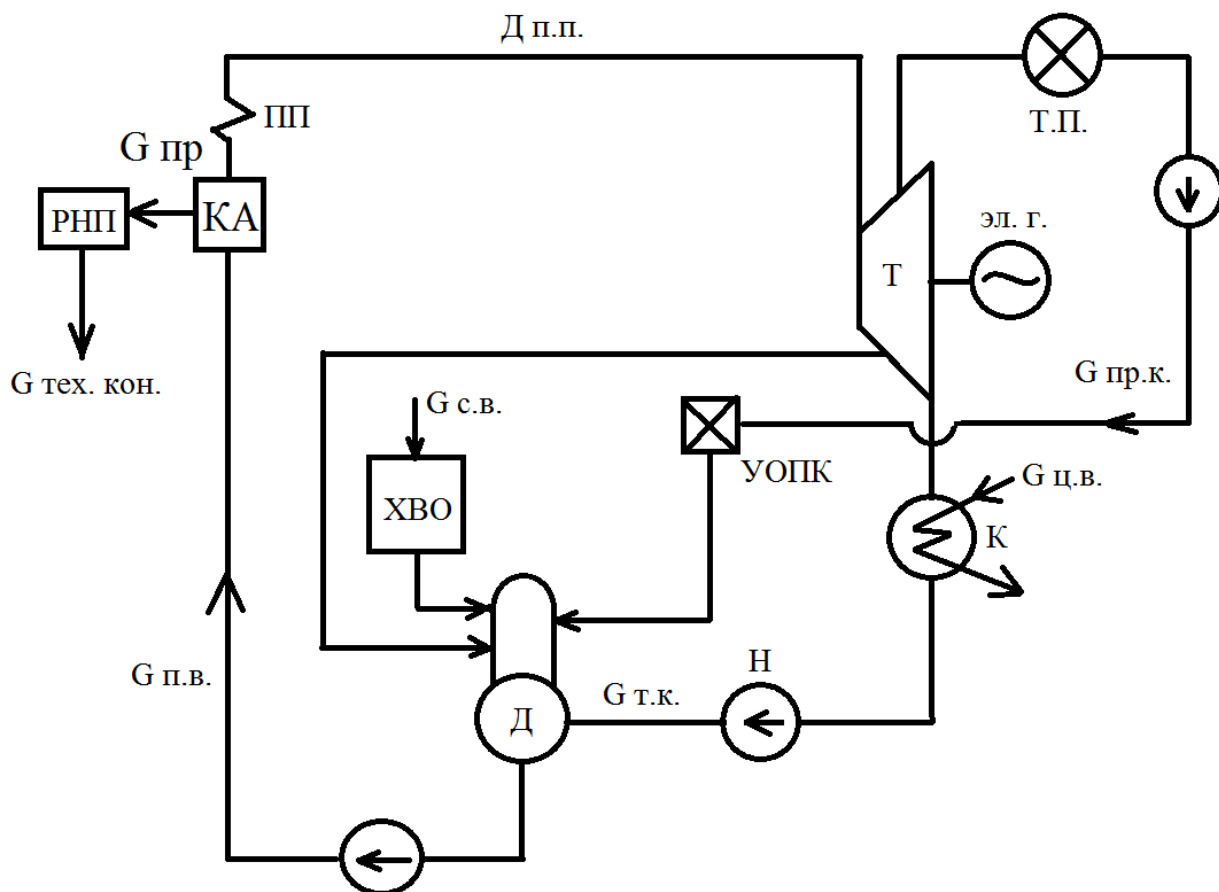


Рисунок – принципиальная схема производственной ТЭС.

Т – турбина

КА – котельный агрегат

ХВО – хим-водо-отчистка.

Д – деаэратор

ПП - пароперегреватель

Т.П. – технологический потребитель пара

РНП – расширитель непрерывной продувки

$G_{пр.к.}$ – расход производственного конденсата

УОПК – установка очистки производственного конденсата

Н – насос

$G_{т.к.}$ – расход турбинного конденсата

$G_{с.в.}$ – расход сырой воды

$G_{п.в.}$ – расход питательной воды

$G_{пр.}$ – расход продувочной воды

$G_{тех. кон.}$ – расход воды техническом конденсаторе.

$G_{п.п.}$ – расход перегретого пара.

$G_{ц.в.}$ – расход циркуляционной воды.

На рисунке показана принципиальная схема производственной ТЭС, которая работает следующим образом: в котле сжигается топливо и производится пар, который затем поступает в пароперегреватель и образуется перегретый пар. Качество пара должно находиться на высоком уровне и солесодержание может иметь значение около мг/л, далее этот пар направляется в турбину где он расширяется, поступает на лопатки турбины и производит электрическую энергию. Из турбины осуществляется несколько отборов пара: один идет технологическому потребителю, другой на собственные нужды ТЭС, например в деаэратор.

Тема 3.2. Образование отложений в паровых котельных агрегатах, тепловых сетях, теплообменниках и их предотвращение.

Образование отложений

Отложения по химическому составу подразделяются на: щелочноземельные, силикатные, железно - окислые, медные. Отложения могут состоять из различных компонентов, но название дают те, которые преобладают.

Любые отложения содержат либо щелочноземельные металлы, либо кремний и тогда теплопроводность этих отложений будет низкая. Отложения бывают 2-х видов: в виде накипи или в виде шлама. Накипь представляет собой отложения на тепло-передаваемых плоскостях, причем прочно связанные с этими поверхностями. Шлам имеет рыхлую структуру. Отложения в виде шлама не связаны с поверхностями. Они могут перемещаться в водной среде и с течением времени оседают в кипящих трубках котла.

Накипи гораздо опаснее, чем шламы, они часто приводят к авариям на котлах, поэтому 1 из форм борьбы с такими негативными последствиями образования отложений является организация шламообразования. Шлам после оседания в нижних точках может быть удален с помощью продувки.

Продувка – это удаление из котла части котловой воды в какую либо емкость с более низким давлением, производится за счет разницы давлений в котле и в сосуде (подробно почитать с примерами) и имеет обычно целью выделение из котла различных солей и шламов.

Отложения представляют молекулярное соединение катионов и анионов. Условием возможности образования отложений является:

$$C_A C_K \geq PP_{(AK)} [z - ион / л]^2$$

$C_A C_K$ - концентрации катионов и анионов;

$PP_{(AK)}$ - справочная величина, называемая произведением растворимости какого либо вещества АК.

Произведение растворимости представляет собой такое произведение концентраций рассматриваемых накипобразователей, когда растворение отложений уже не происходит.

Большинство органических веществ типа сахара с повышением температуры растворимость повышается и тем самым повышается скорость образования накипи.

Для неорганических веществ наоборот с повышением температуры растворимость снижается и снижается скорость образования отложений.

Образование какого либо вещества КА может быть существенно заторможено, если концентрация либо К, либо А минимальна; поскольку число молей образующихся соединений не превышает числа молей меньшего из накипи - образователей.

Скорость химической реакции, а значит и образование отложений резко увеличивается с ростом температуры, например для железно - окислых отложений скорость образования является функцией от ионов железа в воде и плотности теплового потока в квадрате.

$$A_{Fe} = f(C_{Fe}, q^2)$$

C_{Fe} - концентрация накипобразователя;

q - плотность теплового потока.

Из формулы следует и подтверждается на практике, что образование отложений наиболее интенсивно протекает на теплонапряженных участках труб, например в районе горелок, соответственно для уменьшения отложений в некоторых случаях возможно более равномерное распределение факела по сечению топки.

Железно-окислые и медные отложения могут образовываться лишь при появлении в воде ионов соответствующих металлов, которые обычно появляются в результате коррозии в водо-конденсатном тракте.

Для борьбы с такими отложениями нужно уменьшать или исключать процессы коррозии.

Методы борьбы с отложениями. Для предотвращения накипи в котлах используется:

1) Глубокое умягчение добавляемой в питательную воду подпиточной воды;
2) Предотвращение загрязнения питательной воды продуктами коррозии конструкционных материалов.

3) Устранение присосов охлаждающей воды в конденсаторах турбин.

Под присосами понимается переток жидкости с большим давлением через неплотности и жидкости с меньшим давлением. В конденсаторах турбин охлаждающая жидкость может иметь солесодержание в 1000 раз больше чем конденсат и давление в 1000 раз больше чем у конденсата, поэтому такие присосы в конденсаторе очень опасны.

4) Организация внутрикотловой обработки воды и поддержание рационального режима продувок котловой воды.

5) Устранение местных высоких тепловых нагрузок в парогенерирующих трубках.

Внутрикотловая коррекционная обработка воды.

Различают 3 способа обработки:

- 1) Фосфатирование
- 2) Трилонирование
- 3) Щелочение

Фосфатирование и щелочение направлены на предотвращение образования накипи путем перевода отложений в неприкипающие шламы. Такой перевод возможен при создании щелочной среды ($\text{pH} > 7$). При фосфатировании в воду добавляется 3NaPO_4 , который может в дальнейшем диссоциировать с образованием анионов HPO_4 и OH . Фосфатирование применяется на котлах среднего и высокого давления и защищает только от кальциевой накипи и образование других видов накипи при фосфатировании сохраняется.

Фосфатирование относится к дорогим методам обработки, в связи с чем на котлах малого давления применяется щелочение.

Щелочение осуществляется с помощью раствора соды Na_2CO_3 , при этом повышается концентрация CO_3 . Недостатком щелочения является невозможность применения на котлах среднего и высокого давлений из-за перехода карбонатных анионов в агрессивные формы углекислой кислоты.

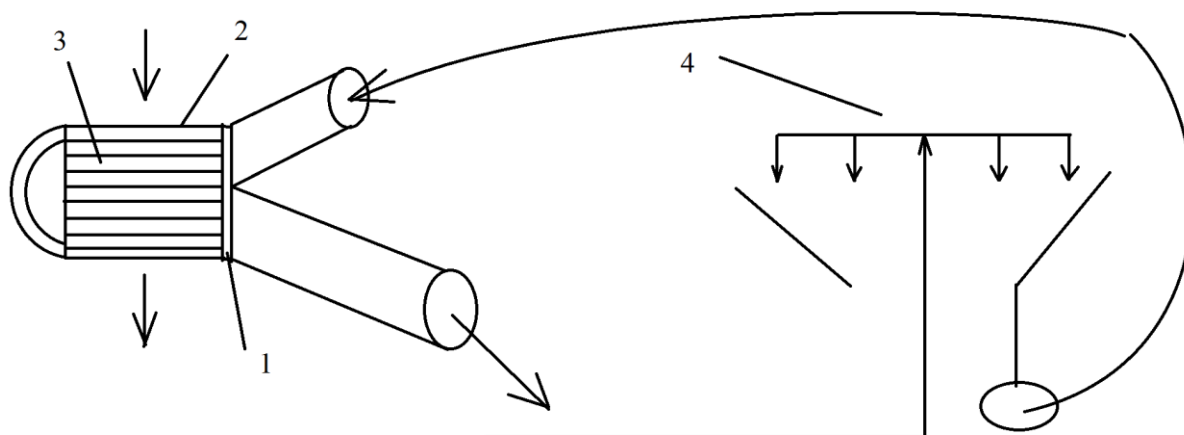
При наличии в воде кислот образование отложений резко замедляется или становится вовсе не возможным, более того при этом ($\text{pH} < 7$) вода может стать агрессивной, что приводит к коррозии поверхностей. Достоинство – простота и дешевизна.

Трилонирование – включает добавление к котловой воде раствора едкого натра и трилона Б, поэтому $\text{pH} > 8,5$.

Трилон Б представляет собой соль этилен диамин тетроуксусной кислоты.

При трилонировании растворимость веществ в воде резко увеличивается, поскольку проводится в щелочной среде, то коррозии не будет. Таким образом трилонирование является наиболее эффективным средством обработки воды. Недостаток – дороговизна.

Предотвращение образования отложений в конденсаторах паровых турбин.



- 1 – трубная доска конденсатора
- 2 – корпус
- 3 – теплообменные трубки
- 4 – градирня

С точки зрения водоподготовки в конденсаторах возможны 2 нежелательных процесса:

1. Присосы сырой воды через микротрещины в трубных досках конденсатора.
2. Образование отложений карбоната кальция внутри самих трубок.

Образование отложений в трубках протекает по приведенным формулам, которые возможны из-за выветривания углекислого газа из воды, охлаждаемой в градирне.



Градирня представляет собой водовоздушный теплообменник, в котором воды самотеком стекает струями сверху вниз и охлаждается при этом потоками атмосферного воздуха, которые могут продуваться вентиляторами или циркулировать сами по себе.

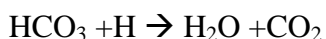
Процессы, описываемые формулами возможны, если в воде содержится много кальция и бикарбонатных анионов $(\text{HCO}_3)_2$. При взаимодействии такой воды с атмосферным воздухом анионы переходят в форму CO_2 улетучиваясь в атмосферный воздух, а часть оставшихся HCO_3 связываются в накипь CaCO_3 в трубках.

Предотвращение карбонатных накипей достигается путем обработки добавляемой воды, которая вводится взамен удаляемой продувочной.

Применяются следующие способы:

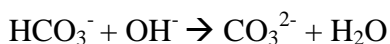
- 1) Подкисление
- 2) Известкование
- 3) Фосфатирование
- 4) Рекарбонизация

При подкислении в добавляемую воду вводят серную кислоту. При этом происходит разрушение иона HCO_3^- с образованием CO_2 :



При осуществлении подкисления важно выбрать дозу кислоты. Большая доза увеличит коррозионную агрессивность воды, малая – не обеспечит безнакипного режима.

При известковании в воду добавляется гашеная известь $\text{Ca}(\text{OH})_2$ которая также приводит к разрушению иона HCO_3 но без образования CO_2 :



Известкование приводит к образованию CaCO_3 причем на каждый кг Ca введенного с известью образуется 2 кг CaCO_3 , т.е. смысл защиты – противоположный с другими, он

предусматривает образование отложений, но это организуется перед подачей воды в конденсаторы с удалением полученного CaCO_3 с продувкой.

Фосфатирование – рассматривали ранее (введенные фосфаты лишают карбонат кальция его накипиобразующих свойств)

Рекарбонизация – обработка воды газами, содержащими CO_2 в частности топочными газами котельных агрегатов с целью увеличить в ней концентрацию свободной углекислоты.

Предотвращение образования отложений в тепловых сетях

Снабжение потребителей горячей водой сопровождается небольшими потерями в тепловых сетях через различные неплотности. В современных тепловых сетях восполнение потерь производится химически обработанной водой, поэтому проблемы с щелочноземельными отложениями не существует. Однако наблюдается загрязнение теплосетей железноокислыми отложениями из-за коррозии оборудования, которая наблюдается вследствие неудовлетворительной деаэрации подпиточной воды, т.е. попадании в тепловую сеть кислорода.

Применяемые меры для устранения железноокислых соединений:

1) Снижение или полное прекращение поступления в тепловую сеть кислорода и углекислоты:

- улучшение работы вакуумных деаэраторов подпиточной воды
- подщелачивание сетевой воды
- рациональный подвод воды в баки-аккумуляторы

2) удаление накопившихся в оборудовании и трубопроводах окислов железа:

- кислотная очистка оборудования
- водовоздушная промывка сетевых подогревателей и систем отопления

Удаление образовавшихся отложений

Удаление отложений в зависимости от различных условий производится двумя способами:

- механическим, т.е. применение различных скребковых и режущих инструментов (щётки и т.д.). Применим в небольших котлах и простых теплообменниках.

- химическим, т.е. применение специальных реагентов. Такие очистки делятся на :

а) предпусковые, т.е. перед вводом в эксплуатацию для удаления монтажных загрязнений (ржавчина, сварка и т.д.)

б) эксплуатационные, т.е. удаление отложений образовавшихся в ходе работы.

Предпусковая очистка: начинается с промывкой холодной водой со скоростью порядка 2 м/с, затем горячей (до 100°C) по замкнутому контуру. Затем идёт щелочение (удаление силикатов, масел и т.д.), затем следует обработка реагентами для удаления окислов железа (ржавчина, окалина). При эксплуатационных очистках первые две операции опускаются.

Используемые реагенты: это соляная кислота и ряд органических: лимонная, малеиновая и др., а также трилон Б.

Соляную кислоту (HCl) используются в небольших котельных агрегатах и конденсаторах турбин. В больших котлах использование ограничено из-за агрессивных свойств, поэтому применяют органические кислоты, однако это более дорогой способ. Также при эксплуатационных промывках важно подбирать композиции реагентов в зависимости от химического состава отложений, их свойств и структуры.

После удалений отложений поверхности промываются водой для удалений остаточных загрязнений. За промывкой следует операция нейтрализации кислот раствором щелочи. Заключительным является механизм пассивации металлов (переход поверхности металла в неактивное состояние путем образования антикоррозионной пленки).

Тема 3.3. Загрязнение пара и способы борьбы с ним.

Растворимость различных веществ в зависимости от давления и температуры

Вырабатываемый котельным установками пар всегда содержит различные вещества, которые переходят в него из котловой воды. Соотношение веществ перешедших в пар и веществ находящихся в воде называется общим коэффициентом распределения:

$$K_p^o = \frac{S'_p}{S'_{к.в.}}$$

S'_p $S'_{к.в.}$ - общие концентрации какого либо вещества в паре и в котловой воде.

Различают истинный, видимый и общий коэффициенты распределения. Истинный характеризует распределение какой либо формы вещества, например молекул. Величина $K_{р.и.}$ определится как:

$$K_{р.и.} = \frac{S_p}{S_{к.в.}} \left(\frac{\rho_p}{\rho_v} \right)^n$$

n – показатель, характеризующий природу вещества.

Коэффициент n зависит от вида вещества и температуры. Очень важно знать каким образом какие либо вещества реагируют на изменение температуры и в каких именно пределах, это определяется экспериментально. Так же очень важно контролировать концентрации веществ во избежание соответствующих последствий в элементах котельного агрегата.

Капельный и избирательный унос

Величины $S'_p = K_p^o \cdot S'_{к.в.}$, мкг/кг называется уносом веществ из котловой воды в пар.

Различают **капельный** и **избирательный** унос.

Капельным унос называют тогда, когда загрязнения (вещества) поступают в пар преимущественно с каплями котловой воды. В данном случае все вещества одинаково пропорционально переходят из воды в пар.

Избирательным унос называют тогда, когда какое либо вещество или группа веществ переходит в пар преимущественно перед другими, т.е. в большем количестве и тогда пропорциональность как в первом случае нарушается. Обычно избирательный унос становится заметным при давлении 7 МПа и более, т.к. некоторые вещества такие как кремниевая кислота обладают намного более высокой растворимостью при давлении более данной величины.

Так же таким свойством обладают такие соединения, как NaCl Na₂SO₄ NaOH и др. Таким образом при зависимости растворимости веществ от давления для котельных агрегатов сверхвысокого давления избирательный унос становится основным источником загрязнения насыщенного пара.

Конструктивные особенности котельных агрегатов

Качество насыщенного пара зависит от многих факторов и в том числе от конструктивных особенностей: высоты и объема парового пространства барабана, способа ввода пароводяной смеси и отбора пара и др. Важнейшими являются нагрузка парового объема и зеркала испарения.

1) Нагрузка парового объема барабана:

$$R_{\sigma} = \frac{D_p \cdot v'' \cdot 10^3}{V_{п.к.}}$$

D_p - паропроизводительность котла, м³/час

v'' - удельный объем пара, м³/кг
 $V_{п.к.}$ - паровой объем барабана, м³

Из уравнения следует что время пребывания пара в паровом объеме обратно пропорционально нагрузке парового объема, т.е. чем больше нагрузка, тем больше скорость пара. Так же паровая нагрузка может быть распределена неравномерно из-за нерациональной работы барабанных устройств, или из-за неравномерного отбора пара. Всё это влияет на величину уноса – т.е. чем выше скорость пара тем больше его влагосодержание и соответственно величина уноса, тоже самое в местах повышенной нагрузки.

2) Паронапряжение зеркала испарения, определяется как:

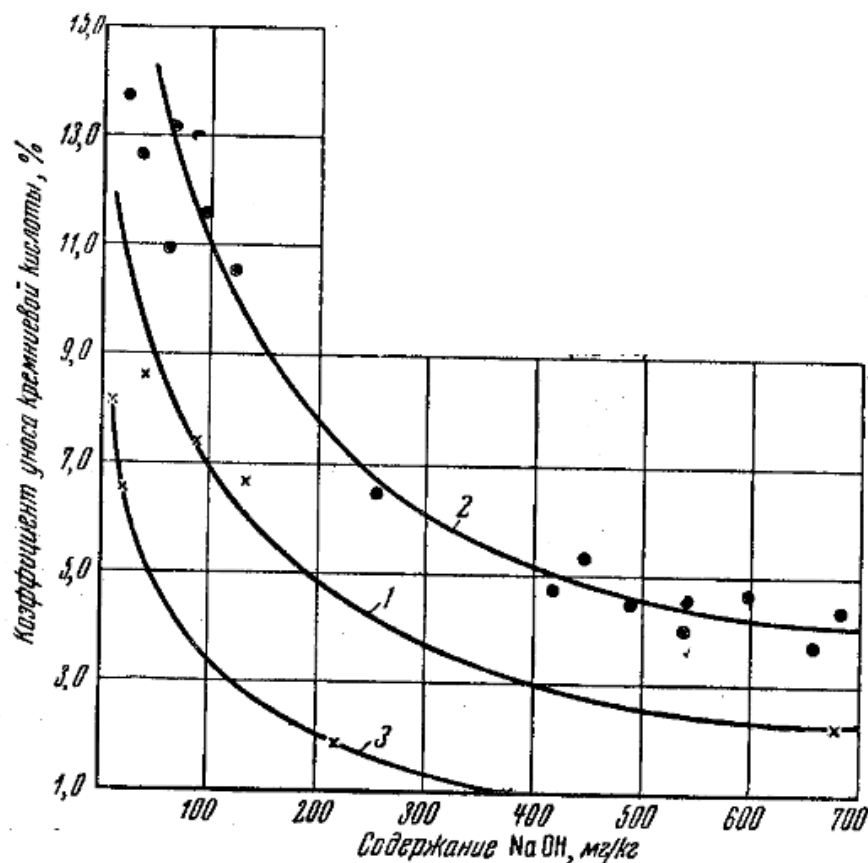
$$R_3 = \frac{D_{п} \cdot v'' \cdot 10^3}{F_3}, \text{ м}^3/\text{м}^2\text{ч}$$

При вводе пароводяной смеси в барабан пузырьки пара пронизывают всю толщину котловой воды и выходят в паровой объем тем самым насыщаясь влагой. При этом в итоге унос определяется зеркалом испарения + действительной высотой парового объема.

При этом еще возникает такое явление, что вода при прохождении через неё пара насыщается так же паром, что приводит к увеличению уровня котловой воды в барабане, что ведет к уменьшению парового объема и ухудшению качества пара. В таких условиях становится нежелательным сосредоточенный подвод пароводяной смеси под зеркало горения для исключения усиленных очагов насыщения. Для этого на некотором уровне в котловой воде применяют дырчатый лист для равномерного распределения пузырьков по объему.

Зависимость коэффициента уноса кремниевой кислоты от рН котловой воды

На унос кремниевой кислоты также оказывает влияние гидратная щелочность воды, которая обуславливает различную степень гидролиза силикатов натрия. Константа гидролиза силиката натрия зависит от константы ионного произведения воды и от константы диссоциации кремниевой кислоты, являющейся продуктом гидролиза силиката натрия.

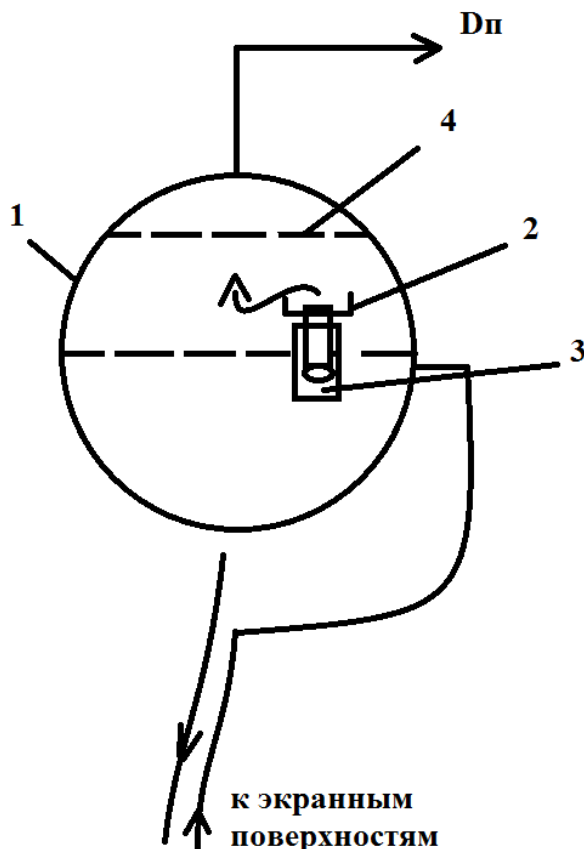


На рисунке представлена зависимость коэффициента уноса кремниевой кислоты от содержания NaOH в котловой воде.

При $\text{pH} > 8$ у части кремниевых кислот степень диссоциации будет возрастать, т.е. константа гидролиза будет выше, а константа диссоциации будет меньше.

Также изменение показателя pH меняется состояние поверхностного слоя воды на границе раздела фаз, а это приводит к изменению степени насыщения частицами кремниевой кислоты поверхностного слоя. Стенки пузырьков становятся более эластичными что образует большие капли, которые не уносятся – это при высоких значениях $\text{pH} > 8$.

Сепарационные устройства и продувка котельных агрегатов.



- 1 – барабан котла
- 2 – промывочный барабанный лоток
- 3 – циклонный аппарат
- 4 – жалюзийная решетка

В нашей стране выполняются котельные установки 2-х типов: барабанные и прямоточные.

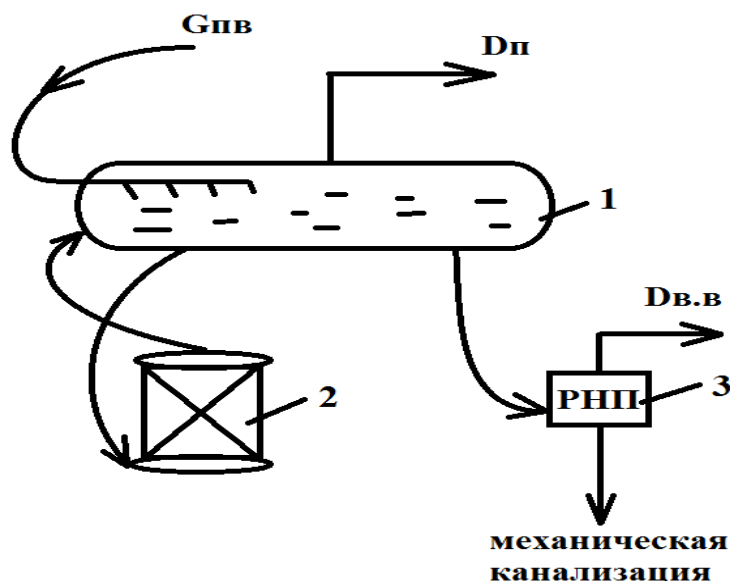
Барабанные применяются на котельных и ТЭС любого давления кроме сверхвысоких, а прямоточные только на сверхвысоких. Высокое качество пара на котлах обеспечивается различными путями. На барабанных – это снижение капельного и избирательного уносов, а на прямоточных – это только глубокое обессоливание (очистка) исходной питательной воды.

Конструктивно в прямоточных котлах организован переход всей воды по мере её движения в пар. В барабанных же котлах воды постоянно кипит, пока работает котел и все это время эта вода наполняется и разбавляется добавляемой питательной водой. Назначение барабана – это разделение пара и воды, причем чем полнее происходит процесс разделения, тем выше качество пара.

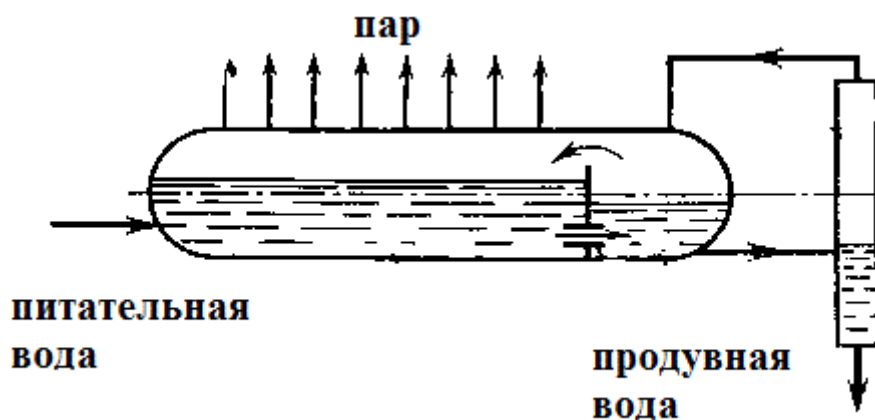
Пароводяная смесь из экранных труб поднимается вверх и подводится в барабан к циклонным элементам 3. Циклонный элемент может представлять собой конус, в вершину которого по центру установлена труба. Пароводяной поток закручивается вокруг этой трубы и движется по спирали вниз – по циклонному элементу. За счет разницы плотностей (более чем в 1000 раз) вода прижимается к внутренней стенке циклона а пар вытесняется во

внутреннюю часть циклона, далее пар поднимается вверх через выхлопную трубу, а вода опускается вниз через водяной объем. Затем пар проходит через промывочный лоток с питательной водой 2, при этом он может насыщаться капельками влаги и одновременно отдает в питательную воду те капельки, которые уцелели в нем после циклона, при этом солесодержание пара снижается, затем пар поступает в паровой объем барабана, при этом могут меняться его скорость и направление движения, за счет этого происходит дополнительное отделение влаги, затем пар проходит через жалюзийную решётку 4 и направляется к потребителю. Назначение решетки в выравнивании расхода пара по длине барабана.

При длительной работе барабанных котлов в течении нескольких тысяч часов может происходить значительное накопление солей в котловой воде, при этом только снижение капельного уноса уже не достаточно для поддержания качества пара, а котловая вода может быть опасной с точки зрения образования отложений, поэтому для уменьшения солесодержания котловой воды и пара применяют непрерывную и периодическую продувку. Под продувкой понимают удаление части котловой воды и замену её чистой питательной водой.



- 1 – барабан
- 2 – экранные поверхности.
- 3 – РНП – расширитель непрерывной продувки.
- В барабане есть отсек чистой и соленой воды.



Конструктивно продувка организована следующим образом – в барабане выделяется 2 отсека – чистый, соленый. Для этого в барабане устанавливают перегородку с ограниченными отверстиями, которая разделяет эти отсеки. В чистый отсек постоянно подводится питательная вода, которая разбавляет котловую воду, а соленый отсек питается котловой водой через отверстия в перегородке. Вода в соленом отсеке более соленая, чем в

чистом, что позволяет уменьшить расход продувочной воды, забираемой из соленого отсека. Для уменьшения потерь энергии и самой воды с продувкой она вводится в РНП, который представляет собой полый сосуд, связанный трубопроводами с потребителями пара низкого давления (обычно это давление 1-2 ата.). Вода, попадая в сосуд вскипает, при этом большая её часть превращается в пар вторичного вскипания расходом Дв.в., а меньшая часть с температурой насыщения (103 градуса) сбрасывается в техническую канализацию (при необходимости эта вода может дополнительно охлаждаться).

Таким образом ступенчатое испарение, продувка и её утилизация в расширителе позволяет обеспечить высокое качество пара при минимальных потерях энергии и очищенной воды.

4.3. Лабораторные работы

Учебным планом не предусмотрено.

4.4. Практические занятия

| № п/п | Номер раздела дисциплины | Наименование тем практических занятий | Объем в часах | Вид занятия в интеракт. форме |
|--------------|--------------------------|---|---------------|---------------------------------|
| 1 | 1. | Расчет тепловых эффектов | 2 | - |
| 2 | 1. | Химическое равновесие | 3 | - |
| 3 | 2. | Термодинамическая теория растворов | 2 | - |
| 4 | 2. | Расчет различных видов концентраций растворов | 3 | Работа в малых группах (2 час.) |
| 5 | 3. | Показатели качества воды | 4 | Работа в малых группах (4 час.) |
| 6 | 3. | Образование отложений в паровых котлах | 4 | |
| ИТОГО | | | 18 | 6 |

4.5. Контрольные мероприятия: курсовой проект (курсовая работа), контрольная работа, РГР, реферат

Учебным планом не предусмотрено

5. МАТРИЦА СООТНЕСЕНИЯ РАЗДЕЛОВ УЧЕБНОЙ ДИСЦИПЛИНЫ К ФОРМИРУЕМЫМ В НИХ КОМПЕТЕНЦИЯМ И ОЦЕНКЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ОСВОЕНИЯ ДИСЦИПЛИНЫ

| №, наименование разделов дисциплины | Компетенции Кол-во часов | Компетенция | Σ комп. | t _{ср} час | Вид учебных занятий | Оценка результатов |
|--|-----------------------------|-------------|----------|---------------------|---------------------|--------------------|
| | | ПК-1 | | | | |
| 1 | 2 | 3 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| 1. Первое и второе начало термодинамики. Химическое равновесие | 33 | + | 1 | 33 | Лк, ПЗ, СРС | экзамен |
| 2. Термодинамика растворов | 27 | + | 1 | 27 | Лк, ПЗ, СРС | экзамен |
| 3. Водоподготовка в энергетике | 48 | + | 1 | 48 | Лк, ПЗ, СРС | экзамен |
| Всего часов | 108 | 108 | 1 | 108 | | |

6. ПЕРЕЧЕНЬ УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ ОБУЧАЮЩИХСЯ ПО ДИСЦИПЛИНЕ

1. Стромберг А.Г. Физическая химия: Учеб. для хим. спец. вузов/ А.Г. Стромберг, Д.П. Семченко; Под. ред. А.Г. Стромберга. – 6-е изд., стер. – М.: Высш. шк., 2006. – 527 с.: ил.

2. Кудряшева Н.С. Физическая химия: электрон. учеб. пособие / Н. С. Кудряшева. – Электрон. дан. (2 Мб). – Красноярск : ИПК СФУ, 2009. [Электронный ресурс]. - URL: <http://ecat.brstu.ru/catalog/Ресурсы%20свободного%20доступа/Кудряшева%20Н.С.%20Физическая%20химия.МУ.%202009.pdf>

7. ПЕРЕЧЕНЬ ОСНОВНОЙ И ДОПОЛНИТЕЛЬНОЙ ЛИТЕРАТУРЫ, НЕОБХОДИМОЙ ДЛЯ ОСВОЕНИЯ ДИСЦИПЛИНЫ

| № | Наименование издания | Вид занятия | Количество экземпляров в библиотеке, шт. | Обеспеченность (экз./чел.) |
|----------------------------------|--|-------------|--|----------------------------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| Основная литература | | | | |
| 1. | Михеева Е.В. Физическая и коллоидная химия / Учебное пособие для студентов ИГНД очного и заочного обучения / Е.В. Михеева., Н.П. Пикула. – Томск: Изд-во ТПУ, 2009. – 267 с [Электронный ресурс]. - URL: http://ecat.brstu.ru/catalog/Ресурсы%20свободного%20доступа/Михеева%20Е.В.Физическая%20и%20коллоидная%20химия.Учеб.пособие.2009.PDF | ЛК, ПЗ | ЭР | 1 |
| 2. | Стромберг А.Г., Физическая химия: Учеб. для хим. спец. вузов/ А.Г. Стромберг, Д.П. Семченко; Под. ред. А.Г. Стромберга. – 6-е изд., стер. – М.: Высш. шк., 2006. – 527 с.: ил. | Лк, ПЗ | 40 | 1 |
| Дополнительная литература | | | | |
| 3. | Кудряшева Н.С. Физическая химия: электрон. учеб. пособие / Н. С. Кудряшева. – Электрон. дан. (2 Мб). – Красноярск : ИПК СФУ, 2009. [Электронный ресурс]. - URL: http://ecat.brstu.ru/catalog/Ресурсы%20свободного%20доступа/Кудряшева%20Н.С.%20Физическая%20химия.МУ.%202009.pdf | Лк, ПЗ | ЭР | 1 |
| 4 | Елсуков В.К. Водоподготовка: Программа, задания и методические указания / В.К. Елсуков, Е.А. Паршин, Е.В. Тартыкова. – Братск: ГОУ ВПО «БрГТУ», 2004. – 20 с. | ПЗ | 63 | 1 |
| 5. | Задачи по химической термодинамике : учеб. пособие для вузов / В. С. Музыкантов, Н. М. Бажин, В. Н. Пармон и др. - 2-е изд., испр. - Москва : Химия, КолосС, 2004. - 120 с. | ПЗ | 12 | 0,48 |

8. ПЕРЕЧЕНЬ РЕСУРСОВ ИНФОРМАЦИОННО ТЕЛЕКОММУНИКАЦИОННОЙ СЕТИ «ИНТЕРНЕТ», НЕОБХОДИМЫХ ДЛЯ ОСВОЕНИЯ ДИСЦИПЛИНЫ

1. Электронный каталог библиотеки БрГУ
http://irbis.brstu.ru/CGI/irbis64r_15/cgiirbis_64.exe?LNG=&C21COM=F&I21DBN=BOOK&P21DBN=BOOK&S21CNR=&Z21ID=.
2. Электронная библиотека БрГУ
<http://ecat.brstu.ru/catalog>.
3. Электронно-библиотечная система «Университетская библиотека online»
<http://biblioclub.ru>.
4. Электронно-библиотечная система «Издательство «Лань»
<http://e.lanbook.com>.
5. Информационная система "Единое окно доступа к образовательным ресурсам"
<http://window.edu.ru>.
6. Научная электронная библиотека eLIBRARY.RU <http://elibrary.ru>.
7. Университетская информационная система РОССИЯ (УИС РОССИЯ)
<https://uisrussia.msu.ru/>.
8. Национальная электронная библиотека НЭБ
<http://xn--90ax2c.xn--p1ai/how-to-search/>.

9. МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ДЛЯ ОБУЧАЮЩИХСЯ ПО ОСВОЕНИЮ ДИСЦИПЛИНЫ

9.1. Методические указания для обучающихся по выполнению лабораторных/практических работ

Практическое занятие №1

Расчет тепловых эффектов

Цель работы:

Решение задач по данной тематике.

Пример 1: Рассчитаем тепловой эффект реакции синтеза метанола при стандартных условиях: $T = 298.15 \text{ К}$, $P = 101325 \text{ Па}$.

Решение.

| | | | | |
|---------------------------------------|---------|--------------------------|---|-------------------------------|
| Термодинамические функции | СО(газ) | +2Н ₂ (газ) | → | СН ₃ ОН (жидкость) |
| $\Delta H_{f,298}^{\circ}$, кДж/моль | -110,53 | 0 | | -238,57 |
| | СО(газ) | +2 Н ₂ (газ) | → | СН ₃ ОН (газ) |
| $\Delta H_{f,298}^{\circ}$, кДж/моль | -110,53 | 0 | | -201,00 |
| | СО(газ) | + 2 Н ₂ (газ) | → | СН ₃ ОН (жидкость) |
| $\Delta H_{c,298}^{\circ}$, кДж/моль | -282,92 | -285,83 | | -726,60 |

Для жидкости:

Выражение для расчета теплового эффекта реакции синтеза метанола для этого случая запишем в виде:

$$\Delta H_{298}^{\circ} = [1 \cdot \Delta H_{f,298}^{\circ}, \text{СН}_3\text{ОН}_{\text{ж}}] - [1 \cdot \Delta H_{f,298}^{\circ}, \text{СО} + 2 \cdot \Delta H_{f,298}^{\circ}, \text{Н}_2] = -238.57 - [-110,53 + 2 \cdot 0] = -128.04 \text{ кДж}.$$

Для газа тепловой эффект будет равен:

$$\Delta H_{298}^{\circ} = [1 \cdot \Delta H_{f,298, \text{CH}_3\text{OH}_{\text{газ}}}^{\circ}] - [1 \cdot \Delta H_{f,298, \text{CO}}^{\circ} + 2 \cdot \Delta H_{f,298, \text{H}_2}^{\circ}] = -201,00 - [-110,53 + 2 \cdot 0] = -90,47 \text{ кДж.}$$

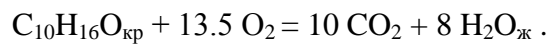
При учете энтальпий сгорания:

$$\Delta H_{298}^{\circ} = [1 \cdot \Delta H_{c,298, \text{CO}}^{\circ} + 2 \cdot \Delta H_{c,298, \text{H}_2}^{\circ}] - [1 \cdot \Delta H_{c,298, \text{CH}_3\text{OH}_{\text{ж}}}^{\circ}] = [-282,92 + 2 \cdot (-285,83)] - [-726,60] = -127,98 \text{ кДж}$$

Величины тепловых эффектов сгорания, как правило, на порядок выше тепловых эффектов образования, поэтому абсолютная погрешность в определении значений теплот сгорания больше.

Пример 2: Рассчитаем стандартную энтальпию образования кристаллической камфары (камфоры) $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$, используя справочные значения энтальпии ее сгорания и энтальпий образования соответствующих продуктов горения.

Решение: Запишем уравнение сгорания камфары в атмосфере кислорода таким образом, чтобы в левой его части фигурировал только моль органического соединения



Тепловой эффект ΔH_{298}° реакции, записанной таким образом, будет ничем иным, как энтальпией сгорания камфары, которая, согласно табличным данным справочника:

$$\Delta H_{c,298}^{\circ} (\text{камф}) = -5924,84 \text{ кДж/моль.}$$

С другой стороны, согласно пятому следствию из закона Гесса, ΔH_{298}° можно выразить через энтальпии образования камфары и продуктов ее сгорания.

$$\Delta H_{298}^{\circ} = [10 \cdot \Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{CO}_2) + 8 \cdot \Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}})] - [\Delta H_{f,298}^{\circ} (\text{камф}) + 13,5 \cdot \Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{O}_2)].$$

Из справочника находим $\Delta H_{f,298}^{\circ} (\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}) = -285,83 \text{ кДж/моль}$

$\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{CO}_2) = -393,51 \text{ кДж/моль}$; $\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{O}_2) = 0$.

Подставив вместо ΔH_{298}° значение

$$\Delta H_{c,298}^{\circ} (\text{камфары}) = -5924,84 \text{ кДж/моль,}$$

получим уравнение с одной неизвестной – энтальпией образования камфары:

$$-5924,84 = 10(-393,51) + 8(-285,83) - \Delta H_{f,298}^{\circ} (\text{камф}) - 0.$$

Откуда $\Delta H_{f,298}^{\circ} (\text{камф}) = -296,9 \text{ кДж/моль.}$

Форма отчетности:

Решение задач оформляется и сдается в печатном или рукописном виде. В отчете должны присутствовать:

1. Номер варианта
2. Условия задач
3. Решение
4. Необходимые выводы

Задания для самостоятельной работы:

Предусмотрены вариантом студента.

Основная литература : [1]

Дополнительная литература: [4] .

Практическое занятие №2

Химическое равновесие

Цель работы:

Решение задач по данной тематике.

Пример 1: Реакция $\text{PCl}_3 + \text{Cl}_2 = \text{PCl}_5$ между газообразными веществами совершается при температуре 500 К, для неё $K_p = 3,28 \text{ МПа}^{-1}$.

Будет ли происходить образование PCl_5 в газовой смеси, содержащей PCl_5 , Cl_2 и PCl_3 , если парциальные давления реагентов соответственно равны 0,05; 0,20 и 0,01 МПа?

Решение:

Определим $\Pi_{p'}$:

$$\Pi_{p'} = \frac{p_3 p_4}{p_1 p_2} = \frac{0,05}{0,2 \cdot 0,01} = 25 \text{ МПа}^{-1}$$

Вычислим энергию Гиббса для заданной реакции

$$\Delta G_{p,T} = RT \ln \Pi_{p'} - RT \ln K_p = RT (\ln 25 - \ln 3,28) = RT \ln 7,6 \text{ Дж}$$

Расчет показывает, что $\Delta G_{p,T} > 0$. Это значит, что при заданных парциальных давлениях компонентов рассматриваемая реакция будет идти справа налево, т.е. PCl_5 не образуется.

Форма отчетности:

Решение задач оформляется и сдается в печатном или рукописном виде. В отчете должны присутствовать:

1. Номер варианта
2. Условия задач
3. Решение
4. Необходимые выводы

Задания для самостоятельной работы:

Предусмотрены вариантом студента.

Основная литература: [1]

Дополнительная литература: [4].

Практическое занятие №3

Термодинамическая теория растворов

Цель работы:

Решение задач по данной тематике.

Пример 1: вычислить температуру замерзания водного раствора мочевины, если молярная доля её составляет 0,0032, а теплота плавления льда равна 6010 Дж/моль. Считать раствор предельно разбавленным.

Решение

$$\Delta T_3 = \frac{RT_3^2 x_2}{\Delta H_{пл}} = \frac{8,314 \cdot 273^2 \cdot 0,0032}{6010} = 0,33 \text{ K}$$

Вода при атмосферном давлении 0,1013 МПа замерзает при температура 273,15 К; раствор мочевины заданной концентрации будет замерзать при 273,15-0,33=272,82 К.

Пример 2: Вычислить осмотическое давление водного раствора сахарозы и давление водяного пара над раствором по следующим данным: температура раствора 293 К; на 100 г воды приходится 6,84 г сахарозы; давление пара чистой воды при 293 К 23,38 гПа. Молекулярная масса сахарозы 342,3.

Решение

Концентрация раствора сахарозы равна $c = 6,84 \cdot 10^4 / 342,3 = 200$ моль/м³
Считая, что раствор подчиняется законам предельно разбавленных растворов, рассчитываем осмотическое давление:

$$\Pi = cRT = 200 \cdot 8,314 \cdot 293 = 487200 \text{ Па} = 0,49 \text{ МПа}$$

Молярная доля сахарозы в растворе равна

$$x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{6,84 / 342,3}{100 / 18 + 6,84 / 342,3} = 3,59 \cdot 10^{-3}$$

Давление водяного пара над раствором рассчитываем по уравнению Рауля:

$$p_1 = p_1^* - p_1^* x_2 = 23,38 - 23,38 \cdot 3,59 \cdot 10^{-3} = 23,29 \text{ гПа}$$

Форма отчетности:

Решение задач оформляется и сдается в печатном или рукописном виде. В отчете должны присутствовать:

1. Номер варианта
2. Условия задач
3. Решение
4. Необходимые выводы

Задания для самостоятельной работы:

Предусмотрены вариантом студента.

Основная литература : [1]

Дополнительная литература: [4] .

Практическое занятие №4 **Расчет различных видов концентраций растворов.**

Цель работы:

Решение задач по данной тематике.

Пример: Задача: В 0,5 м³ раствора содержится 25 кг кальцинированной соды Na₂CO₃. Нужно выразить концентрацию раствора в рассмотренных выше единицах измерения, если относительная плотность раствора равна 1.05.

Решение:

Проценты по массе

$$C_{\text{в.п.}} = \frac{25 \cdot 10^3}{10^3 \cdot 0,5 \cdot 1,05 \cdot 1000} 100 = 4,76\%$$

Объемная концентрация

$$C_{\text{о.к.}} = \frac{25 \cdot 10^3}{0,5 \cdot 1000} = 50 \frac{\text{г}}{\text{л}} = 50 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}$$

Молярная концентрация

$$C_{\text{м}} = \frac{C_{\text{о.к.}}}{M} = \frac{25}{0,5 \cdot (23 \cdot 2 + 12 + 16 \cdot 3)} = 0,47 \frac{\text{г - моль}}{\text{л}}$$

Эквивалентная концентрация

$$C_{\text{э}} = \frac{25 \cdot 10^3}{0,5 \cdot \frac{106}{2}} = 945 \frac{\text{мг - экв}}{\text{л}}$$

Форма отчетности:

Решение задач оформляется и сдается в печатном или рукописном виде. В отчете должны присутствовать:

1. Номер варианта
2. Условия задач
3. Решение
4. Необходимые выводы

Задания для самостоятельной работы:

Предусмотрены вариантом студента.

Основная литература : [1]

Дополнительная литература: [4] .

Практическое занятие №5

Показатели качества воды

Цель работы:

Решение задач по данной тематике.

Пример 1: В 1 литре дистиллированной воды растворено 1,23 мг $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.
Определить жесткость раствора.

Решение:

Сначала нужно найти сколько молекул Mg находится в соединении 1,23 мг $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

$$Mg = \frac{\nu(Mg)}{\nu(\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})} * C = \frac{24}{246} * 1,23 = 0,12 \text{ мг}$$

$$C_{\text{э}} = \frac{C'_{\text{о.к.}}}{\text{Эк}} = \frac{0,12}{1 \cdot \frac{24,3}{2}} = 0,0098 \frac{\text{мг - экв}}{\text{кг}}$$

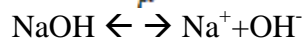
Пример 2: Во сколько раз необходимо упарить котловую воду, щелочность которой обусловлена NaOH и равна 5 мг-экв/л, чтобы концентрация NaOH увеличилась до 10 г/л

Решение:

$$C_{\text{э}} (\text{NaOH}) = 5 \text{ мг-экв/л}$$

$$C_{\text{об}} (\text{NaOH}) = 10 \text{ г/л}$$

$$C_{\text{ЭКВ}} = \frac{C_{\text{об}} \cdot n}{\mu}$$



$$\text{Ш}_r = C_{\text{ЭКВ}(\text{OH})}$$

$$\frac{C_{\text{об}(\text{NaOH})}}{C_{\text{об}(\text{OH})}} = \frac{\mu(\text{NaOH})}{\mu(\text{OH})}$$

$$C_{\text{об}(\text{OH})} = \frac{\mu(\text{OH}) \cdot C_{\text{об}(\text{NaOH})}}{\mu(\text{NaOH})} = \frac{17 \cdot 10}{40} = 4,25 \text{ г/л}$$

$$C_{\text{ЭКВ}(\text{OH})} = \frac{4,25 \cdot 1}{17} = 0,25 \frac{\text{г-ЭКВ}}{\text{л}} = 250 \frac{\text{мг-ЭКВ}}{\text{л}}$$

Т.е. упарить нужно в 50 раз.

Форма отчетности:

Решение задач оформляется и сдается в печатном или рукописном виде. В отчете должны присутствовать:

1. Номер варианта
2. Условия задач
3. Решение
4. Необходимые выводы

Задания для самостоятельной работы:

Предусмотрены вариантом студента.

Основная литература : [1]

Дополнительная литература: [4].

Практическое занятие №6

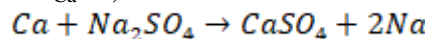
Образование отложений в паровых котлах

Цель работы:

Решение задач по данной тематике.

Задача 1: Кальциевая жесткость раствора составляет 20 мг-экв/л. Какую следует создать в этом растворе концентрацию сульфата натрия, чтобы выпал осадок сернокислого кальция при температуре 298 К.

$$\text{ПР}_{\text{Ca}} = 6,1 \cdot 10^{-5} \text{ г-ион/л}$$



$$\text{ПР}_{\text{CaSO}_4} = C_{\mu \text{Ca}} \cdot C_{\mu \text{SO}_4}$$

$$C_{\text{SO}_4} = \frac{\text{ПР}_{\text{CaSO}_4}}{C_{\text{Ca}}}$$

$$C_{\mu \text{Ca}} = \frac{C_z}{z} = \frac{20 \cdot 10^{-3}}{2} = 0,01 \frac{\text{г-ион}}{\text{л}}$$

$$C_{\mu \text{SO}_4} = \frac{6,1 \cdot 10^{-5}}{0,01} = 0,0061 \frac{\text{г-ион}}{\text{л}}$$

$$m_{\text{SO}_4} = C_{\mu} \cdot V \cdot \mu = 0,0061 \cdot 96 = 0,59 \text{ г}$$

$$\frac{m(\text{Na}_2\text{SO}_4)}{m(\text{SO}_4)} = \frac{\mu(\text{Na}_2\text{SO}_4)}{\mu(\text{SO}_4)}$$

$$m(\text{Na}_2\text{SO}_4) = \frac{\mu(\text{Na}_2\text{SO}_4) \cdot m(\text{SO}_4)}{\mu(\text{SO}_4)} = \frac{0,59 \cdot 142}{96} = 0,89 \text{ г}$$

Форма отчетности:

Решение задач оформляется и сдается в печатном или рукописном виде. В отчете должны присутствовать:

1. Номер варианта
2. Условия задач
3. Решение
4. Необходимые выводы

Задания для самостоятельной работы:
Предусмотрены вариантом студента.

Основная литература : [1]

Дополнительная литература: [4] .

10. ПЕРЕЧЕНЬ ИНФОРМАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ПРИ ОСУЩЕСТВЛЕНИИ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО ПРОЦЕССА ПО ДИСЦИПЛИНЕ

1. Microsoft Imagine Premium
2. ОС Windows 7 Professional
3. Microsoft Office 2007 Russian Academic OPEN No Level
4. Антивирусное программное обеспечение Kaspersky Security
5. Adobe Reader
6. Архиватор 7-Zip
7. Для самостоятельной работы предусмотрен читальный зал №3 (1 корпус, ауд. 1001).
Оборудование 15 ПК-CPU 5000/RAM 2Gb/HDD (Монитор TFT 19 LG 1953S-SF);принтер HP LaserJet P3005.

11. ОПИСАНИЕ МАТЕРИАЛЬНО-ТЕХНИЧЕСКОЙ БАЗЫ, НЕОБХОДИМОЙ ДЛЯ ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО ПРОЦЕССА ПО ДИСЦИПЛИНЕ

| <i>Вид занятия</i> | <i>Наименование аудитории</i> | <i>Перечень основного оборудования</i> | <i>№ ЛР</i> |
|--------------------|-------------------------------|--|-------------|
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| СР | ЧЗЗ | - | - |
| ПЗ | Дисплейный класс а. 1345 | | №1-6 |

**ФОНД ОЦЕНОЧНЫХ СРЕДСТВ ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ
ПРОМЕЖУТОЧНОЙ АТТЕСТАЦИИ ОБУЧАЮЩИХСЯ ПО ДИСЦИПЛИНЕ**

1. Описание фонда оценочных средств (паспорт)

| № компетенции | Элемент компетенции | Раздел | Тема | ФОС |
|---------------|--|---|---|-------------------------------|
| ПК-10 | готовность к участию в работах по освоению и доводке технологических процессов | 1. Первое и второе начало термодинамики. Химическое равновесие | 1.1. Первое начало термодинамики. Основные определения. Закон Гесса. Термохимия | Экзаменационные вопросы 1-11 |
| | | | 1.2. Теплота образования и сгорания различных веществ. Зависимость теплового эффекта от температуры | |
| | | | 1.3. Теплоемкость. Зависимость теплоемкости от температуры | |
| | | | 1.4. Второе начало термодинамики | |
| | | | 1.5. Энергии Гиббса и Гельмгольца | |
| | | | 1.6. Химическое равновесие. Константа равновесия химической реакции. Уравнение изотермы химической реакции | |
| | | 2. Термодинамика растворов | 2.1. Образование растворов. Основные определения | Экзаменационные вопросы 12-16 |
| | | | 2.2. Закон Рауля. Температура кристаллизации и кипения разбавленных растворов | |
| | | | 2.3. Растворы электролитов. Теория электролитической диссоциации | |
| | | 3. Водоподготовка в энергетике | 3.1. Природные воды. Водный баланс ТЭС. Технологические показатели качества воды | Экзаменационные вопросы 17-32 |
| | | | 3.2. Образование отложений в паровых котельных агрегатах, тепловых сетях, теплообменниках и их предотвращение | |
| | | | 3.3. Загрязнение пара и способы борьбы с ним | |

2. Экзаменационные вопросы

| № п/п | Компетенции | | ЭКЗАМЕНАЦИОННЫЕ ВОПРОСЫ | № и наименование раздела |
|-------|-------------|--|--|---|
| | Код | Определение | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 1. | ПК-10 | готовность к участию в работах по освоению и доводке технологических процессов | 1.Первое начало термодинамики. Основные определения | 1. Первое и второе начало термодинамик и. Химическое равновесие |
| | | | 2.Закон Гесса. Термохимия. | |
| | | | 3.Теплоемкость. Связь теплоемкости с термодинамическими функциями. | |
| | | | 4.Теплота образования и сгорания различных веществ. | |
| | | | 5.Зависимость теплового эффекта от температуры. | |
| | | | 6.Второе начало термодинамики. Основные понятия. | |
| | | | 7.Энергия Гиббса и Гельмгольца | |
| | | | 8.Активность и коэффициент активности | |
| | | | 9.Химическое равновесие. Уравнение изотермы химической реакции. | |
| | | | 10.Константа равновесия химической реакции и состав системы. | |
| | | | 11.Зависимость константы равновесия от температуры. | 2. Термодинамик а растворов |
| | | | 12.Термодинамическая теория растворов. Основные определения. | |
| | | | 13.Уравнения Рауля и Генри. | |
| | | | 14.Понижение температуры замерзания и повышение температуры кипения растворов. | |
| | | | 15.Осмотическое давление растворов. | |
| | | | 16.Основные понятия и соотношения термодинамики растворов электролитов. | 3. Водоподготовк а в энергетике |
| | | | 17.Предмет водоподготовки. Природные воды как исходное технологическое сырье для водоподготовительных установок ТЭС. | |
| | | | 18.Краткая характеристика водного баланса ТЭС разного типа. | |
| | | | 19.Гидрохимическая карта рек России по временам года. | |
| | | | 20.Показатели воды, характеризующие общее количество примесей: прозрачность, солесодержание, сухой остаток, прокаленный остаток. | |
| | | | 21.Показатели, характеризующие отдельные группы примесей: жесткость, щелочность, кремнесодержание, окисляемость. | |
| | | | 22.Возможность и обязательность образования отложений. Скорость образования отложений. | |
| | | | 23.Методы борьбы с отложениями в барабанных котлах. | |
| | | | 24.Предотвращение образования отложений в прямоточных котельных агрегатах. | |
| | | | 25.Предотвращение образования в конденсаторах паровых турбин. | |
| | | | 26.Предотвращение образования отложений в тепловых сетях. | |
| | | | 27.Удаление образовавшихся отложений. | |
| | | | 28.Растворимость различных веществ в паре в зависимости от давления и температуры. | |
| | | | 29.Капельный и избирательный унос. | |
| | | | 30.Влияние конструктивных и эксплуатационных факторов (удельные нагрузки парового объема и зеркала испарения, нагрузки котла) на величину уноса. | |
| | | | 31.Зависимость коэффициента уноса кремниевой кислоты от рН котловой воды. | |
| | | | 32.Сепарационные устройства и продувка котельных агрегатов. | |

3. Описание показателей и критериев оценивания компетенций

| Показатели | Оценка | Критерии |
|--|----------------------------|--|
| <p>Знать (ПК-10) - Теоретические основы и терминологию химической термодинамики, термодинамической теории растворов и водоподготовки.</p> <p>Уметь (ПК-10) - рассчитывать тепловые эффекты химических реакций; определять растворимость различных веществ в растворах.</p> <p>Владеть (ПК-10) - методиками выбора технологий химии воды и водоподготовки.</p> | отлично | Оценка «отлично» выставляется в случае, если обучающийся глубоко и прочно усвоил программный материал и демонстрирует: - всестороннее знание программного материала; - умение правильного применения основных положений программного материала; - владеет всеми навыками, полученными в ходе изучения программного материала. |
| | хорошо | Оценка «хорошо» выставляется в случае, если обучающийся демонстрирует: - недостаточно полное знание программного материала; - применение с несущественными ошибками основных положений программного материала |
| | удовлетворительно | Оценка «удовлетворительно» выставляется в случае, если обучающийся демонстрирует частичное знание программного материала; неоднократно допускал ошибки в ответе |
| | неудовлетворительно | Оценка «неудовлетворительно» выставляется в случае, если уровень владения программным материалом не отвечает требованиям; все вышеуказанные разделы не усвоены. |

4. Методические материалы, определяющие процедуры оценивания знаний, умений, навыков и опыта деятельности

Дисциплина Химия воды и водоподготовка направлена на изучение физических основ процессов образования веществ; образования отложений в растворах, электролиза, коррозии, которые протекают в водопаровом и газовом трактах источников теплоснабжения

Изучение дисциплины Химия воды и водоподготовка предусматривает:

- лекции,
- практические занятия,
- самостоятельную работу,
- экзамен.

В процессе изучения дисциплины рекомендуется на первом этапе ознакомиться с основными определениями и понятиями термохимии, теории растворов, водоподготовки и далее более подробно рассматривать основные уравнения и зависимости, применяемые для описания процессов, происходящих с веществами и растворами в водопаровом и газовом трактах источников теплоснабжения.

В процессе проведения практических занятий происходит закрепление навыков применения методов анализа термохимических процессов, оценки основных свойств жидких сред, показателей качества воды в котельных установках а также условий образования отложений в них.

Самостоятельную работу необходимо начинать с изучения теоретического материала.

В процессе консультации с преподавателем необходимо выяснить все непонятные моменты.

Работа с литературой является важнейшим элементом в получении знаний по дисциплине. Прежде всего, необходимо воспользоваться списком рекомендуемой по данной дисциплине литературы.

Предусмотрено проведение аудиторных занятий в интерактивной форме (лекции-беседы, лекции с разбором конкретных ситуаций, работа в малых группах) в сочетании с внеаудиторной работой.

АННОТАЦИЯ рабочей программы дисциплины

Химия воды и водоподготовка

1. Цель и задачи дисциплины

Целью изучения дисциплины является: получение знаний о физико-химических основах процессов образования веществ; образования отложений в растворах; электролиза, коррозии и др., которые протекают в водопаровом трактах источников теплоснабжения.

Задачей изучения дисциплины является: изучение основ термодинамики, химии воды и современных методов водоподготовки.

2. Структура дисциплины

2.1 Распределение трудоемкости по отдельным видам учебных занятий, включая самостоятельную работу: Лк 18 ч; ПЗ 18 ч; СР 72 ч.

Общая трудоемкость дисциплины составляет 144 часа, 4 зачетных единиц

2.2 Основные разделы дисциплины:

- 1 - Первое и второе начало термодинамики. Химическое равновесие;
- 2 - Термодинамика растворов;
- 3 - Водоподготовка в энергетике;

3. Планируемые результаты обучения (перечень компетенций)

Процесс изучения дисциплины направлен на формирование следующих компетенций:

ПК-10 - Готовность к участию в работах по освоению и доводке технологических процессов

4. Вид промежуточной аттестации: экзамен

*Протокол о дополнениях и изменениях в рабочей программе
на 20__-20__ учебный год*

1. В рабочую программу по дисциплине вносятся следующие дополнения:

2. В рабочую программу по дисциплине вносятся следующие изменения:

Протокол заседания кафедры № _____ от «__» _____ 20__ г.,
(разработчик)

Заведующий кафедрой _____
(подпись)

(Ф.И.О.)

Программа составлена в соответствии с федеральным государственным образовательным стандартом высшего образования по направлению подготовки 13.13.01 Теплоэнергетика и теплотехника от «01» октября 2015г. № 1081.

для набора 2015 года: и учебным планом ФГБОУ ВО «БрГУ» для очной формы обучения от «04» декабря 2015 г. №771 , заочной формы обучения от «04» декабря 2015 г. №771

для набора 2016 года: и учебным планом ФГБОУ ВО «БрГУ» для очной формы обучения от «06» июня 2016 г. №429 , заочной формы обучения от «06» июня 2016 г. №429 для заочной формы (ускоренного обучения) от «06» июня 2016 г. № 429

для набора 2017 года: и учебным планом ФГБОУ ВО «БрГУ» для очной формы обучения от «06» марта 2017 г. №125 , заочной формы обучения от «06» марта 2017 г. №125 для заочной формы (ускоренного обучения) от «04» апреля 2017 г. №203

для набора 2018 года и учебным планом ФГБОУ ВО «БрГУ» для очной формы обучения от «12» марта 2018 г. №130 , заочной формы обучения от «12» марта 2018 г. №130

Программу составил:

Нефедов А.С., ассистент каф. ПТЭ _____

Рабочая программа рассмотрена и утверждена на заседании кафедры ПТЭ

от «13» декабря 2018 г., протокол № 4

Заведующий кафедрой ПТЭ _____

А.А. Федяев

СОГЛАСОВАНО:

Заведующий выпускающей кафедрой ПТЭ _____

А.А. Федяев

Директор библиотеки _____

Т.Ф. Сотник

Рабочая программа одобрена методической комиссией факультета ЭиА

от «28» декабря 2018 г., протокол № 5

Председатель методической комиссии факультета ЭиА _____

А.Д. Ульянов

СОГЛАСОВАНО:

Начальник
учебно-методического управления _____

Г.П. Нежевец

Регистрационный № _____