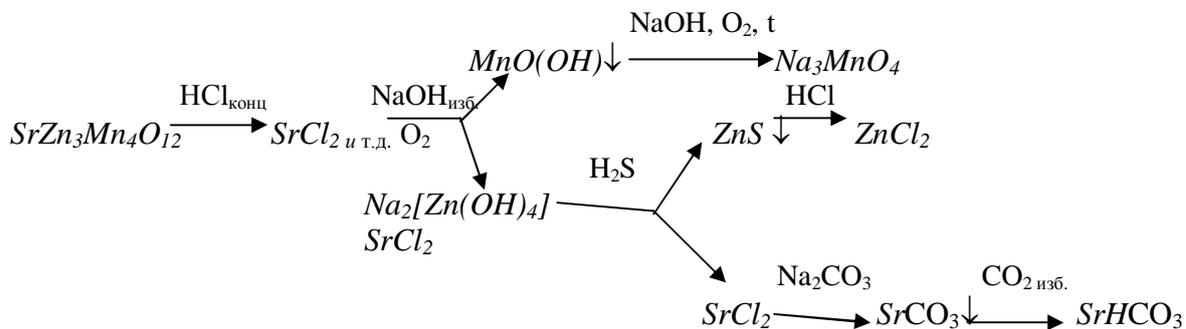


Решение:



- 1) **G**:  $\text{ZnS} - 32/\text{M}+32 = 0.3285$ ;  $\text{M}=65.4 \rightarrow \text{Zn}$ , в исх. веществе  $0.03 \cdot 100 = 3$  моль
- 2) **J**:  $\text{SrCO}_3 - (1.476 \cdot 100 = 147,6 = 12+16 \cdot 3+\text{M})$ ;  $\text{M}=87,6 \rightarrow \text{Sr}$ ,  
в исх. веществе  $0.01 \cdot 100 = 1$  моль
- 3) М.м.  $\text{A}_x\text{B}_y\text{C}_z\text{O}_n = 6.954 \cdot 100 = 695,4 \rightarrow 1$  моль вещества
- 4) **E** и **L** – соединения марганца:  $(695,4-87,6-65,4 \cdot 3-16 \cdot 12):54,9=219,6:54,9=4$  моля *Mn*  
 $\rightarrow \text{SrZn}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$
- 5) Степень окисления марганца:  $2+2 \cdot 3+x \cdot 4-2 \cdot 12=0 \rightarrow x=(+4)$

## Термодинамика

### Решение (автор – А.С.Белов)

1. Чтобы не произошло взрыва, перед запуском установки следует вытеснить из нее воздух спиртом. Поэтому нагреватель 1 нужно включить раньше нагревателя 2. Холодильник 1, чтобы в приемнике не конденсировался ненужный спирт, следует включать уже после того, как установка выйдет на стационарный режим функционирования. Поэтому правильная последовательность включения такова: нагреватель 1, нагреватель 2, холодильник 1.

2. Константы равновесия реакций таковы:

$$K_1 = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_1^0}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta_r H_1^0}{RT} + \frac{\Delta_r S_1^0}{R}\right) = 1.20 \cdot 10^3$$

$$K_2 = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_2^0}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta_r H_2^0}{RT} + \frac{\Delta_r S_2^0}{R}\right) = 4.06 \cdot 10^1$$

$$K_3 = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_3^0}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta_r H_3^0}{RT} + \frac{\Delta_r S_3^0}{R}\right) = 7.98 \cdot 10^{-3}$$

Равновесные давления участников реакций находятся между собой в следующих соотношениях:

$$(1) \quad \frac{p_{C_2H_4} p_{H_2O}}{p_{C_2H_5OH}} = K_1 \quad (2) \quad \frac{p_{CH_3CHO} p_{H_2}}{p_{C_2H_5OH}} = K_2 \quad (3) \quad \frac{p_{(C_2H_5)_2O} p_{H_2O}}{p_{C_2H_5OH}^2} = K_3$$

Из стехиометрии реакций следует, что

$$(4) \quad p_{CH_3CHO} = p_{H_2} \quad (5) \quad p_{(C_2H_5)_2O} + p_{C_2H_4} = p_{H_2O}$$

Поскольку в ходе реакций количество газообразных веществ по крайней мере не уменьшается, то воздух в реактор проникнуть не может. Так как механическое равновесие устанавливается быстрее всех остальных, то сумма давлений всех участников реакций в реакторе равна внешнему давлению:

$$(6) \quad p_{C_2H_5OH} + p_{C_2H_4} + p_{H_2O} + p_{CH_3CHO} + p_{H_2} + p_{(C_2H_5)_2O} = 1 \text{ бар}$$

Комбинируя (1) и (3), получаем:

$$(7a) \quad \frac{p_{C_2H_4} p_{C_2H_5OH}}{p_{(C_2H_5)_2O}} = \frac{K_1}{K_3} \quad \text{или} \quad (7b) \quad p_{(C_2H_5)_2O} = p_{C_2H_4} p_{C_2H_5OH} \frac{K_3}{K_1}$$

Так как давление этанола не может превышать 1 бара, то

$$(8) \quad p_{(C_2H_5)_2O} = p_{C_2H_4} p_{C_2H_5OH} \frac{K_3}{K_1} \leq p_{C_2H_4} \frac{K_3}{K_1} = 6.65 \cdot 10^{-6} p_{C_2H_4}$$

Поэтому можно пренебречь давлением эфира в (5) и записать

$$(9) \quad p_{C_2H_4} = p_{H_2O}$$

Комбинируя (6) с (4) и (9), получаем

$$(10) \quad p_{C_2H_5OH} + 2p_{C_2H_4} + 2p_{CH_3CHO} = 1 \text{ бар}$$

Подставляя в (10) выражения (1) и (2), получим

$$(11) \quad p_{C_2H_5OH} + 2\sqrt{K_1 p_{C_2H_5OH}} + 2\sqrt{K_2 p_{C_2H_5OH}} = 1 \text{ бар}$$

Решением уравнения (11) является

$$p_{C_2H_5OH} = 1.48 \cdot 10^{-4} \text{ бар}$$

Из (1) и (9):

$$p_{C_2H_4} = p_{H_2O} = 0.422 \text{ бар}$$

Из (2) и (4):

$$p_{CH_3CHO} = p_{H_2} = 0.0776 \text{ бар}$$

Из (7б):

$$p_{(C_2H_5)_2O} = 4.15 \cdot 10^{-10} \text{ бар}$$

Состав газа: 0.0148% этанола, 42.2% этилена, 42.2% воды, 7.76% ацетальдегида, 7.76% водорода,  $4.15 \cdot 10^{-8}$ % диэтилового эфира.

3. После удаления этилена останется раствор такого состава: 0.0296% этанола, 84.4% воды, 15.5% ацетальдегида,  $8.30 \cdot 10^{-8}$ % диэтилового эфира. Условием кипения является равенство суммы парциальных давлений веществ над раствором внешнему давлению, т.е. 1 бару:

$$(12) \quad \sum_{n=1}^4 p_n = 1 \text{ бар}$$

Поскольку раствор можно (по условию) считать идеальным, применим закон Рауля:

$$(13) \quad p_n = x_n p_n^0,$$

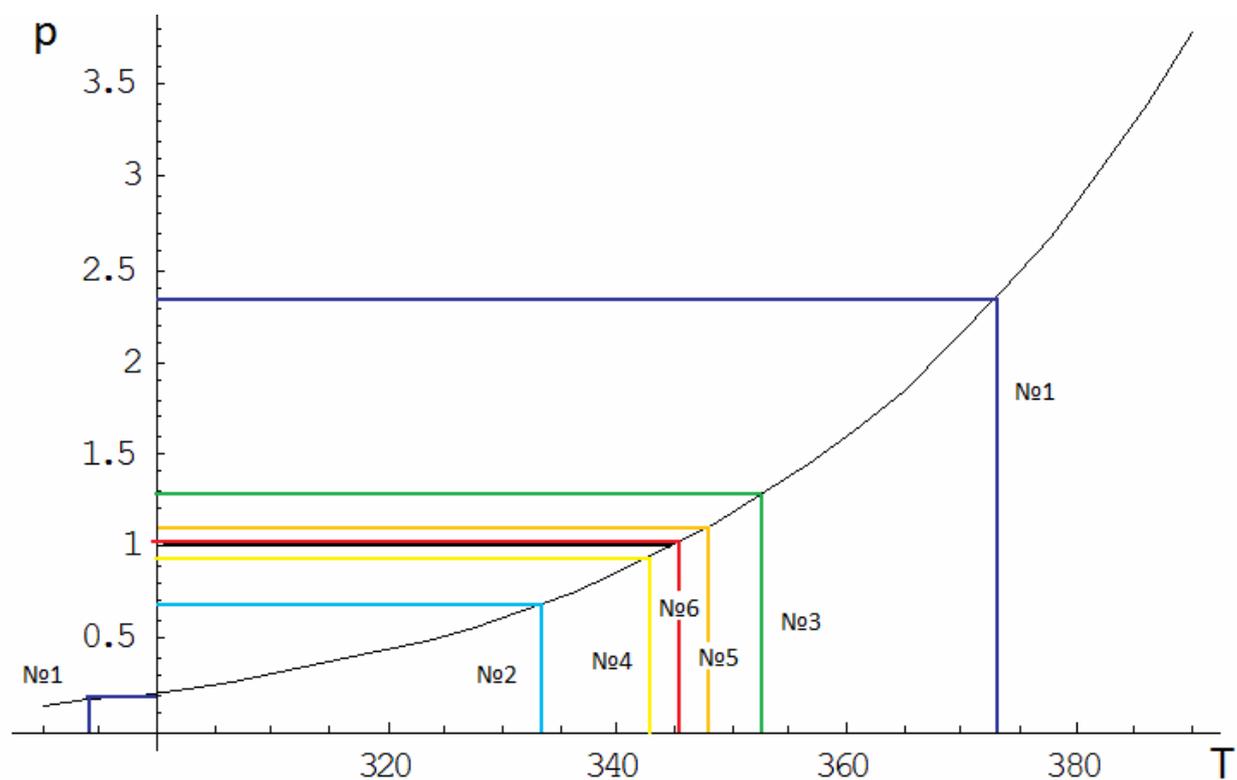
где  $x_n$  – мольная доля вещества в растворе,  $p_n^0$  – давление пара над чистым веществом при той же температуре. Энтальпия испарения, по условию, от температуры не зависит, поэтому справедлив закон Клапейрона-Клаузиуса:

$$(14) \quad \ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H_{исп}}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Приняв, что  $p_1 = 1$  бар и  $T_1$  – температура кипения при 1 бар, и комбинируя (14) с (12) и (13), получим:

$$(15) \quad f(T) = \sum_{n=1}^4 x_n \exp \left( \frac{\Delta_v H_n}{R} \left( \frac{1}{T_{v,n}} - \frac{1}{T} \right) \right) = 1$$

Уравнение (15) не имеет аналитического решения. Для численного решения упростим его: уберем члены, соответствующие этанолу и эфиру (поскольку их доля в растворе очень мала). Получившееся уравнение решим методом деления отрезка пополам. Начальными точками при этом служат температуры кипения чистых ацетальдегида и воды.



После нескольких последовательных приближений находим корень уравнения:  $T = 345 \text{ K}$  или  $72^\circ\text{C}$ .

### Рекомендации к решению

1. При анализе работы какой-либо установки следует в первую очередь руководствоваться безопасностью, во вторую, если сырье не является дорогим, – чистотой продукта реакции.
2. Для ответа на этот вопрос нужно знать связь между стандартной энергией Гиббса реакции и константой равновесия. Решение системы уравнений осуществимо, если удастся сделать допустимые приближения. Не забудьте, что нужно проверить верность сделанных приближений после получения ответа.
3. Для ответа на третий вопрос нужно знать закон Рауля и уравнение Клапейрона-Клаузиуса, а также иметь представление об итеративных методах решения уравнений.
4. Необходимо уметь быстро работать с калькулятором. Лучше иметь двухстрочный (такой, что введенное выражение и ответ находятся на экране одновременно).
5. Рекомендуемая литература:
  - а. Еремин В.В., Каргов С.И., Успенская И.А., Кузьменко Н.Е., Лунин В.В. Основы физической химии. Теория и задачи. // «Экзамен», Москва, 2005.
  - б. Эткинс П. Физическая химия // «Мир», Москва, 1980.