

Е.И. Волкова, Т.П. Кулишова

**Практикум по химии.
Процессы горения и взрыва**

*Учебно-методическое пособие
для студентов технических вузов*

Донецк
ООО «Технопарк ДонГТУ «УНИТЕХ»
2017

УДК 331.4 (075.8)
ББК 24

Рекомендовано Ученым советом Донецкого национального технического университета как учебно-методическое пособие для студентов инженерно-технических специальностей (протокол № 5 от 02.06. 2017 г.)

Рецензенты:

Алемасова А. С. – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой аналитической химии Донецкого национального университета

Толкачев О. Э. – к.т.н., доцент, заведующий кафедрой пожарной и спасательной подготовки ГОУВПО «Донецкий национальный технический университет»

Матвиенко В. Г. – к.х.н, доцент, профессор кафедры физической и органической химии ГОУВПО «Донецкий национальный технический университет»

Волкова, Е. И. Практикум по химии. Процессы горения и взрыва : учебно-методическое пособие для студентов технических вузов / Е. И. Волкова, Т. П. Кулишова. – Донецк : ООО «Технопарк ДонГТУ «УНИТЕХ», 2017. – 98 с.

В учебно-методическом пособии приведены методики расчета показателей, характеризующих процессы горения и взрыва, справочный материал, необходимый для выполнения расчетов.

Пособие предназначено для подготовки студентов обучающихся по направлениям 20.05.01 «Пожарная безопасность» и 20.03.01 «Техносферная безопасность». Может быть рекомендовано практическим работникам сферы безопасности труда, прогнозирования и оценки последствий техногенных аварий и катастроф, преподавателям дисциплин данного профиля.

Пособие будет полезно для студентов других специальностей при изучении дисциплин, связанных с процессами горения.

УДК 331.4 (075.8)
ББК 24

© Е. И. Волкова, Т. П. Кулишова, 2017

© ГОУ ВПО «Донецкий национальный технический университет», 2017

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
1. Общие сведения о процессах горения и взрывов	4
1.1. Основные термины процессов горения и взрывов	4
1.2. Показатели пожаровзрывоопасности веществ и материалов.....	5
1.3. Состав и свойства горючих веществ	6
1.4. Определение формулы органического вещества.....	8
1.4.1. Определение молярной массы вещества по его плотности	8
1.4.2. Определение молярной массы газа по относительной плотности.....	9
1.4.3. Определение формулы вещества	10
Задачи для самостоятельного решения	36
Задание 1.....	42
1.5. Горение как окислительно-восстановительный процесс ..	43
1.6. Уравнения реакций горения	50
1.7. Закон Гесса	51
Задание 2.....	58
2. Химические основы процессов горения	59
2.1. Классификация химических реакций.....	59
2.2. Закон действующих масс.....	60
2.3. Зависимость скорости реакции от температуры.....	61
Задание 3	64
2.4. Материальный баланс процессов горения.....	65
2.4.1. Расчет количества воздуха, необходимого для горения веществ.....	65
2.4.2. Горение индивидуальных химических соединений..	68
2.4.3. Горение сложных химических соединений	69
2.4.4. Горение смеси газов.....	71
2.4.5. Избыток воздуха.....	71
Задание 4.....	81
Список рекомендуемой литературы.....	83
Приложения.....	84

ВВЕДЕНИЕ

В соответствии с Рабочими программами дисциплины «Химия» для студентов, обучающихся по направлениям 20.05.01 «Пожарная безопасность» и 20.03.01 «Техносферная безопасность», лекционные и практические занятия включают рассмотрение вопросов, связанных с основами процессов горения и взрывов.

Основная цель данного учебно-методического пособия – научить студента пользоваться нормативными методиками, проводить расчеты по оценке параметров процессов горения и анализировать потенциальную пожароопасность различных горючих веществ.

Для возможности самостоятельной работы с пособием в нем приводятся поясняющие примеры.

Представленный в пособии материал будет полезен студентам других специальностей при изучении дисциплин, связанных с процессами горения.

1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ПРОЦЕССАХ ГОРЕНИЯ И ВЗРЫВОВ

1.1. Основные термины процессов горения и взрывов

Горением называется сложный физико-химический процесс взаимодействия горючего вещества и окислителя, характеризующийся самоускоряющимися превращениями и сопровождающийся выделением большого количества тепла, света и дыма.

Для возникновения процесса горения необходимо наличие: горючего вещества, окислителя и достаточного по мощности источника зажигания.

Горючим называется вещество (газ, пар, материал, смесь, конструкция), способное самостоятельно гореть после удаления источника зажигания.

Источник зажигания – горячее или раскаленное тело, а также электрический разряд, обладающие запасом энергии и температурой, достаточной для возникновения горения других веществ.

Если горение происходит вне специального очага и (или) при этом наносится материальный ущерб, т. е. идет неконтролируемое горение, такое горение называют *пожаром*.

Самовозгорание – явление резкого увеличения скорости экзотермических реакций в системе от внесенного источника зажигания, приводящее к горению вещества, и продолжающееся в его отсутствии. Температура, при которой начался процесс увеличения скорости реакции, называется *температурой самовозгорания* $t_{ВЗ}$. Температуру реагирующей среды, выше которой в системе возможно самоускорение реакции, называют *температурой самовоспламенения* $t_{СВ}$.

Температура самовоспламенения $t_{СВ}$ всегда выше температуры самовозгорания $t_{ВЗ}$, а их разность представляет собой температурный интервал саморазогрева системы, предшествующий самовоспламенению.

Взрыв – быстрое неуправляемое физическое или химическое превращение вещества, сопровождающееся образованием большого количества сжатых газов, под давлением которых могут происходить разрушения различных объектов.

Химический взрыв характеризуется быстрым химическим взаимодействием горючего и окислителя.

Физический взрыв связан с неконтролируемым высвобождением потенциальной энергии сжатых газов, паров или жидкостей из замкнутых объёмов сосудов, машин и аппаратов.

1.2. Показатели пожаровзрывоопасности веществ и материалов

Пожаровзрывоопасность – сравнительная вероятность зажигания и горения веществ в равных условиях. Она определяется следующими основными свойствами вещества:

- склонностью к возгоранию;
- температурами воспламенения, вспышки, самовоспламенения;
- концентрационными пределами воспламенения;
- минимальной энергией зажигания;
- дисперсностью и др.

По возгораемости все материалы делят на три группы:

– *несгораемые*, которые под воздействием источника зажигания не воспламеняются, не горят, не тлеют и не обугливаются;

– *трудносгораемые*, которые воспламеняются, тлеют и обугливаются при наличии источника зажигания, но после его удаления самостоятельно гореть не могут;

– *сгораемые*, которые могут самостоятельно гореть или тлеть после удаления от них источника зажигания.

Для перевода материалов из группы сгораемых в группу трудносгораемых часто используют их пропитку антипиренами. Под *антипиренами* понимают вещества, предохраняющие материалы органического происхождения от воспламенения и самостоятельного горения. Например, пропитывают древесину, ткани и др. материалы, делая их трудносгораемыми.

В отдельную группу по пожаровзрывоопасности выделяют пыль, которая в воздухе является взрывоопасной. Под пылью понимают диспергированные твердые вещества с размером частиц менее 850 мкм.

Пыль делят на четыре класса:

I – наиболее взрывоопасные пыли с нижним пределом воспламенения до 15 г/м^3 (пыли крахмала, пшеничной муки, серы, торфа и др.);

II – взрывоопасные пыли с нижним пределом воспламенения от 16 до 65 г/м^3 (пыли алюминия, древесной муки, каменного угля, сахара, сена, сланца и др.);

III – пожароопасные пыли с нижним пределом воспламенения выше 65 г/м^3 и температурой самовоспламенения $t_{\text{св}}$ соответственно до 250°C ;

IV – пожароопасные пыли с нижним пределом воспламенения выше 65 г/м^3 и температурой самовоспламенения $t_{\text{св}}$ более 250°C .

Для начала процесса горения вещества в самоподдерживающемся режиме к нему необходимо подвести определенное количество энергии, которое называют *минимальной энергией воспламенения*.

1.3. Состав и свойства горючих веществ

По фазовому составу горючие вещества могут быть жидкими, твердыми и газообразными.

Горючая жидкость гореть не может. Горят только ее пары. На поверхности жидкости всегда происходит испарение и создается определенный слой паровоздушной смеси. Самая низкая температура горючей жидкости, при которой пары и газы способны вспыхнуть от источника зажигания (открытого пламени), но при этом скорость образования паров и газов еще недостаточна для последующего горения, называется *температурой вспышки* $t_{\text{в}}$. В зависимости от температуры вспышки жидкости подразделяются на виды:

– легковоспламеняющиеся жидкости (ЛВЖ), когда $t_{\text{в}} < 61^{\circ}\text{C}$ в закрытом тигле и $t_{\text{в}} < 66^{\circ}\text{C}$ в открытом (например, для ацетона $t_{\text{в}} = -18^{\circ}\text{C}$; для бензина $t_{\text{в}} = -36...-7^{\circ}\text{C}$ в зависимости от марки; для метилового спирта $t_{\text{в}} = -5^{\circ}\text{C}$; для керосина $t_{\text{в}} = 15...60^{\circ}\text{C}$ и др.);

– горючие жидкости (ГЖ), к которым относят все пожароопасные жидкости с высокой температурой вспышки $t_{\text{в}}$: дизельное топливо, мазут, смазочные масла и т. п.

Теплота сгорания (теплотворная способность) топлива Q – количество тепла, выделяющееся при полном сгорании горючих компонентов единицы вещества (1 моль или 1 кг для твердого и жидкого или 1 нм^3 для газообразного топлива). Здесь 1 нм^3 представляет собой 1 м^3 газообразного топлива, взятого при *нормальных физических условиях*: $P = 101325 \text{ Па}$, $t = 0^{\circ}\text{C}$.

Низшая теплота сгорания вещества $Q_{\text{Н}}$ – количество теплоты, которое выделяется при полном сгорании топлива без учета теплоты конденсации водяного пара, т.е. считается, что в продуктах сгорания вода H_2O находится в виде пара.

Высшая теплота сгорания вещества $Q_{\text{В}}$ включает теплоту конденсации водяного пара $Q_{\text{H}_2\text{O}}$, входящего в состав продуктов сгорания, т.е. в продуктах сгорания вода находится в виде влаги. Теплота конденсации водяного пара при расчетах принимается $Q_{\text{H}_2\text{O}} = 2258 \text{ кДж/кг}$.

Таким образом, низшая и высшая теплота сгорания отличаются на величину теплоты конденсации водяных паров, образующихся при сгорании топлива:

$$Q_{\text{Н}} = Q_{\text{В}} - Q_{\text{H}_2\text{O}} \quad (1.1)$$

При сжигании 1 кг органического вещества теплота конденсации водяного пара может быть определена по формуле, кДж/кг:

$$Q_{H_2O} = Q_B - Q_H = 25,14(W + 9H), \quad (1.2)$$

где W и H – содержания влаги и водорода в горючем веществе, масс. %.

Значения теплоты сгорания горючих веществ обычно приводят в справочной литературе.

1.4. Определение формулы органического вещества

Горючие органические вещества состоят, главным образом, из углерода, водорода, кислорода и азота. Если записать общую формулу для таких веществ как $C_xH_yO_zN_k$, молекулярную массу вещества в общем виде можно выразить как:

$$M_r(C_xH_yO_zN_k) = xA_r(C) + yA_r(H) + zA_r(O) + kA_r(N) \quad (1.3)$$

где x, y, z, k – число атомов углерода, водорода, кислорода и азота в молекуле вещества;

A_r – относительная атомная масса соответствующего элемента.

Поскольку молярная и молекулярная массы численно равны, а отличаются только размерностью, таким же образом можно определить и молярную массу.

Для определения формулы органического вещества необходимо рассчитать его молярную массу. Рассмотрим возможные варианты решения этой задачи.

1.4.1. Определение молярной массы вещества по его плотности

Плотность вещества A определяется по уравнению

$$\rho(A) = \frac{m(A)}{V(A)} \quad (1.4)$$

где $m(A)$ – масса вещества A , г;

$V(A)$ – объем вещества A , л.

Количество вещества можно вычислить по известным массе или объему вещества:

$$n(A) = \frac{m(A)}{M(A)} = \frac{V(A)}{V_m} \quad (1.5)$$

где $M(A)$ – молярная масса вещества A , г/моль;

V_m – молярный объем, л/моль.

При нормальных условиях ($P = 101325$ Па, $t = 0^\circ\text{C}$) для любого газа $V_m = 22,4$ л/моль.

Пример 1.1. Определить молярную массу газа, плотность которого при нормальных условиях равна 1,965 г/л.

Решение: Масса 1 л газа при нормальных условиях:

$$m = \rho \cdot V = 1,965 \cdot 1 = 1,965 \text{ г.}$$

Из уравнения (1.5) по соотношению:

$$\frac{m(A)}{M(A)} = \frac{V(A)}{V_m}$$

найдем молярную массу газа:

$$M(A) = \frac{m(A) \cdot V_m}{V(A)} = \frac{1,965 \cdot 22,4}{1} = 44 \text{ г/моль}$$

Ответ: молярная масса газа 44 г/моль.

1.4.2. Определение молярной массы газа по относительной плотности

Относительная плотность D_B газа A по газу B равна отношению масс одинаковых объёмов этих газов:

$$D_B = \frac{M(A)}{M(B)}. \quad (1.6)$$

где $M(A)$ и $M(B)$ – молярные массы газа A и B соответственно, г/моль.

Пример 1.2. Определить молярную массу газа, относительная плотность которого по водороду равна 8,5.

Решение: Запишем уравнение (1.6) в виде:

$$D_{H_2} = \frac{M(A)}{M(H_2)}$$

Отсюда

$$M(A) = M(H_2) \cdot D_{H_2} = 2 \cdot 8,5 = 17 \text{ г/моль}$$

Ответ: молярная масса газа равна 17 г/моль.

Пример 1.3. Определить молярную массу газообразного вещества, относительная плотность паров которого по воздуху равна 2,9.

Решение. Воздух – это смесь газов, средняя молярная масса которой принята равной 29 г/моль.

Запишем уравнение (1.6) в виде:

$$D_B = \frac{M(A)}{M(\text{воздуха})}$$

Отсюда

$$M(A) = M(\text{воздуха}) \cdot D_B = 29 \cdot 2,9 = 84,1 \text{ г/моль}$$

Ответ: молярная масса вещества равна 84,1 г/моль.

1.4.3. Определение формулы вещества

Согласно одному из положений теории А.М. Бутлерова, формулу сложного органического вещества можно определить физическими или химическими методами. К физическим методам можно отнести определение формулы вещества по его плотности и относительной плотности.

Качественный состав вещества показывает, из каких элементов состоит молекула вещества.

Количественный состав вещества определяет количество атомов каждого элемента в составе молекулы.

Количественный и качественный состав вещества можно определить как физическими, так и химическими методами.

Определение формулы сложного вещества по массовой доле элемента в молекуле.

Массовая доля $\omega(\text{Э})$ элемента в молекуле сложного вещества A равна отношению массы атомов элемента в составе молекулы к массе молекулы. Может быть выражена в долях единицы или в процентах.

$$\omega(\text{Э}) = \frac{m(\text{Э})}{M_r(A)} \quad (1.7)$$

$$\omega(\text{Э}) = \frac{m(\text{Э})}{M_r(A)} \cdot 100\% \quad (1.8)$$

где $m(\text{Э})$ – масса атомов элемента в составе молекулы сложного вещества A ;

$M_r(A)$ – относительная молекулярная масса вещества A .

Так, для сложного органического вещества состава $C_xH_yO_zN_k$:

$$\omega(C) = \frac{m(C)}{M_r(C_xH_yO_zN_k)} \cdot 100\% = \frac{x \cdot A_r(C)}{M_r(C_xH_yO_zN_k)} \cdot 100\% \quad (1.9)$$

$$\omega(H) = \frac{m(H)}{M_r(C_xH_yO_zN_k)} \cdot 100\% = \frac{y \cdot A_r(H)}{M_r(C_xH_yO_zN_k)} \cdot 100\% \quad (1.10)$$

$$\omega(\text{O}) = \frac{m(\text{O})}{M_r(\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z\text{N}_k)} \cdot 100\% = \frac{z \cdot A_r(\text{O})}{M_r(\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z\text{N}_k)} \cdot 100\% \quad (1.11)$$

$$\omega(\text{N}) = \frac{m(\text{N})}{M_r(\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z\text{N}_k)} \cdot 100\% = \frac{k \cdot A_r(\text{N})}{M_r(\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z\text{N}_k)} \cdot 100\% \quad (1.12)$$

Пример 1.4. Найти формулу углеводорода, содержащего (по массе) 90,566% углерода, если известно, что его относительная плотность по углекислому газу 2,41.

Решение: Запишем уравнение (1.6) в виде:

$$D_{\text{CO}_2} = \frac{M(\text{C}_x\text{H}_y)}{M(\text{CO}_2)}$$

где $M(\text{C}_x\text{H}_y)$ – молярная масса углеводорода состава C_xH_y ;

$M(\text{CO}_2)$ – молярная масса углекислого газа CO_2 .

Из приведенного уравнения молярная масса углеводорода:

$$M(\text{C}_x\text{H}_y) = D_{\text{CO}_2} \cdot M(\text{CO}_2)$$

Молекулярная масса углекислого газа согласно уравнению (1.3)

$$M_r(\text{CO}_2) = A_r(\text{C}) + 2 \cdot A_r(\text{O}) = 12 + 2 \cdot 16 = 44$$

Следовательно, молярная масса CO_2 :

$$M(\text{CO}_2) = 44 \text{ г/моль}$$

Молярная масса углеводорода C_xH_y ;

$$M(\text{C}_x\text{H}_y) = D_{\text{CO}_2} \cdot M(\text{CO}_2) = 2,41 \cdot 44 = 106 \text{ г/моль}$$

Следовательно, молекулярная масса вещества:

$$M_r(\text{C}_x\text{H}_y) = 106.$$

Из уравнения (1.9) определим количество атомов углерода в молекуле C_xH_y :

$$\omega(\text{C}) = \frac{x \cdot A_r(\text{C})}{M_r(\text{C}_x\text{H}_y)} \cdot 100\%$$

$$90,566\% = \frac{x \cdot 12}{106} \cdot 100\%$$

Тогда

$$x = \frac{90,566 \cdot 106}{12 \cdot 100} = 8$$

Для определения количества атомов водорода в молекуле C_xH_y вычислим его массовую долю:

$$\omega(H) = 100\% - \omega(C) = 100\% - 90,566\% = 9,434\%$$

Согласно уравнению (1.10):

$$\omega(H) = \frac{y \cdot A_r(H)}{M_r(C_xH_y)} \cdot 100\%$$

$$9,434\% = \frac{y \cdot 1}{106} \cdot 100\%$$

Тогда

$$y = \frac{90,566 \cdot 106}{1 \cdot 100} = 12$$

Формула углеводорода C_8H_{12} .

Количество атомов водорода можно также определить по уравнению(1.3):

$$M_r(C_xH_y) = xA_r(C) + yA_r(H)$$

$$106 = 8 \cdot 12 + y \cdot 1$$

$$y = \frac{106 - 8 \cdot 12}{1} = 12.$$

Ответ: формула углеводорода C_8H_{12} .

Для вывода *эмпирических* формул, выражающих простейший состав молекулы, необходимо знать, из каких элементов образовано вещество, их массовые доли и относительные атомные массы. Для вывода *истинных* или *молекулярных* формул, соответствующих действительному числу атомов каждого элемента в молекуле, необходимо также знать молярную массу вещества. Иногда простейшая и истинная формулы совпадают.

Пример 1.5. Определить простейшую формулу вещества, которое содержит 47,37% углерода, 10,53% водорода и кислород.

Решение. Формулу сложного вещества можно записать в виде $C_xH_yO_z$.

Массовая доля кислорода в составе вещества:

$$\omega(O) = 100\% - \omega(C) - \omega(H) = 100\% - 47,37\% - 10,53\% = 42,1\%$$

Согласно уравнениям (1.9)–(1.11)

$$\omega(\text{C}) = \frac{x \cdot A_r(\text{C})}{M_r(\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z)} \cdot 100\%$$

$$\omega(\text{H}) = \frac{y \cdot A_r(\text{H})}{M_r(\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z)} \cdot 100\%$$

$$\omega(\text{O}) = \frac{z \cdot A_r(\text{O})}{M_r(\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z)} \cdot 100\%$$

$$47,37\% = \frac{x \cdot 12}{M_r(\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z)} \cdot 100\%$$

$$10,53\% = \frac{y \cdot 1}{M_r(\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z)} \cdot 100\%$$

$$42,1\% = \frac{z \cdot 16}{M_r(\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z)} \cdot 100\%$$

Тогда

$$x : y : z = \frac{47,37}{12} : \frac{10,53}{1} : \frac{42,1}{16} = 1,5 : 4 : 1$$

Для получения целочисленных индексов умножим соотношение на 2:

$$x : y : z = 3 : 8 : 2$$

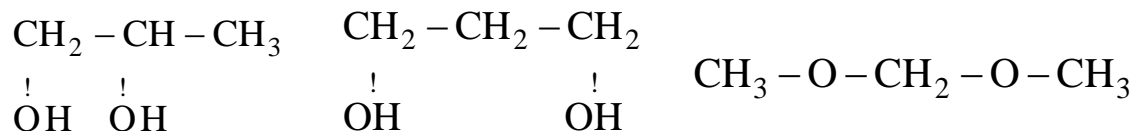
Простейшая формула вещества $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$.

Проанализируем эту формулу. Соотношение между x и y :

$$x : y = n : (2n + 2)$$

соответствует соотношению индексов для алканов – насыщенных углеводородов. В углеродной цепи все связи одинарные. В этом случае простейшая формула соответствует истинной.

Наличие двух атомов кислорода говорит о том, что в молекуле может быть две функциональные группы: либо спиртовые – OH, либо простых эфиров – O –. Таким образом, возможные структурные формулы вещества



Ответ: формула вещества $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$.

Определение формулы органического вещества по общей формуле класса соединений

Для органических веществ каждый класс соединений имеет общую формулу, по которой устанавливается количественное

соотношение между атомами элементов в молекуле вещества. Общие формулы для различных классов соединений приведены в таблице 1.1.

Таблица 1.1

Общие формулы для различных классов органических соединений

Класс соединений	Общая формула
Алканы (насыщенные углеводороды)	C_xH_{2x+2}
Алкены (ненасыщенные углеводороды, одна двойная связь)	C_xH_{2x}
Алкины (ненасыщенные углеводороды, одна тройная связь)	C_xH_{2x-2}
Алены (ароматические углеводороды, содержащие ароматическое кольцо бензена)	C_xH_{2x-6}
Спирты одноатомные (одна функциональная группа – OH)	$C_xH_{2x+2}O$
Спирты насыщенные многоатомные (содержат z функциональных групп –OH)	$C_xH_{2x+2}O_z$
Фенолы (содержат одну или несколько (z) групп –OH и ароматическую цепь)	$C_xH_{2x-6}O_z$
Альдегиды (содержат функциональную группу –CHO)	$C_xH_{2x}O$
Карбоновые кислоты (содержат функциональную группу –COOH)	$C_xH_{2x}O_2$
Сложные эфиры (содержат функциональную группу –COO–)	$C_xH_{2x}O_2$
Простые эфиры (функциональная группа –O–)	$C_xH_{2x+2}O_z$
Амины (функциональная группа –NH ₂)	$C_xH_{2x+3}N$
Аминокислоты (содержат две функциональные группы: –COOH и –NH ₂)	$C_xH_{2x+1}O_2N$

Пример 1.6. Определить формулу алкена, если относительная плотность его паров по метану равна 4,375.

Решение. Общая формула для веществ данного класса соединений C_xH_{2x} .

Запишем уравнение (1.6) в виде:

$$D_{\text{CH}_4} = \frac{M(\text{C}_x\text{H}_{2x})}{M(\text{CH}_4)}$$

где $M(\text{C}_x\text{H}_{2x})$ – молярная масса алкена;

$M(\text{CH}_4)$ – молярная масса метана.

Из приведенного уравнения молярная масса алкена:

$$M(\text{C}_x\text{H}_{2x}) = D_{\text{CH}_4} \cdot M(\text{CH}_4)$$

Согласно уравнению (1.3) относительная молекулярная масса метана

$$M_r(\text{CH}_4) = A_r(\text{C}) + 4 \cdot A_r(\text{H}) = 12 + 4 \cdot 1 = 16$$

Следовательно, молярная масса CH_4 :

$$M(\text{CH}_4) = 16 \text{ г/моль}$$

Тогда

$$M(\text{C}_x\text{H}_{2x}) = 4,375 \cdot 16 = 70 \text{ г/моль}$$

В соответствии с уравнением (1.3):

$$M_r(\text{C}_x\text{H}_{2x}) = x \cdot A_r(\text{C}) + 2x \cdot A_r(\text{H})$$

$$70 = x \cdot 12 + 2x \cdot 1 = x \cdot 14$$

Отсюда $x = \frac{70}{14} = 5$.

Формула алкена C_5H_{10} .

Ответ: C_5H_{10} .

Пример 1.7. Монохлорпроизводное алкана содержит по массе 45,23% хлора. Определить его формулу.

Решение. Поскольку вещество – монохлорпроизводное алкана, один из атомов водорода алкана ($\text{C}_x\text{H}_{2x+2}$) замещен на хлор. Его общая формула $\text{C}_x\text{H}_{2x+1}\text{Cl}$.

Согласно уравнению (1.8):

$$\omega(\text{Cl}) = \frac{1 \cdot A_r(\text{Cl})}{M_r(\text{C}_x\text{H}_{2x+1}\text{Cl})} \cdot 100\%$$

Молекулярная масса вещества:

$$M_r(\text{C}_x\text{H}_{2x+1}\text{Cl}) = \frac{1 \cdot A_r(\text{Cl}) \cdot 100}{\omega(\text{Cl})} = \frac{1 \cdot 35,5 \cdot 100}{45,23} = 78,5$$

В соответствии с (1.3):

$$M_r(\text{C}_x\text{H}_{2x+1}\text{Cl}) = x \cdot A_r(\text{C}) + (2x + 1) \cdot A_r(\text{H}) + 1 \cdot A_r(\text{Cl})$$

$$78,5 = x \cdot 12 + (2x + 1) \cdot 1 + 1 \cdot 35,5 = 14x + 36,5$$

Откуда: $x = \frac{78,5 - 36,5}{14} = 3$

Формула вещества $\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}$.

Ответ: $\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}$.

Пример 1.8. Определить формулу насыщенную карбоновую кислоты, если она содержит 53,33% O.

Решение. Общая формула органических веществ данного класса $\text{C}_x\text{H}_{2x}\text{O}_2$.

В соответствии с уравнением (1.11) массовая доля кислорода:

$$\omega(\text{O}) = \frac{2 \cdot A_r(\text{O})}{M_r(\text{C}_x\text{H}_{2x}\text{O}_2)} \cdot 100\%$$

Молекулярная масса карбоновой кислоты:

$$M_r(\text{C}_x\text{H}_{2x}\text{O}_2) = \frac{2 \cdot A_r(\text{O}) \cdot 100}{\omega(\text{O})} = \frac{2 \cdot 16 \cdot 100}{53,33} = 60$$

Из уравнения (1.3) выразим молекулярную массу вещества как:

$$M_r(\text{C}_x\text{H}_{2x}\text{O}) = x \cdot A_r(\text{C}) + 2x \cdot A_r(\text{H}) + 2 \cdot A_r(\text{O})$$

$$60 = x \cdot 12 + 2x \cdot 1 + 2 \cdot 16$$

$$x = \frac{80 - 2 \cdot 16}{14} = 2$$

Формула карбоновой кислоты $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ или $\text{CH}_3\text{—COOH}$.

Ответ: $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ или $\text{CH}_3\text{—COOH}$.

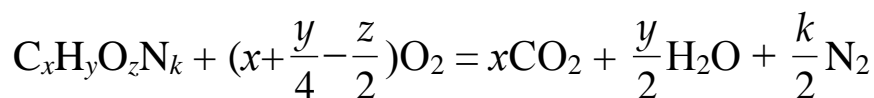
Определение формулы вещества по продуктам химических реакций

Процессы горения – это окислительно-восстановительные реакции, протекающие в присутствии кислорода. При полном сгорании органического вещества состава $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z\text{N}_k$ в отсутствие катализатора углерод образует CO_2 , водород – H_2O , азот – N_2 . Поэтому продуктами реакции будут углекислый газ, водяные пары и молекулярный азот.

Определение формулы сложного органического соединения по продуктам сгорания рекомендуется проводить по следующей схеме:

1. Составить уравнение реакции горения вещества, подобрать стехиометрические коэффициенты.
2. Если известна относительная плотность паров горючего вещества неизвестного состава, вычислить его молекулярную массу.
3. По уравнению (1.5) определить количество вещества всех участников реакции.
4. По стехиометрическим соотношениям в уравнении реакции и уравнению (1.3) определить неизвестные индексы x , y и z в формуле вещества.

На примере реакции горения органического вещества состава $C_xH_yO_zN_k$ покажем последовательность определения стехиометрических коэффициентов перед всеми участниками реакции:



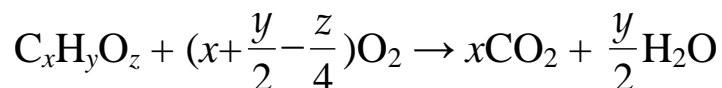
Стехиометрические коэффициенты перед участниками реакции определяют следующим образом. Количество атомов углерода в молекуле органического вещества равно x . В результате сгорания 1 моль вещества образуется x моль CO_2 . Для этого потребуется $2x$ моль атомов кислорода. Для превращения y моль атомов водорода в $\frac{y}{2}$ моль молекул воды необходимо $\frac{y}{2}$ моль атомов кислорода. Количество атомов азота в молекуле вещества равно k , поэтому коэффициент перед молекулой азота в продуктах сгорания будет равен $\frac{k}{2}$.

Общее количество атомов кислорода, участвующих в реакции, с учетом кислорода, содержащегося в молекуле вещества, будет равно $\left(2x + \frac{y}{2} - z\right)$. Количество молекул кислорода, необходимых для реакции, равно $\left(x + \frac{y}{4} - \frac{z}{2}\right)$.

Пример 1.9. При сжигании органического вещества массой 14,5 г образовалось 33 г CO_2 и 13,5 г H_2O . Определить формулу вещества, если известно, что плотность его паров по гелию 14,5.

Решение. Поскольку при сгорании вещества образуются только CO_2 и H_2O , исходное вещество содержит углерод, водород и, возможно, кислород.

Запишем уравнение реакции горения и подберем стехиометрические коэффициенты перед участниками реакции:



Запишем уравнение (1.6) в виде:

$$D_{\text{He}} = \frac{M(\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z)}{M(\text{He})}$$

Откуда

$$M(\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z) = D_{\text{He}} \cdot M(\text{He})$$

$$M(\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z) = 14,5 \cdot 4 = 58 \text{ г/моль}$$

По уравнению (1.5) определим количество вещества CO_2 , H_2O и неизвестного вещества состава $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$:

$$n(\text{CO}_2) = \frac{m(\text{CO}_2)}{M(\text{CO}_2)} = \frac{33}{(12 + 2 \cdot 16)} = \frac{33}{44} = 0,75 \text{ моль}$$

$$n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{H}_2\text{O})} = \frac{13,5}{2 + 16} = \frac{13,5}{18} = 0,75 \text{ моль}$$

$$n(\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z) = \frac{m(\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z)}{M(\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z)} = \frac{14,5}{58} = 0,25 \text{ моль}$$

В соответствии со стехиометрическими коэффициентами в уравнении реакции составим пропорции:

на 1 моль $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$ — x моль CO_2
 на 0,25 моль $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$ — 0,75 моль CO_2 ;

$$\text{тогда } x = \frac{1 \cdot 0,75}{0,25} = 3$$

на 1 моль $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$ — $\frac{y}{2}$ моль H_2O

на 0,25 моль $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$ — 0,75 моль H_2O ;

тогда $\frac{y}{2} = \frac{1 \cdot 0,75}{0,25} = 3; y = 6.$

По уравнению (1.3):

$$M_r(C_xH_yO_z) = x \cdot A_r(C) + y \cdot A_r(H) + z \cdot A_r(O)$$

$$58 = 12x + y + 16z = 12 \cdot 3 + 6 + 16z = 42 + 16z$$

$$z = 1$$

Следовательно, формула органического вещества C_3H_6O .

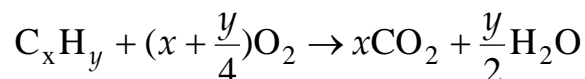
Ответ: C_3H_6O .

Если известно, к какому классу органических соединений принадлежит данное вещество, определение его формулы упрощается.

Пример 1.10. Определить формулу углеводорода, если известно, что при сжигании 11,2 л (н.у.) этого вещества образовалось 33,6 л CO_2 (н.у.) и 27 г воды.

Решение. Общая формула углеводородов C_xH_y .

Запишем уравнение реакции и подберем стехиометрические коэффициенты:



По уравнению (1.5) определим количество вещества CO_2 , H_2O и неизвестного вещества состава C_xH_y :

$$n(CO_2) = \frac{V(CO_2)}{V_m} = \frac{33,6}{22,4} = 1,5 \text{ моль}$$

$$n(H_2O) = \frac{m(H_2O)}{M(H_2O)} = \frac{27}{2 + 16} = 1,5 \text{ моль}$$

$$n(C_xH_y) = \frac{V(C_xH_y)}{V_m} = \frac{11,2}{22,4} = 0,5 \text{ моль}$$

В соответствии со стехиометрическими коэффициентами в уравнении реакции составим пропорции:

на 1 моль C_xH_y – x моль CO_2

на 0,5 моль C_xH_y – 1,5 моль CO_2 ;

$$\text{тогда } x = \frac{1 \cdot 1,5}{0,5} = 3$$

на 1 моль C_xH_y – $\frac{y}{2}$ моль H_2O

на 0,5 моль C_xH_y – 1,5 моль H_2O ;

$$\text{тогда } \frac{y}{2} = \frac{1 \cdot 1,5}{0,5} = 3; y = 6.$$

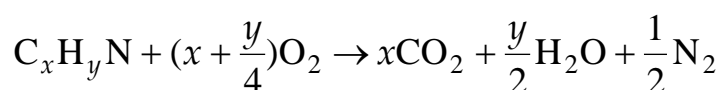
Формула углеводорода C_3H_6 . По соотношению x и y (Табл.1.1) это алкен $CH_2=CH-CH_3$.

Ответ: C_3H_6 или $CH_2=CH-CH_3$.

Пример 1.11. Определить формулу амина, если известно, что при полном сгорании этого вещества образовалось 2,24 л (н.у.) CO_2 , 4,5 г воды и 2,12 л (н.у.) азота.

Решение. Общая формула органических соединений, принадлежащих к классу аминов, C_xH_yN .

Запишем уравнение реакции и подберем стехиометрические коэффициенты:



По уравнению (1.5) определим количество вещества CO_2 , H_2O и N_2 :

$$n(CO_2) = \frac{V(CO_2)}{V_m} = \frac{2,24}{22,4} = 0,1 \text{ моль}$$

$$n(H_2O) = \frac{m(H_2O)}{M(H_2O)} = \frac{4,5}{2 + 16} = 0,25 \text{ моль}$$

$$n(N_2) = \frac{V(N_2)}{V_m} = \frac{1,12}{22,4} = 0,05 \text{ моль}$$

В соответствии со стехиометрическими коэффициентами в уравнении реакции составим пропорции, начиная с азота, перед которым коэффициент известен:

на 1 моль C_xH_yN – $1/2$ моль N_2

на n моль C_xH_yN – 0,05 моль N_2 ;

тогда число моль амина, участвующего в реакции:

$$n = \frac{1 \cdot 0,05}{0,5} = 0,1 \text{ моль.}$$

на 1 моль C_xH_yN – x моль CO_2
на 0,1 моль C_xH_yN – 0,1 моль CO_2 ;

$$\text{тогда } x = \frac{1 \cdot 0,1}{0,1} = 1$$

на 1 моль C_xH_yN – $\frac{y}{2}$ моль H_2O

на 0,1 моль C_xH_yN – 0,25 моль H_2O ;

$$\text{тогда } \frac{y}{2} = \frac{1 \cdot 0,25}{0,1} = 2,5; y = 5.$$

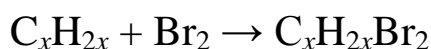
Формула амина CH_5N или CH_3-NH_2 . Это метиламин.

Ответ: CH_5N или CH_3-NH_2 .

Для определения формулы органических веществ могут использоваться химические реакции, характерные для определенного класса органических соединений. Такие реакции называются качественными, по ним можно судить о принадлежности вещества к тому или иному классу. Характерные реакции для основных классов соединений приведены в табл.1.2.

Пример 1.12. Алкен массой 0,7 г присоединяет 1,6 г брома. Определить его формулу.

Решение. Общая формула алкенов C_xH_{2x} . Запишем уравнение реакции и подберем стехиометрические коэффициенты:



По уравнению (1.5) определим число моль Br_2 :

$$n(Br_2) = \frac{m(Br_2)}{M(Br_2)} = \frac{1,6}{2 \cdot 80} = 0,01 \text{ моль}$$

Количество вещества C_xH_{2x} вычислим по стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции:

на 1 моль C_xH_{2x} – 1 моль Br_2

на n моль C_xH_{2x} – 0,01 моль Br_2 ;

тогда число моль алкена, участвующего в реакции:

$$n = \frac{1 \cdot 0,01}{1} = 0,01 \text{ моль.}$$

Таблица 1.2

Характерные реакции для основных классов органических веществ

Класс органических веществ	Характерные реакции	Пример уравнения
1) Алкены	Присоединение по двойной связи: а) одной молекулы H ₂ б) одной молекулы галогена в) одной молекулы галогеноводорода г) одной молекулы воды	$\text{CH}_2 = \text{CH}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3 - \text{CH}_3$ $\text{CH}_2 = \text{CH}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow \underset{ }{\text{CH}_2} - \underset{ }{\text{CH}_2} \text{Br Br}$ $\text{CH}_2 = \text{CH}_2 + \text{HCl} \rightarrow \underset{ }{\text{CH}_2} - \text{CH}_3 \text{Cl}$ $\text{CH}_2 = \text{CH}_2 + \text{HON} \rightarrow \underset{ }{\text{CH}_2} - \text{CH}_3 \text{OH}$
2) Алкины	Присоединение по тройной связи: а) двух молекул H ₂ б) двух молекул галогена в) двух молекул галогеноводорода г) одной молекулы H ₂	$\text{CH} \equiv \text{CH} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3 - \text{CH}_3$ $\text{CH} \equiv \text{CH} + 2\text{Br}_2 \rightarrow \text{Br}_2\text{CH} - \text{CHBr}_2$ $\text{CH} \equiv \text{CH} + 2\text{HBr} \rightarrow \text{CH}_3 - \text{CHBr}_2$ $\text{HC} \equiv \text{CH} + \text{HON} \longrightarrow \text{H}_3\text{C} - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{H}$

Класс органических веществ	Характерные реакции	Пример уравнения
<p>3) Спирты</p>	<p>Взаимодействие по функциональной группе:</p> <p>а) замещение Н на щелочной металл</p> <p>б) взаимодействие с галогеноводородами</p> <p>в) внутримолекулярная дегидратация</p> <p>г) межмолекулярная дегидратация</p>	$2\text{CH}_3\text{OH} + 2\text{Na} \rightarrow 2\text{CH}_3\text{ONa} + \text{H}_2$ $\text{CH}_3\text{OH} + \text{HBr} \rightarrow \text{CH}_3\text{Br} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{CH}_3 - \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3 - \text{O} - \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{CH}_3 - \text{OH}$ $\text{CH}_2 - \text{CH}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_2 = \text{CH}_2$ $\begin{array}{c} \\ \text{H} \end{array} \quad \begin{array}{c} \\ \text{OH} \end{array}$
<p>4) Фенолы</p>	<p>Реакции (а–г) для спиртов</p> <p>д) взаимодействие со щелочами</p> <p>е) реакция по кольцу с HONO_2</p> <p>ж) реакция по кольцу с Br_2</p>	<p> $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{NaOH} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{O}^- \text{Na}^+ + \text{H}_2\text{O}$ </p> <p> $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + 3\text{HONO}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH} + 3\text{H}_2\text{O}$ </p> <p> $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + 3\text{Br}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_2(\text{Br})_3\text{OH} + 3\text{HBr}$ </p>

Класс органических веществ	Характерные реакции	Пример уравнения
5) Альдегиды	а) присоединение H_2 б) окисление C–H связи	$H_2C=O + H_2 \longrightarrow H_3C-OH$ $H_3C-\overset{O}{\parallel}C-H + Ag_2O \longrightarrow H_3C-\overset{O}{\parallel}C-OH + 2 Ag$
6) Карбоновые кислоты	а) взаимодействие с металлами б) взаимодействие со щелочами в) взаимодействие со спиртами	$2 CH_3COOH + 2 K \rightarrow 2 CH_3COOK + H_2$ $CH_3COOH + NaOH \rightarrow CH_3COONa + H_2O$ $CH_3COOH + HOCH_3 \rightarrow CH_3COOCH_3 + H_2O$
7) Амины	Присоединение галогеноводородов	$CH_3NH_2 + HCl \rightarrow [CH_3NH_3]Cl$ $H_3C-NH_2 + HCl \longrightarrow H_3C-NH_3^+ Cl^-$

Из уравнения (1.5) определим молярную и молекулярную массу неизвестного вещества:

$$n(\text{C}_x\text{H}_{2x}) = \frac{m(\text{C}_x\text{H}_{2x})}{M(\text{C}_x\text{H}_{2x})}$$

$$M(\text{C}_x\text{H}_{2x}) = \frac{m(\text{C}_x\text{H}_{2x})}{n(\text{C}_x\text{H}_{2x})} = \frac{0,7}{0,01} = 70 \text{ г/моль.}$$

$$M_r(\text{C}_x\text{H}_{2x}) = 70.$$

Стехиометрические индексы в молекуле вещества найдем из уравнения (1.3):

$$M_r(\text{C}_x\text{H}_{2x}) = xA_r(\text{C}) + 2xA_r(\text{H})$$

$$70 = x \cdot 12 + 2x = 14x$$

$$x = 5.$$

Формула алкена C_5H_{10} .

Ответ: C_5H_{10} .

Пример 1.13. Определить формулу алкина, если известно, что это вещество массой 0,4 г присоединяет 1,62 г бромоводорода.

Решение. Общая формула соединений данного класса $\text{C}_x\text{H}_{2x-2}$. Запишем уравнение реакции и подберем стехиометрические коэффициенты:



По уравнению (1.5) определим количество вещества HBr:

$$n(\text{HBr}) = \frac{m(\text{HBr})}{M(\text{HBr})} = \frac{1,62}{1 + 80} = 0,02 \text{ моль}$$

По уравнению реакции определим число моль реагирующего алкина:

на 1 моль $\text{C}_x\text{H}_{2x-2}$ – 2 моль HBr

на n моль $\text{C}_x\text{H}_{2x-2}$ – 0,02 моль HBr;

тогда число моль алкина, участвующего в реакции:

$$n = \frac{1 \cdot 0,02}{2} = 0,01 \text{ моль.}$$

Из уравнения (1.5) определим молярную и молекулярную массу неизвестного вещества:

$$n(\text{C}_x\text{H}_{2x-2}) = \frac{m(\text{C}_x\text{H}_{2x-2})}{M(\text{C}_x\text{H}_{2x-2})}$$

$$M(\text{C}_x\text{H}_{2x-2}) = \frac{m(\text{C}_x\text{H}_{2x-2})}{n(\text{C}_x\text{H}_{2x-2})} = \frac{0,4}{0,01} = 40 \text{ г/моль.}$$

$$M_r(\text{C}_x\text{H}_{2x-2}) = 40.$$

Стехиометрические индексы в молекуле вещества найдем из уравнения (1.3):

$$M_r(\text{C}_x\text{H}_{2x-2}) = xA_r(\text{C}) + (2x - 2)A_r(\text{H})$$

$$40 = x \cdot 12 + (2x - 2) = 14x - 2$$

$$x = 3.$$

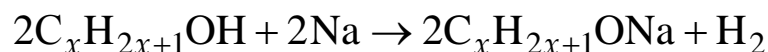
Формула алкина C_3H_4 .

Ответ: C_3H_4 .

Пример 1.14. Определите формулу предельного одноатомного спирта, из 22,2 г которого при действии натрия получается 3,36 л водорода.

Решение. Реагирующим веществом является предельный одноатомный спирт, следовательно, вещество содержит одну гидроксильную группу $-\text{OH}$, которая замещает атом водорода в предельном (насыщенном) углеводороде. Общая формула насыщенных углеводородов $\text{C}_x\text{H}_{2x+2}$, поэтому формула предельного одноатомного спирта $\text{C}_x\text{H}_{2x+1}\text{OH}$.

Запишем уравнение реакции взаимодействия спирта с натрием и подберем стехиометрические коэффициенты:



Число моль образовавшегося водорода по уравнению (1.5):

$$n(\text{H}_2) = \frac{V(\text{H}_2)}{V_m} = \frac{3,36}{22,4} = 0,15 \text{ моль.}$$

По уравнению реакции определим число моль реагирующего спирта:

на 2 моль $\text{C}_x\text{H}_{2x+1}\text{OH}$ – 1 моль H_2

на n моль $\text{C}_x\text{H}_{2x+1}\text{OH}$ – 0,15 моль H_2 ;

тогда число моль спирта, участвующего в реакции:

$$n = \frac{2 \cdot 0,15}{1} = 0,30 \text{ моль.}$$

Из уравнения (1.5) определим молярную и молекулярную массу неизвестного вещества:

$$n(\text{C}_x\text{H}_{2x+1}\text{OH}) = \frac{m(\text{C}_x\text{H}_{2x+1}\text{OH})}{M(\text{C}_x\text{H}_{2x+1}\text{OH})}$$
$$M(\text{C}_x\text{H}_{2x+1}\text{OH}) = \frac{m(\text{C}_x\text{H}_{2x+1}\text{OH})}{n(\text{C}_x\text{H}_{2x+1}\text{OH})} = \frac{22,2}{0,3} = 74 \text{ г/моль.}$$

$$M_r(\text{C}_x\text{H}_{2x+1}\text{OH}) = 74.$$

Стехиометрические индексы в молекуле вещества найдем из уравнения (1.3):

$$M_r(\text{C}_x\text{H}_{2x+1}\text{OH}) = xA_r(\text{C}) + (2x + 2)A_r(\text{H}) + A_r(\text{O})$$

$$74 = x \cdot 12 + (2x + 2) \cdot 1 + 16 = 14x + 18$$

$$14x = 56$$

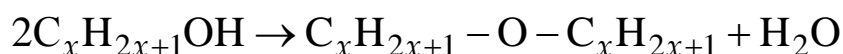
$$x = 4.$$

Формула спирта $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$.

Ответ. $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$.

Пример 1.15. При межмолекулярной дегидратации 96 г насыщенного одноатомного спирта образовалось 27 г воды. Определите формулу спирта.

Решение. Общая формула насыщенных одноатомных спиртов $\text{C}_x\text{H}_{2x+1}\text{OH}$. Запишем уравнение реакции межмолекулярной дегидратации спирта, т.е. отщепления молекулы воды от двух молекул спирта, и подберем стехиометрические коэффициенты:



Количество вещества воды по уравнению (1.5):

$$n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{H}_2\text{O})} = \frac{27}{18} = 1,5 \text{ моль}$$

По уравнению реакции определим число моль реагирующего спирта:

на 2 моль $C_xH_{2x+1}OH$ – 1 моль H_2O
на n моль $C_xH_{2x+1}OH$ – 1,5 моль H_2O ;

тогда число моль спирта, участвующего в реакции:

$$n = \frac{2 \cdot 1,5}{1} = 3,0 \text{ моль.}$$

Из уравнения (1.5) определим молярную и молекулярную массу неизвестного вещества:

$$n(C_xH_{2x+1}OH) = \frac{m(C_xH_{2x+1}OH)}{M(C_xH_{2x+1}OH)}$$

$$M(C_xH_{2x+1}OH) = \frac{m(C_xH_{2x+1}OH)}{n(C_xH_{2x+1}OH)} = \frac{96}{3} = 32 \text{ г/моль.}$$

$$M_r(C_xH_{2x+1}OH) = 32.$$

Стехиометрические индексы в молекуле вещества найдем из уравнения (1.3):

$$M_r(C_xH_{2x+1}OH) = xA_r(C) + (2x + 2)A_r(H) + A_r(O)$$

$$32 = x \cdot 12 + (2x + 2) \cdot 1 + 16 = 14x + 18$$

$$14x = 14$$

$$x = 1.$$

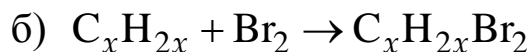
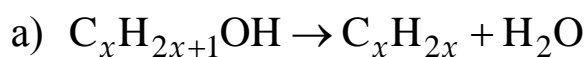
Формула насыщенного одноатомного спирта CH_3OH – это метанол.

Ответ: CH_3OH .

Пример 1.16. Из одноатомного спирта получен алкен массой 7 г, достаточной для взаимодействия с 20 г брома. Найдите формулу спирта.

Решение. В данном случае протекают две последовательные реакции: в первой (а) – из одноатомного спирта при его внутримолекулярной дегидратации образуется алкен, следовательно, спирт насыщенный; во второй (б) реакции протекает взаимодействие образовавшегося алкена с бромом.

Запишем уравнения реакций и подберем стехиометрические коэффициенты:



По уравнению (1.5) определим количество вещества Br_2 :

$$n(Br_2) = \frac{m(Br_2)}{M(Br_2)} = \frac{20}{2 \cdot 80} = 0,125 \text{ моль.}$$

В соответствии со стехиометрическими коэффициентами в реакции (б) взаимодействия образовавшегося алкена с бромом определим количество вещества алкена:

на 1 моль C_xH_{2x} – 1 моль Br_2

на n моль C_xH_{2x} – 0,125 моль Br_2 ;

тогда число моль алкена, участвующего в реакции:

$$n = \frac{1 \cdot 0,125}{1} = 0,125 \text{ моль.}$$

Из уравнения (1.5) определим молярную и молекулярную массу неизвестного вещества:

$$n(C_xH_{2x}) = \frac{m(C_xH_{2x})}{M(C_xH_{2x})}$$

$$M(C_xH_{2x}) = \frac{m(C_xH_{2x})}{n(C_xH_{2x})} = \frac{7}{0,125} = 56 \text{ г/моль.}$$

$$M_r(C_xH_{2x}) = 56.$$

Стехиометрические индексы в молекуле вещества найдем из уравнения (1.3):

$$M_r(C_xH_{2x}) = xA_r(C) + 2xA_r(H)$$

$$56 = x \cdot 12 + 2x \cdot 1 = 14x$$

$$x = 4.$$

Формула насыщенного одноатомного спирта C_4H_9OH .

Ответ: C_4H_9OH .

Пример 1.17. Двухатомный предельный спирт массой 5,7 г прореагировал с 3,36 л хлороводорода. Определите формулу этого спирта.

Решение. Общая формула для предельных двухатомных спиртов $C_xH_{2x}(OH)_2$.

Запишем уравнение реакции взаимодействия спирта с хлороводородом и расставим стехиометрические коэффициенты:



Количество вещества хлороводорода по уравнению (1.5) равно:

$$n(HCl) = \frac{V(HCl)}{V_m} = \frac{3,36}{22,4} = 0,15 \text{ моль.}$$

По уравнению реакции определим число моль реагирующего спирта:

на 1 моль $C_xH_{2x}(OH)_2$ – 2 моль HCl

на n моль $C_xH_{2x}(OH)_2$ – 0,15 моль HCl ;

тогда число моль спирта, участвующего в реакции:

$$n = \frac{1 \cdot 0,15}{2} = 0,075 \text{ моль.}$$

Из уравнения (1.5) определим молярную и молекулярную массу неизвестного вещества:

$$n(C_xH_{2x}(OH)_2) = \frac{m(C_xH_{2x}(OH)_2)}{M(C_xH_{2x}(OH)_2)}$$

$$M(C_xH_{2x}(OH)_2) = \frac{m(C_xH_{2x}(OH)_2)}{n(C_xH_{2x}(OH)_2)} = \frac{5,7}{0,075} = 76 \text{ г/моль.}$$

$$M_r(C_xH_{2x-2}) = 76.$$

Стехиометрические индексы в молекуле вещества найдем из уравнения (1.3):

$$M_r(C_xH_{2x}(OH)_2) = xA_r(C) + (2x + 2)A_r(H) + 2 \cdot A_r(O)$$

$$76 = x \cdot 12 + (2x + 2) \cdot 1 + 2 \cdot 16 = 14x + 34$$

$$42 = 14x$$

$$x = 3.$$

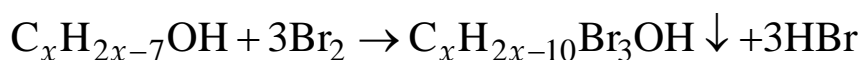
Формула предельного двухатомного спирта $C_3H_6(OH)_2$.

Ответ: $C_3H_6(OH)_2$.

Пример 1.18. Определить формулу соединения, в состав которого входит одна гидроксильная группа, если при взаимодействии 5,4 г этого соединения с 300 г бромной воды концентрацией 8% в осадок выпало вещество, являющееся его трибромпроизводным.

Решение. Реагирующее вещество содержит одну гидроксильную группу и углеводородный радикал $R-OH$. Так как продуктом реакции является трибромпроизводное, радикал R – ароматический и общая формула может быть записана как $C_xH_{2x-7}OH$.

Запишем уравнение реакции и подберем стехиометрические коэффициенты:



По известной концентрации бромной воды определим массу реагирующего брома:

$$C_{\%} = \frac{m(Br_2)}{m_{p-ра}} \cdot 100\%$$

$$m(Br_2) = \frac{C_{\%} \cdot m_{p-ра}}{100\%}$$

$$m(Br_2) = \frac{8 \cdot 300}{100} = 24 \text{ г}$$

Количество вещества брома по уравнению (1.5) равно:

$$n(Br_2) = \frac{m(Br_2)}{M(Br_2)} = \frac{24}{2 \cdot 80} = 0,15 \text{ моль.}$$

В соответствии со стехиометрическими коэффициентами в уравнении реакции определим количество вещества $C_xH_{2x-7}OH$:

на 1 моль $C_xH_{2x-7}OH$ – 3 моль Br_2

на n моль $C_xH_{2x-7}OH$ – 0,15 моль Br_2 ;

тогда число моль неизвестного вещества, участвующего в реакции:

$$n = \frac{1 \cdot 0,15}{3} = 0,05 \text{ моль.}$$

Из уравнения (1.5) определим молярную и молекулярную массу неизвестного вещества:

$$n(\text{C}_x\text{H}_{2x-7}\text{OH}) = \frac{m(\text{C}_x\text{H}_{2x-7}\text{OH})}{M(\text{C}_x\text{H}_{2x-7}\text{OH})}$$

$$M(\text{C}_x\text{H}_{2x-7}\text{OH}) = \frac{m(\text{C}_x\text{H}_{2x-7}\text{OH})}{n(\text{C}_x\text{H}_{2x-7}\text{OH})} = \frac{5,4}{0,05} = 108 \text{ г/моль.}$$

$$M_r(\text{C}_x\text{H}_{2x-7}\text{OH}) = 108.$$

Стехиометрические индексы в молекуле вещества найдем из уравнения (1.3):

$$M_r(\text{C}_x\text{H}_{2x-7}\text{OH}) = xA_r(\text{C}) + (2x - 6)A_r(\text{H}) + A_r(\text{O})$$

$$108 = x \cdot 12 + (2x - 6) \cdot 1 + 16 = 14x + 10$$

$$14x = 98$$

$$x = 7.$$

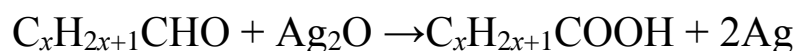
Формула соединения $\text{C}_7\text{H}_7\text{OH}$. Поскольку в реакции образовалось трибромпроизводное, необходимо, чтобы седьмой атом углерода был в цепи с гидроксильной группой. Структурная формула соединения $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_2 - \text{OH}$. Это бензиловый спирт.

Ответ: $\text{C}_7\text{H}_7\text{OH}$ или $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_2 - \text{OH}$.

Пример 1.19. В результате окисления оксидом серебра(I) предельного альдегида массой 1,04 г образовалось 3,125 г серебра. Какова формула этого альдегида?

Решение. Общая формула веществ указанного класса $\text{C}_x\text{H}_{2x+1}\text{CHO}$.

Запишем уравнение реакции и подберем стехиометрические коэффициенты:



Количество вещества серебра по уравнению (1.5):

$$n(\text{Ag}) = \frac{m(\text{Ag})}{M(\text{Ag})} = \frac{3,24}{108} = 0,03 \text{ моль.}$$

В соответствии со стехиометрическими коэффициентами в уравнении реакции определим количество вещества альдегида:

на 1 моль $\text{C}_x\text{H}_{2x+1}\text{CHO}$ – 2 моль Ag

на n моль $\text{C}_x\text{H}_{2x+1}\text{CHO}$ – 0,03 моль Ag.

Число моль неизвестного вещества, участвующего в реакции:

$$n = \frac{1 \cdot 0,03}{2} = 0,015 \text{ моль.}$$

Из уравнения (1.5) определим молярную и молекулярную массу неизвестного вещества:

$$n(\text{C}_x\text{H}_{2x+1}\text{CHO}) = \frac{m(\text{C}_x\text{H}_{2x+1}\text{CHO})}{M(\text{C}_x\text{H}_{2x+1}\text{CHO})}$$

$$M(\text{C}_x\text{H}_{2x+1}\text{CHO}) = \frac{m(\text{C}_x\text{H}_{2x+1}\text{CHO})}{n(\text{C}_x\text{H}_{2x+1}\text{CHO})} = \frac{1,08}{0,015} = 72 \text{ г/моль.}$$

$$M_r(\text{C}_x\text{H}_{2x+1}\text{CHO}) = 72.$$

Стехиометрические индексы в молекуле вещества найдем из уравнения (1.3):

$$M_r(\text{C}_x\text{H}_{2x+1}\text{CHO}) = (x + 1) \cdot A_r(\text{C}) + (2x + 2) \cdot A_r(\text{H}) + A_r(\text{O})$$

$$72 = (x + 1) \cdot 12 + (2x + 2) \cdot 1 + 16 = 14x + 30$$

$$14x = 42$$

$$x = 3.$$

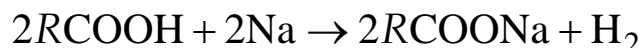
Формула альдегида $\text{C}_3\text{H}_7\text{CHO}$.

Ответ: $\text{C}_3\text{H}_7\text{CHO}$.

Пример 1.20. При воздействии на одноосновную кислоту массой 9,2 г щелочным металлом выделилось 2,24 л газа. Определите формулу кислоты.

Решение. Общая формула веществ указанного класса RCOON .

Уравнение реакции взаимодействия одноосновной кислоты со щелочным металлом запишем в виде:



Количество вещества водорода по уравнению (1.5) равно:

$$n(\text{H}_2) = \frac{V(\text{H}_2)}{V_m} = \frac{2,24}{22,4} = 0,1 \text{ моль}$$

В соответствии со стехиометрическими коэффициентами в уравнении реакции определим количество вещества RCOON :

на 2 моль RCOON – 1 моль H_2

на n моль $RCOON$ – 0,1 моль H_2 ;

тогда число моль одноосновной кислоты, участвующей в реакции:

$$n = \frac{2 \cdot 0,1}{1} = 0,2 \text{ моль.}$$

Из уравнения (1.5) определим молярную и молекулярную массу неизвестного вещества:

$$n(RCOON) = \frac{m(RCOON)}{M(RCOON)}$$

$$M(RCOON) = \frac{m(RCOON)}{n(RCOON)} = \frac{9,2}{0,2} = 46 \text{ г/моль.}$$

$$M_r(RCOON) = 46.$$

Из уравнения (1.3) найдем молекулярную формулу радикала R :

$$M_r(RCOON) = M_r(R) + A_r(C) + 2A_r(O) + A_r(H)$$

$$46 = M_r(R) + 12 + 2 \cdot 16 + 1 = M_r(R) + 45$$

$$M_r(R) = 1.$$

Этому условию удовлетворяет только H . Формула кислоты $H-COON$ – это муравьиная кислота.

Ответ: $H-COON$

Пример 1.21. При гидролизе ненасыщенного сложного эфира массой 5,1 г израсходовали 28 г 10% раствора KOH . Найдите общую формулу эфира.

Решение. Общая формула веществ указанного класса $C_xH_{2x+2}COO$. Уравнение реакции взаимодействия сложного эфира со щелочью запишем в виде:



где $a + b = x$.

По известной концентрации раствора щелочи определим массу реагирующего KOH :

$$C_{\%} = \frac{m(KOH)}{m_{p-pa}} \cdot 100\%$$

$$m(\text{KOH}) = \frac{C_{\%} \cdot m_{\text{p-ра}}}{100\%}$$

$$m(\text{KOH}) = \frac{10 \cdot 28}{100} = 2,8 \text{ г}$$

Количество вещества KOH по уравнению (1.5) равно:

$$n(\text{KOH}) = \frac{m(\text{KOH})}{M(\text{KOH})} = \frac{2,8}{56} = 0,05 \text{ моль.}$$

В соответствие со стехиометрическими коэффициентами в уравнении реакции определим количество вещества $\text{C}_x\text{H}_{2x+2}\text{COO}$:

на 1 моль $\text{C}_x\text{H}_{2x+2}\text{COO}$ – 1 моль KOH

на n моль $\text{C}_x\text{H}_{2x+2}\text{COO}$ – 0,05 моль KOH;

тогда число моль неизвестного вещества, участвующего в реакции:

$$n = \frac{1 \cdot 0,05}{1} = 0,05 \text{ моль.}$$

Из уравнения (1.5) определим молярную и молекулярную массу неизвестного вещества:

$$n(\text{C}_x\text{H}_{2x+2}\text{COO}) = \frac{m(\text{C}_x\text{H}_{2x+2}\text{COO})}{M(\text{C}_x\text{H}_{2x+2}\text{COO})}$$

$$M(\text{C}_x\text{H}_{2x+2}\text{COO}) = \frac{m(\text{C}_x\text{H}_{2x+2}\text{COO})}{n(\text{C}_x\text{H}_{2x+2}\text{COO})} = \frac{5,1}{0,05} = 102 \text{ г/моль.}$$

$$M_r(\text{C}_x\text{H}_{2x+2}\text{COO}) = 102.$$

Стехиометрические индексы в молекуле вещества найдем из уравнения (1.3):

$$M_r(\text{C}_x\text{H}_{2x+2}\text{COO}) = (x + 1) \cdot A_r(\text{C}) + (2x + 2) \cdot A_r(\text{H}) + 2 \cdot A_r(\text{O})$$

$$102 = (x + 1) \cdot 12 + (2x + 2) \cdot 1 + 2 \cdot 16 = 14x + 46$$

$$14x = 56$$

$$x = 4.$$

Общая формула сложного эфира $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{COO}$. Возможная структурная формула $\text{C}_2\text{H}_5\text{C}=\text{C}$.

Ответ: $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{COO}$.

Задачи для самостоятельного решения

1. Определить молекулярную формулу вещества, содержащего по массе 92,3% С и 7,7% Н. Плотность вещества по водороду равна 13. Дайте названия двум ближайшим гомологам.

2. Относительная плотность паров алкана по воздуху составляет 3,45. Определите его формулу и назовите возможные изомеры.

3. Относительная плотность паров алкена по угарному газу составляет 3. Найдите его формулу и назовите возможные изомеры.

4. Найдите молекулярную формулу углеводорода, 90,566% массы которого составляет углерод, относительная плотность паров по углекислому газу составляет 2,41. Дайте названия возможным его изомерам.

5. Найдите молекулярную формулу углеводорода, 90% массы которого составляет углерод, относительная плотность паров по гелию составляет 30. Дайте названия возможным его изомерам.

6. Определите формулу углеводорода, если 17,24% массы соединения составляет водород, относительная плотность по азоту 2,07. Назовите возможные изомеры.

7. Определите формулу углеводорода, если 85,68% его массы составляет углерод, относительная плотность паров по углекислому газу составляет 1,27. Назовите возможные изомеры.

8. Относительная плотность паров алкена по азоту составляет 1,5. Найдите его формулу и назовите два ближайших гомолога.

9. Относительная плотность паров циклоалкана по метану составляет 4,375. Найдите его формулу и назовите два его гомолога.

10. 91,3% массы углеводорода составляет углерод, относительная плотность паров по метану составляет 5,75. Определите его формулу и назовите три его изомера.

11. Найдите молекулярную формулу вещества, содержащего 92,3% С и 7,70% Н. Известно, что 1 л этого газа имеет массу 1,16 г.

12. Углеводород содержит по массе 16,7% водорода, 1 л этого вещества имеет массу 3,21 г. Определить его формулу.

13. При сгорании 4,3 г углеводорода образовалось 13,2 г CO_2 . Плотность его относительно водорода равна 15. Выведите формулу углеводорода и назовите два его гомолога.

14. При полном сгорании 13,8 г углеводорода получилось 26,4 г CO_2 и 16,2 г H_2O . Относительная плотность по водороду 23. Дайте названия возможным его изомерам.

15. При сжигании 11,2 г углеводорода получили 35,2 г углекислого газа и 14,4 г воды. Плотность углеводорода по кислороду равна 1,75. Назовите два ближайших гомолога этого углеводорода.

16. При сжигании 11,2 л углеводорода получили 33,6 л углекислого газа и 27 г воды. Определите формулу углеводорода и дайте названия ближайшим гомологам.

17. При сжигании 5,6 л углеводорода получили 33,6 л углекислого газа и 27 г воды. Определите формулу углеводорода и дайте названия возможным изомерам.

18. При сжигании 11,2 л углеводорода получили 22,4 л углекислого газа и 27 г воды. Определите формулу углеводорода и дайте названия ближайшим гомологам.

19. При сжигании 4,2 г углеводорода получили 13,2 г углекислого газа и 5,4 г воды. Плотность его по воздуху 2,9. Определите формулу углеводорода и дайте названия возможным изомерам.

20. При сжигании 5,6 л углеводорода получили 66 г углекислого газа и 27 г воды. Определите формулу углеводорода и дайте названия возможным изомерам.

21. При сжигании 1,5 г углеводорода получили 4,4 г углекислого газа и 2,7 г воды. Определите формулу углеводорода, если 1 л (н.у.) его имеет массу 1,34 г. Дайте названия двум ближайшим гомологам

22. При сжигании 13,5 г углеводорода получили 44 г углекислого газа и 13,5 г воды. Определите формулу углеводорода, если 1 л (н.у.) его имеет массу 2,41 г. Дайте названия двум ближайшим гомологам.

23. При сжигании 1,4 г углеводорода получили 4,4 г углекислого газа и 1,8 г воды. Плотность его по угарному газу равна 2,5. Определите формулу углеводорода и дайте названия возможным изомерам.

24. При сжигании 9,8 г углеводорода получили 15,68 л углекислого газа и 12,6 г воды. Плотность его паров по азоту равна 3,5. Определите формулу углеводорода и дайте названия возможным изомерам.

25. При сжигании 1,36 г углеводорода получили 4,4 г

углекислого газа и 1,44 г воды. Определите формулу углеводорода, если 1 л (н.у.) его имеет массу 3,036 г. Дайте названия двум ближайшим гомологам этого вещества.

26. Определите формулу алкена, если 10,5 г этого вещества присоединяют 17,75 г хлора. Дайте названия реагентам и продуктам реакции.

27. Определите формулу алкина, если 2,6 г этого вещества присоединяют 14,2 г хлора. Дайте названия реагентам и продуктам реакции.

28. Алкен линейного строения массой 0,7 г присоединяет бром массой 1,6 г. Определите формулу углеводорода и дайте названия возможным изомерам.

29. Определите формулу алкина, если 0,4 г этого вещества присоединяют 1,62 г бромоводорода. Дайте названия реагентам и продуктам реакции.

30. Определите формулу алкена, если 0,7 г этого вещества присоединяют 1,28 г йодоводорода. Дайте названия реагентам и продуктам реакции.

31. Определите формулу алкена, если 0,42 г этого вещества присоединяют 2,24 л хлороводорода. Дайте названия реагентам и продуктам реакции.

32. Определите формулу алкина, если 0,34 г этого вещества присоединяют 1,6 г брома. Дайте названия реагентам и продуктам реакции.

33. При сжигании 1,4 г углеводорода получили 4,4 г углекислого газа и 1,8 г воды. Определите формулу углеводорода, если газ объемом 16 мл (н.у.) имеет массу 0,05 г.

34. Относительная молекулярная масса алкана равна 58. Определите его формулу и назовите его.

35. 1 л алкана имеет массу 1,965 г. Определите его формулу и назовите его.

36. Углеводород с общей формулой C_xH_{2x} имеет относительную молекулярную массу 70. Определите его формулу и назовите его.

37. Относительная молекулярная масса вещества равна 100. Массовые доли карбона и водорода соответственно равны 84,0% и 16,0%. Выведите формулу вещества.

38. Массовая доля С и Н в углеводороде равна 92,31% и 7,69% соответственно. Плотность его паров по водороду равна

39. Выведите формулу вещества.

38. 25% массы углеводорода составляет водород, относительная плотность паров по кислороду составляет 0,5. Выведите формулу вещества.

39. Хлорпроизводное предельного углеводорода имеет молекулярную массу 237 и содержит 89,9% хлора. Назовите это соединение.

40. 14,286% его массы углеводорода составляет водород, относительная плотность паров по водороду составляет 21. Назовите два ближайших гомолога.

41. Углеводород содержит по массе 93,75% С и 6,25% Н, плотность его паров относительно воздуха 4,41. Определите его формулу и назовите три изомера.

42. Найдите формулу соединения и дайте названия возможным изомерам, если известно:

а) $\omega(\text{C})=40,45\%$, $\omega(\text{H})=7,86\%$, $\omega(\text{O})=35,96\%$, $\omega(\text{N})=15,73\%$;

б) $\omega(\text{C})=54,96\%$, $\omega(\text{H})=9,92\%$, $\omega(\text{O})=24,43\%$, $\omega(\text{N})=10,69\%$

43. При действии на 30 г одноатомного насыщенного спирта неизвестного строения раствора бромидной кислоты с массовой долей 40% ($\rho=1,5$ г/мл) получили 46,13 г алкилбромида с выходом 75%. Установите формулу спирта и рассчитайте объем кислоты, необходимый для этой реакции.

44. Какова формула одноатомного спирта, из 7,4 г которого при действии натрия получается 1,12 л водорода? Дайте названия возможным изомерам и продуктам реакции.

45. Какую массу спирта ($D_{\text{H}_2} = 30$) нужно взять, чтобы при внутримолекулярной дегидратации, протекающей с выходом 75%, получить 11,2 л алкена? Дайте названия спирту и продуктам реакции.

46. Какова формула одноатомного спирта, из 60 г которого при действии серной кислоты получается 17,92 л алкена, если выход продукта реакции 80%?

47. При нагревании 23 г спирта с серной кислотой образовался алкен с выходом 80%. Этого алкена достаточно для присоединения 64 г брома. Определите формулу спирта и назовите его.

48. В результате взаимодействия натрия и спирта получено 4,48 л водорода. При межмолекулярной дегидратации этой же массы спирта – 20,4 г простого эфира. Определите формулу спирта и дайте названия возможным изомерам

49. Соединение неизвестного строения вступает в реакцию обмена с концентрированным раствором бромоводородной кислоты с образованием бромалкана, имеющего плотность по водороду 61,5. Определите формулу соединения и дайте названия возможным изомерам .

50. При обработке 360 г раствора с массовой долей одноатомного спирта 5% металлическим натрием выделилось 3,36 л газа. Определите формулу спирта и дайте ему название.

51. При взаимодействии 12,8 г одноатомного спирта с натрием выделился газ объемом, достаточным для гидрирования 4,48 л алкена. Определите формулу спирта и дайте названия возможным изомерам.

52. Из одноатомного спирта получен алкен массой 14 г, который реагирует с 40 г брома. Найдите формулу спирта и дайте названия возможным изомерам.

53. При межмолекулярной дегидратации спирта образовалось 7,4 г простого эфира, а при внутримолекулярной дегидратации этой же массы спирта – 4,48 л алкена. Определите формулу спирта и дайте названия возможным изомерам.

54. В результате окисления 21 г алкена водным раствором перманганата калия получили 38 г двухатомного спирта. При реакции этого спирта с избытком натрия выделился газ, объем которого полностью использовали на гидрирование бензола. Установите формулу двухатомного спирта и массу прогидрированного бензола

55. Какова формула насыщенного трехатомного спирта, из 9,2 г которого при действии натрия получается 3,36 л водорода? Дайте название спирту и продуктам реакции.

56. Какова формула двухатомного спирта, из 7,6 г которого при действии натрия получается 2,24 л водорода? Дайте названия возможным изомерам спирта и продуктам реакции.

57. При взаимодействии 11,4 г двухатомного предельного спирта с бромоводородом получено дигалогенпроизводное массой 30,3 г. Какой спирт был взят для этой реакции?

58. Найдите формулу соединения и дайте названия возможным изомерам, если известно, что а) $\omega(\text{C}) = 77,42\%$, $\omega(\text{H}) = 7,53\%$, $\omega(\text{N}) = 15,05\%$; б) $\omega(\text{C}) = 65,75\%$, $\omega(\text{H}) = 15,07\%$, $\omega(\text{N}) = 19,18\%$.

59. Какова формула соединения с одной гидроксильной группой, если при действии на 10,8 г этого соединения натрием

получается 1,12 л водорода? Дайте названия возможным изомерам и продуктам реакции

60. Массовые доли углерода, водорода и кислорода в альдегиде равны соответственно 66,67%, 11,11%, 22,22%. Определите формулу альдегида и дайте названия его возможным изомерам.

61. Массовые доли углерода, водорода и кислорода в альдегиде равны соответственно 69,77%, 11,63%, 18,60%. Определите формулу альдегида и дайте названия его возможным изомерам.

62. В результате окисления 12,9 г вещества аммиачным раствором оксида серебра выделилось 32,4 г серебра. Определите формулу альдегида и дайте названия его возможным изомерам

63. В результате окисления 7,2 г вещества выделилось 14,4 г оксида меди(I). Определите формулу альдегида и дайте названия его возможным изомерам.

64. Для окисления 10,8 г вещества потребовалось 29,4 г гидроксида меди(II). Определите формулу альдегида и дайте названия его возможным изомерам.

65. Массовые доли углерода, водорода и кислорода в кислоте равны соответственно 55,88%, 6,98%, 37,22%. Определите формулу кислоты и дайте названия ее возможным изомерам.

66. Массовые доли углерода, водорода и кислорода в кислоте равны соответственно 75,00%, 12,5%, 12,5%. Определите формулу кислоты и дайте названия двум ее гомологам.

67. Выведите формулу одноосновной карбоновой кислоты, если известно, что на нейтрализацию 1,2 г ее потребовалось 2 г раствора гидроксида натрия с массовой долей 40%.

68. Для нейтрализации 7,04 г одноосновной карбоновой кислоты потратили 24,86 мл 22,4% раствора гидроксида калия, плотность которого 1,18 г/мл. Определите формулу кислоты и дайте ей название.

69. Для нейтрализации 22 г одноосновной карбоновой кислоты потратили 59,4 мл 20% раствора гидроксида калия, плотность которого 1,18 г/мл. Определите формулу кислоты и дайте ей название.

70. Определите формулу алкена, если 0,7 г этого вещества присоединяют 1,28 г йодоводорода. Дайте названия реагентам и продуктам реакции.

Задание 1.

Определить формулу горючего органического вещества по уравнению реакции горения. Исходные данные взять в табл.1.3.

Таблица 1.3

№ п/п	Масса вещества, <i>m</i> , г	Относительная плотность	Количество продуктов реакции		
			CO ₂	<i>m</i> (H ₂ O), г	V(N ₂), л
1	13,5	D(O ₂)=1,9375	44 г	13,5	
2	18,4	D(CH ₄)=5,75	31,36 л	14,4	
3	7,2	D(O ₂)=2,25	8,96 л	7,2	
4	3	D(C ₂ H ₆)=2	2,24 л	1,8	
5	3,68	D(C ₃ H ₈)=2,09	5,28 г	2,28	
6	1	D(CH ₄)=6,25	2,2 г	0,72	
7	17	D(O ₂)=2,125	28 л	18	
8	3,24	D(возд.)=3,724	9,24 г	3,16	
9	1,24	D(O ₂)=1,9375	0,896 л	1,08	
10	1,2	D(возд.)=2,069	1,76 г	0,72	
11	6,9	D(He)=11,5	6,72 л	8,1	
12	10,8	D(CH ₄)=4,5	10,08 л	5,4	
13	4,5	D(C ₂ H ₆)=2	3,36 л	2,7	
14	2,35	D(C ₂ H ₆)=3,13	6,6 г	1,35	
15	2,55	D(NH ₃)=6	5,5 г	2,25	
16	10,8	D(C ₂ H ₆)=2,4	13,44 л	10,8	
17	11,1	D(CH ₄)=4,625	13,44 л	13,5	
18	5,8	D(CH ₄)=3,625	6,72 л	5,4	
19	2,3	D(возд.)=1,587	4,4 г	2,7	
20	4,8	D(CH ₄)=2	3,36 л	5,4	
21	0,93	D(возд.)=1,07	672 мл	1,35	
22	12,2	D(He)=15,25	4,48 л	5,4	2,24
23	9,3	D(возд.)=1,587	13,44 л	6,3	1,12
24	9	D(NH ₃)=2,647	17,6 г	6,3	1,12
25	3,67	D(CO ₂)=8,341	2,64 г	0,36	0,336

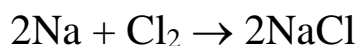
1.5. Горение как окислительно-восстановительный процесс

Все процессы горения горючих веществ являются окислительными процессами. Интенсивность их протекания определяется, в первую очередь, окислительно-восстановительными свойствами реагентов. Рассмотрим основные характеристики таких реакций, последовательность их составления и подбора стехиометрических коэффициентов.

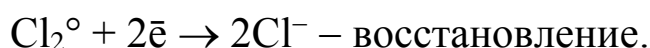
Окислительно-восстановительные реакции (ОВР) – реакции, в которых реагирующие вещества или их составные части обмениваются электронами. При этом степени окисления элементов изменяются.

В соответствии с электронной теорией в каждой ОВР можно выделить два процесса: отдачу и присоединение электронов. Процесс отдачи электронов называется окислением, а процесс их присоединения – восстановлением. Таким образом, ОВР представляет собой совокупность двух сопряженных процессов (полуреакций) – окисления и восстановления.

Например, в реакции



степени окисления атомов натрия и хлора изменяются:

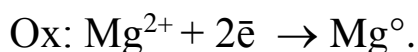


Частицы или вещества, отдающие электроны, называются восстановителями (Red), частицы или вещества, принимающие электроны, называются окислителями (Ox). Так, в приведенной реакции натрий (атом Na) – восстановитель, а хлор (молекула Cl₂) – окислитель.

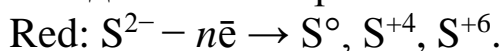
В зависимости от степени окисления один и тот же элемент может проявлять разную окислительно-восстановительную (ОВ) способность. В высшей степени окисления (ВСО) элементы проявляют только окислительные свойства. В низшей степени окисления (НСО) – только восстановительные. В промежуточной – могут быть и окислителем, и восстановителем.

Пример 1.22. Определите ОВ свойства следующих частиц: $\underline{\text{Mg}}^{2+}$, $\underline{\text{S}}^{2-}$, $\underline{\text{H}}_2$, $\underline{\text{SO}}_3^{2-}$, $\underline{\text{MnO}}_4^-$, основываясь на степени окисления подчеркнутых элементов.

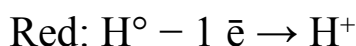
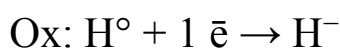
Решение. а) Электронная формула атома магния $3s^2$, а частицы $\text{Mg}^{2+} - 3s^0$. Значит, +2 – это высшая степень окисления магния, ион Mg^{2+} может только принимать электроны и быть только окислителем.



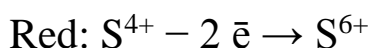
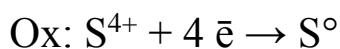
б) S^{2-} : электронная формула атома серы $3s^23p^4$. Возможные степени окисления серы S^{-2} , S^0 , S^{+4} , S^{+6} . В ионе S^{2-} ($3s^23p^6$) сера находится в низшей степени окисления. Поэтому она способна только отдавать электроны и быть восстановителем (Red):



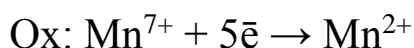
в) $\underline{\text{H}}_2$: электронная формула атома водорода $1s^1$. Возможные степени окисления водорода: H^- , H^0 , H^+ . В молекуле H_2 водород находится в промежуточной степени окисления. Он может и отдавать, и принимать электроны, проявляя окислительно-восстановительную двойственность:



г) В ионе $\underline{\text{SO}}_3^{2-}$ сера имеет промежуточную степень окисления +4. Значит, эта частица может быть и окислителем, и восстановителем, например:



д) $\underline{\text{MnO}}_4^-$: марганец имеет высшую степень окисления +7, ион $\underline{\text{MnO}}_4^-$ проявляет только окислительные свойства, например:



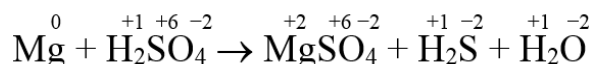
При подборе коэффициентов в уравнении ОВР пользуются методом электронного баланса, согласно которому число электронов, принятых окислителем, равно числу электронов, отданных восстановителем.

Рассмотрим следующую реакцию:



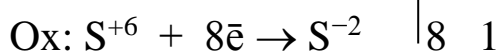
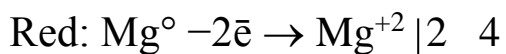
Подбор коэффициентов в ОВР осуществляем по следующей схеме.

а) Определяем степень окисления каждого элемента всех



веществ, участвующих в реакции:

б) Записываем электронные уравнения полуреакций окисления и восстановления элементов, изменивших степень окисления в процессе реакции, и определяем окислитель и восстановитель



Составляем электронный баланс. Для этого между количеством электронов, отданных восстановителем (2), и количеством электронов, присоединенных окислителем (8), находим общее наименьшее кратное. Оно равно 8. Разделим 8 на 2 и получим множитель 4 для первой полуреакции. Разделим 8 на 8 и получим множитель 1 для второй полуреакции.

в) Полученные по электронным балансам коэффициенты переносим в уравнение:



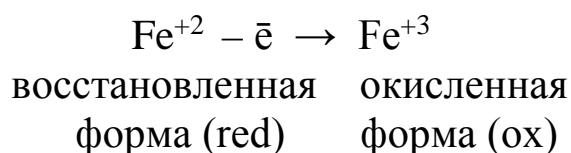
г) Уравниваем остальные элементы в таком порядке:

- ✓ катионы (кроме водорода)
- ✓ анионы
- ✓ водород
- ✓ проверяем баланс по кислороду:



Суммарное количество атомов кислорода в левой и правой части уравнения равно 20.

Участники одной полуреакции, рассматриваемые совместно, составляют окислительно-восстановительную систему или ОВ-пару. Например, смесь солей FeCl_3 и FeCl_2 является окислительно-восстановительной системой, что соответствует полуреакции



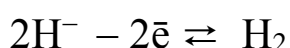
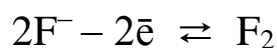
Количественной характеристикой окислительно-восстановительных свойств веществ является окислительно-восстановительный потенциал $\varphi_{\text{ox/red}}$ – скачок электрического потенциала на границе раздела электрод – окислительно-восстановительная система.

Зависимость ОВ-потенциала от концентраций окисленной и восстановленной форм при 298К выражается уравнением Нернста:

$$\varphi_{\text{Ox/Red}} = \varphi_{\text{Ox/Red}}^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg \left(\frac{C_{\text{ox}}^x}{C_{\text{red}}^y} \right)$$

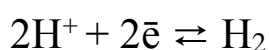
где C_{ox} и C_{red} – концентрации окисленной и восстановленной форм; x и y – коэффициенты перед ними в полуреакции; n – число электронов, переданных в полуреакции; $\varphi_{\text{Ox/Red}}^{\circ}$ – ОВ-потенциал при стандартных условиях, В.

При одинаковой концентрации окисленной и восстановленной форм вещества $\varphi_{\text{Ox/Red}} = \varphi_{\text{Ox/Red}}^{\circ}$. Чем больше алгебраическая величина электродного потенциала, тем активнее данная ОВ-система как окислитель, тем легче она переходит из окисленной формы в восстановленную. Чем меньше значение $\varphi_{\text{Ox/Red}}$, тем более выражены восстановительные свойства ОВ-системы. Например, стандартные потенциалы систем



соответственно равны +2,85 и –2,33 В. Окисленная форма первой системы (F_2) проявляет сильные окислительные свойства, а восстановленная форма второй системы (гидрид-ион H^{-}) – восстановительные.

Значения ОВ-потенциала невозможно определить абсолютно. Поэтому их измеряют относительно электрода сравнения. Для реакций в водных средах используют водородный электрод, в котором протекает реакция:



Потенциал водородного электрода в стандартном состоянии условно принимают равным нулю. Стандартные потенциалы некоторых ОВ-систем приведены в приложении.

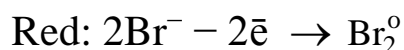
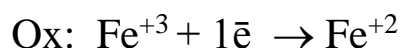
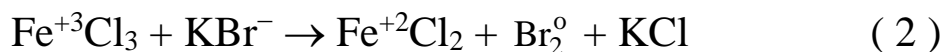
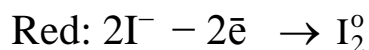
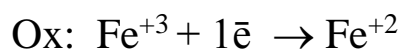
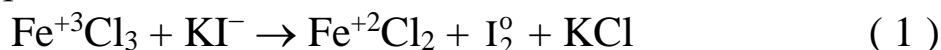
По величинам ОВ-потенциалов можно судить о возможности протекания ОВР и ее направлении. ОВР возможна лишь тогда, когда потенциал окислителя больше потенциала восстановителя:

$$\varphi_{\text{Ox}} > \varphi_{\text{Red}}$$

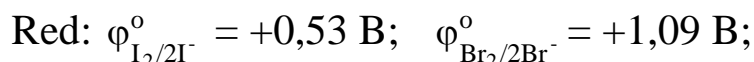
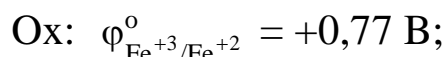
Разность $E = \varphi_{\text{Ox}} - \varphi_{\text{Red}}$ называют электродвижущей силой ОВ-реакции. Если $E > 0$, то реакция протекает в прямом направлении (слева направо).

Пример 1.23. Определить, какое из двух веществ: KBr или KI может быть восстановителем для FeCl_3 .

Решение. а) Запишем уравнения реакций, определим окислитель и восстановитель и составим электронные уравнения полуреакций окисления и восстановления:



б) Из таблицы стандартных ОВ-потенциалов, выписываем значения потенциалов окислителя и восстановителя:



в) В реакции (1) потенциал окислителя больше потенциала восстановителя, а их разность

$$E = \varphi_{\text{Ox}}^0 - \varphi_{\text{Red}}^0 = 0,77 - 0,53 = 0,24 \text{ В} > 0$$

Значит, KI может восстановить FeCl_3 .

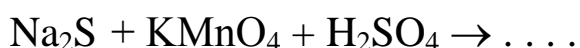
В реакции (2) потенциал окислителя меньше потенциала восстановителя

$$\varphi_{\text{Ox}}^0 = 0,77 \text{ В} < \varphi_{\text{Red}}^0 = 1,09 \text{ В}$$

Следовательно, KBr не может быть восстановителем для FeCl₃. Реакция (2) может протекать самопроизвольно в обратном направлении, т.е. Br₂ будет окислителем для FeCl₂.

В нахождении коэффициентов уравнений окислительно-восстановительных реакций можно исходить не из степеней окисления – величин достаточно условных, а из зарядов тех реальных ионов, которые существуют в растворе. С этой целью используют метод полуреакций, основанный на составлении ионных уравнений процессов окисления восстановителя и восстановления окислителя с последующим составлением общего ионно-молекулярного уравнения. Этот метод дает возможность не только подбирать коэффициенты, но и определять продукты ОВР.

Пример 1.24. Составить уравнение реакции



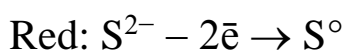
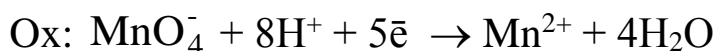
Решение. а) Сильные электролиты в растворах существуют в виде ионов. В нашем случае это катионы Na⁺, K⁺, H⁺ и анионы S²⁻, MnO₄⁻, SO₄²⁻. Им соответствуют следующие ОВ-системы и стандартные потенциалы φ°(В):

K ⁺ /K ⁰	Na ⁺ /Na ⁰	S ⁰ /S ²⁻	2H ⁺ /H ₂ ⁰	SO ₄ ²⁻ /...	MnO ₄ ⁻ /Mn ²⁺
-2,93	-2,71	-0,48	0	+0,17÷ 0,36	+1,51

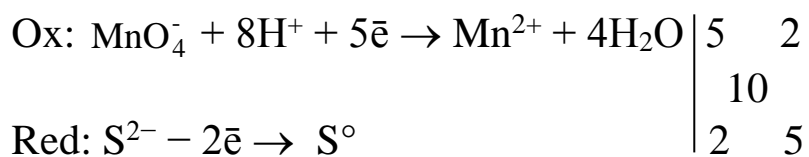
б) *Выбор окислителя.* Потенциальными окислителями в данной системе могут быть все катионы и анионы, за исключением S²⁻, находящимся в низшей степени окисления. В роли окислителя выступает частица с наибольшим ОВ-потенциалом. В данном случае это ион MnO₄⁻, окисленная форма системы MnO₄⁻/Mn²⁺.

в) *Выбор восстановителя.* Восстановителем является частица с наименьшим ОВ-потенциалом. Для данной системы это сульфид-ион S²⁻.

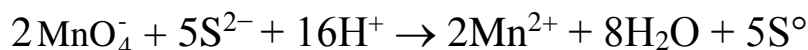
г) Выписываем уравнения полуреакций окисления и восстановления из таблицы ОВ-потенциалов.



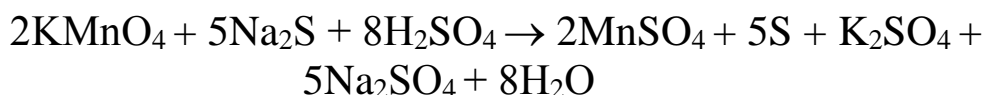
д) Составляем электронный баланс:



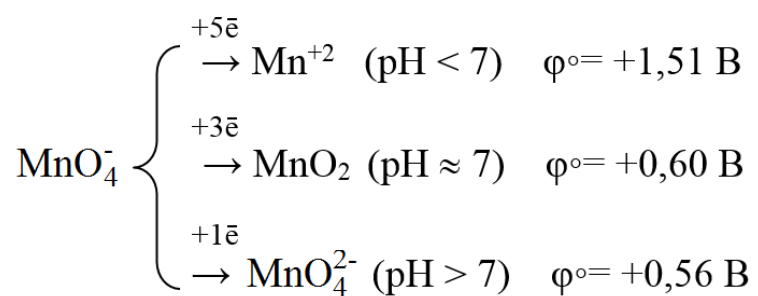
Суммарное уравнение ОВР в ионно-молекулярном виде получаем суммированием уравнений полуреакций с учетом дополнительных множителей:



д) Составляем уравнение реакции в молекулярном виде. Каждый ион должен быть связан в молекуле с ионом противоположного знака. В обе части уравнения согласно условию необходимо добавить 2K^+ , 10Na^+ , 8SO_4^{2-} . Полное уравнение имеет вид:



Активность окислителей и восстановителей зависит от среды, в которой протекает реакция. Например, окислительные свойства перманганат-иона MnO_4^- в разных средах количественно оцениваются величиной ОВ-потенциала:



Как видно из данной схемы, наибольшая окислительная активность иона MnO_4^- проявляется в кислой среде.

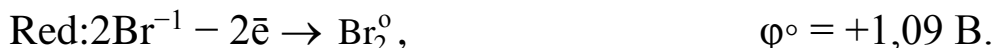
Пример 1.17. Определите, в какой среде (нейтральной или кислой) можно восстановить KMnO_4 бромидом калия KBr .

Решение. Из таблицы стандартных ОВ-потенциалов, выписываем ОВ-пары для реакций взаимодействия KMnO_4 с KBr в кислой и нейтральной средах.

Кислая среда:



Нейтральная среда:



В нейтральной среде реакция не протекает, т.к. потенциал возможного окислителя меньше потенциала восстановителя.

Составляем уравнение реакции в кислой среде и подбираем коэффициенты:



1.6. Уравнения реакций горения

Процесс горения горючего вещества в воздухе представляет собой окислительную реакцию, которую можно описать стехиометрическим уравнением в виде



где А, В, С и D – химические символы реагирующих веществ; a , b , c и d – стехиометрические коэффициенты.

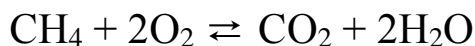
Протекание реакции (1.13) в двух противоположных направлениях называется *химической обратимостью*. Знак « \rightleftharpoons » показывает, что по прямой реакции из исходных веществ А и В образуются продукты С и D, а по обратной реакции идет образование исходных веществ А и В из веществ С и D.

Следует отметить, что в гомогенных системах реакции практически никогда не идут до конца и «заканчиваются» установлением химического равновесия (п. 2.2).

Учитывая, что тепловые эффекты процессов горения обычно рассчитывают на 1 моль, 1 кг или 1 м³ горючего вещества, в уравнениях химических реакций коэффициент перед горючим веществом делают равным единице. Поэтому в некоторых уравнениях реакций горения перед кислородом или другим веществом могут быть дробные коэффициенты.

Пример 1.25. Записать уравнение сгорания метана в кислороде воздуха. Определить массу кислорода, необходимого для сжигания 1 кмоль метана. Рассчитать, сколько кмоль кислорода потребуется для сжигания 1 кг метана.

Решение. Запишем реакцию полного сгорания метана в виде:



где стехиометрические коэффициенты в соответствии с уравнением (1.13) равны: $a = 1$; $b = 2$; $c = 1$; $d = 2$.

Продуктами реакции горения являются углекислый газ CO_2 и пары воды H_2O .

Согласно уравнению реакции горения на 1 кмоль CH_4 требуется 2 кмоль O_2 , при этом образуется 1 кмоль CO_2 и 2 кмоль H_2O . Молярная масса O_2 составляет 31,998 кг/кмоль, следовательно, масса 2 кмоль составит 63,996 кг (приложение 1).

Для сгорания 1 кмоль метана требуется 63,996 кг кислорода.

Масса 1 кмоль CH_4 составляет 16,043 кг, на сжигание которого требуется 2 кмоль O_2 . Составим пропорцию в виде:

для сжигания 16,043 кг $\text{CH}_4 \rightarrow$ требуется 2 кмоль O_2

для сжигания 1 кг $\text{CH}_4 \rightarrow$ требуется x кмоль O_2 .

Найдем, сколько кмоль кислорода требуется для сжигания 1 кг метана:

$$x = \frac{1 \cdot 2}{16,043} = 0,125 \text{ кмоль}$$

1.7. Закон Гесса

Многие процессы идут с поглощением или выделением теплоты. К самой реагирующей системе также может подводиться теплота или отводиться от нее. В соответствии с первым законом термодинамики, подведенная к изолированной системе теплота Q расходуется на изменение ее внутренней энергии ΔU и на совершение системой работы L против внешних сил:

$$Q = \Delta U + L \quad (1.14)$$

Внутренняя энергия U тела связана с другой термодинамической функцией – энтальпией H :

$$H = U + P \cdot V \quad (1.15)$$

В процессах, идущих при постоянных давлении и температуре, тепловой эффект Q_P реакции равен изменению энтальпии ΔH , взятому с противоположным знаком:

$$Q_P = -\Delta H \quad (1.16)$$

Тогда с учетом выражения (1.16) уравнение (1.13) может быть записано как термохимическое уравнение:



Согласно закону Г.И. Гесса тепловой эффект химической реакции не зависит от промежуточных стадий процесса: *«Тепловой эффект реакции $\Delta H_{\text{реакц}}$ определяется только начальным и конечным состояниями системы и не зависит от пути перехода системы из одного состояния в другое».*

Из закона Гесса следуют два вывода:

1. Тепловой эффект химической реакции $\Delta H_{\text{реакц}}$ равен разности между суммой энтальпий образования продуктов реакции и суммой энтальпий образования исходных веществ:

$$\Delta H_{\text{реакц}} = \sum_i (n_i \cdot \Delta H_i) - \sum_j (n_j \cdot \Delta H_j). \quad (1.18)$$

где ΔH_i , ΔH_j – соответственно энтальпия образования i -го конечного продукта горения и j -го исходного вещества; n_i , n_j – число моль i -го продукта реакции и j -го исходного вещества в уравнении реакции горения.

2. Тепловой эффект реакции горения равен разности между суммой теплоты сгорания $\Delta H_{\text{сг.}i}$ исходных веществ и суммой теплоты сгорания $\Delta H_{\text{сг.}j}$ продуктов реакции:

$$\Delta H_{\text{реакц}} = \sum_j (n_j \cdot \Delta H_{\text{сг.}j}) - \sum_i (n_i \cdot \Delta H_{\text{сг.}i}) \quad (1.19)$$

Реакции, протекающие с выделением теплоты, называются *экзотермическими*, для таких реакций $\Delta H_{\text{реакц}} < 0$, $Q_P > 0$.

Реакции, сопровождающиеся поглощением теплоты, называются *эндотермическими*, для таких реакций $\Delta H_{\text{реакц}} > 0$, $Q_P < 0$.

Тепловой эффект реакции горения, рассчитанный по закону Гесса, равен низшей теплоте сгорания индивидуальных горючих химических соединений и их смесей.

Для удобства расчетов горючие вещества разделяют на три группы:

– *индивидуальные химические вещества*, состав которых может быть выражен химической формулой (например, CH_4 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, CO , H_2 , C_6H_6);

– *вещества сложного состава*, который не может быть выражен определенной химической формулой, известно лишь процентное содержание различных элементов и примесей (например, каменный уголь, торф, древесина, дизельное топливо, нефть, сложные полимеры);

– *смеси газов*, в которых известна объемная доля каждого компонента (например, болотный газ, природный газ, коксовый газ, рудничный газ).

Расчетные формулы для определения низшей теплоты образования горючих веществ разного типа приведены в таблице 1.4.

Таблица 1.4

Тип горючего вещества	Расчетные формулы	Размерность
Индивидуальные вещества	$Q_H = \sum_i (n_i \cdot \Delta H_i) - \sum_j (n_j \cdot \Delta H_j) \quad (1.20)$	кДж/моль
Вещества сложного состава (формула Менделеева)	$Q_H = 339,4C + 1257H - 108,9(O - S) - 25,14(9H + W) \quad (1.21)$	кДж/кг
Смесь газов	$Q_H = \frac{\sum Q_{Hi} \varphi_{Gi}}{100} \quad (1.22)$	кДж/моль кДж/м ³

где ΔH_i , ΔH_j – соответственно теплота образования i -го конечного продукта горения и j -го исходного вещества; n_i , n_j – число моль i -го продукта реакции и j -го исходного вещества в уравнении реакции горения; C , H , S , W – содержание углерода, водорода, серы и влаги в составе вещества, масс.%; O – сумма массовых долей кислорода и азота, масс. %; Q_{Hi} – низшая теплота сгорания i -го горючего компонента газовой смеси,

кДж/моль; φ_{Gi} – содержание i -го горючего компонента в газовой смеси, об. %.

Пример 1.26. Определить низшую теплоту сгорания 1 кг уксусной кислоты, если теплота ее образования 485,6 кДж/моль.

Решение. Уравнение химической реакции горения уксусной кислоты в кислороде



По уравнению (1.20) низшая теплота сгорания уксусной кислоты

$$\begin{aligned} Q_{\text{H}} &= 2 \cdot 393,5 + 2 \cdot 241,8 - 1 \cdot 485,6 = 785,0 \text{ кДж/моль} = \\ &= 785 \cdot 10^3 \cdot \text{кДж/кмоль} \end{aligned}$$

Для расчета количества тепла, выделяющегося при сгорании 1 кг горючего, необходимо полученную величину разделить на его молярную массу. Для уксусной кислоты $M = 64$ кг/кмоль.

$$Q_{\text{H}} = \frac{785 \cdot 10^3}{64} = 12265,6 \text{ кДж/кг.}$$

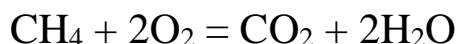
Пример 1.27. Рассчитать низшую теплоту сгорания органической массы состава: С – 62%, Н – 8%, О – 28%, S – 2%.

Решение. По формуле Д.И. Менделеева (1.21)

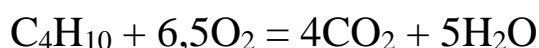
$$Q_{\text{H}} = 339,4 \cdot 62 + 1257 \cdot 8 - 108,9(28 - 2) - 25,14 \cdot 9 \cdot 8 = 26457 \text{ кДж/кг.}$$

Пример 1.28. Определить низшую теплоту сгорания газовой смеси, состоящей из CH_4 – 40%, C_4H_{10} – 20%, O_2 – 15%, H_2S – 5%, NH_3 – 10%, CO_2 – 10%.

Решение. По уравнению (1.20) найдем теплоту сгорания каждого горючего компонента смеси.

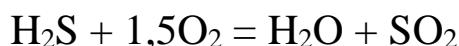


$$\begin{aligned} Q_{\text{H}}(\text{CH}_4) &= 1 \cdot 393,5 + 2 \cdot 241,8 - 74,9 = 802,2 \text{ кДж/моль} = \\ &= 802,2 \cdot 10^3 \text{ кДж/кмоль} \end{aligned}$$



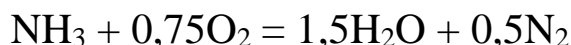
$$Q_H(C_4H_{10}) = 4 \cdot 393,5 + 5 \cdot 241,8 - 132,5 = 2650,5 \text{ кДж/моль} =$$

$$= 2650,5 \cdot 10^3 \text{ кДж/кмоль}$$



$$Q_H(H_2S) = 241,8 + 296,9 - 21,0 = 517,7 \text{ кДж/моль} =$$

$$= 517,7 \cdot 10^3 \text{ кДж/кмоль}$$



$$Q_H(NH_3) = 1,5 \cdot 241,8 - 46,2 = 316,5 \text{ кДж/моль} =$$

$$= 316,5 \cdot 10^3 \text{ кДж/кмоль}$$

Теплота сгорания газовой смеси по уравнению (1.12)

$$Q_H = \frac{802,2 \cdot 40 + 2650,5 \cdot 20 + 517,7 \cdot 5 + 316,5 \cdot 10}{100} \cdot 10^3 =$$

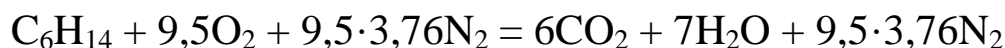
$$= 893,0 \cdot 10^3 \text{ кДж/кмоль}$$

Для определения теплоты сгорания 1 м³ газовой смеси необходимо полученное значение разделить на молярный объем, который для любого газа при стандартных условиях равен 22,4 м³/кмоль.

$$Q_H = \frac{893,0 \cdot 10^3}{22,4} = 39866,1 \text{ кДж/м}^3.$$

Пример 1.29. Рассчитать низшую теплоту сгорания 1 м³ стехиометрической гексано-воздушной смеси.

Решение. По уравнению реакции горения определим стехиометрический состав горючей смеси



Число моль вступивших в реакцию компонентов (1 + 9,5 + 9,5 · 3,76) принимаем за 100%, количество горючего (1 моль) будет соответствовать его доле в стехиометрической смеси

$$\varphi_G = \frac{1 \cdot 100}{1 + 9,5 + 9,5 \cdot 3,76} = 2,2\%$$

Теплоту сгорания 1 моль гексана определим по формуле (1.20):

$$Q_H = 6 \cdot 393,5 + 7 \cdot 241,8 - 167,2 = 3886,4 \text{ кДж/моль} =$$

$$= 3886,4 \cdot 10^3 \text{ кДж/кмоль}$$

С учетом того, что объем 1 кмоль газа при стандартных условиях равен 22,4 м³/кмоль, теплота сгорания 1 м³ гексана

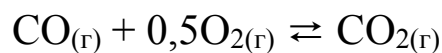
$$Q_H = \frac{3886,4 \cdot 10^3}{22,4} = 173,5 \cdot 10^3 \text{ кДж/м}^3.$$

Теплоту сгорания 1 м³ стехиометрической гексано-воздушной смеси определим по формуле (1.22)

$$Q_H = \frac{173,5 \cdot 10^3 \cdot 2,2}{100} = 3817 \text{ кДж/м}^3.$$

Пример 1.30. Определить теплоту сгорания 1 моль газа СО при постоянном давлении 0,1013 МПа и температуре 25°С, если известно, что тепловой эффект реакции сгорания СО при постоянном объеме и той же температуре равен $Q_{V,CO} = 281,9$ кДж/моль.

Решение. Запишем уравнения реакции сгорания СО:



При постоянном давлении теплота сгорания горючего вещества Q_P равна тепловому эффекту реакции $\Delta H_{\text{реакц}}$ горения.

При постоянном объеме теплота сгорания Q_V равна изменению внутренней энергии ΔU .

Для нахождения Q_P воспользуемся уравнением состояния для идеального газа в виде

$$P \cdot \Delta V = \Delta n \cdot RT,$$

где $R = 8,314$ Дж/(моль·К) – универсальная газовая постоянная; Δn – изменение числа моль газов при протекании реакции.

С учетом уравнения состояния, а также (1.14) и (1.15):

$$Q_P = Q_V - \Delta n \cdot RT$$

Изменение числа моль в реакции горения СО составляет:

$$\Delta n = n_{\text{CO}_2} - (n_{\text{CO}} + n_{\text{O}_2}) = 1 - (1 + 0,5) = -0,5 \text{ моль}$$

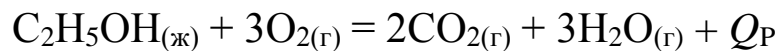
Тогда: $Q_P = 281,9 - (-0,5) \cdot 8,314 \cdot 298 \cdot 10^{-3} = 283,1$ кДж/моль

Теплота сгорания 1 моль CO при постоянном давлении составляет:

$$Q_{P(\text{CO})} = \frac{Q_P}{n_{\text{CO}}} = \frac{283,1}{1} = 283,1 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}.$$

Пример 1.31. Определить низшую теплоту сгорания 1 кг этилового спирта $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{ж})}$ при стандартных условиях.

Решение. Запишем уравнение термохимической реакции сгорания этилового спирта:



Энтальпия образования веществ, участвующих в реакции:

$$\Delta H_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{ж})}} = -234,8 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H_{\text{CO}_{2(\text{г})}} = -393,5 \text{ кДж/моль}; \quad \Delta H_{\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}} = -241,8 \text{ кДж/моль}.$$

В соответствии с (1.18):

$$\Delta H_{\text{реакц}} = 2 \cdot (-393,5) + 3 \cdot (-241,8) - 1 \cdot (-234,8) - 3 \cdot 0 = -1277,6 \text{ кДж}$$

Реакция горения 1 моль этилового спирта экзотермическая, идет с выделением 1277,6 кДж теплоты.

С учетом (1.16) теплота сгорания этилового спирта $Q_P = 1277,6$ кДж/моль.

Теплота сгорания 1 кг этилового спирта

$$Q_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = \frac{Q_P}{M_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}} = \frac{1277,6}{46 \cdot 10^{-3}} = 27774 \frac{\text{кДж}}{\text{кг}} = 27,8 \frac{\text{МДж}}{\text{кг}},$$

где $M_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$ – молярная масса этилового спирта, кг/кмоль.

Задание 2

Определить низшую теплоту сгорания вещества при стандартных условиях. Для индивидуальных веществ сравнить полученные результаты с табличными данными (приложение).

Данные для решения задачи взять из таблицы 1.5.

Считать, что продуктами сгорания являются $\text{CO}_{2(\text{г})}$, $\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$, $\text{N}_{2(\text{г})}$, $\text{SO}_{2(\text{г})}$.

Таблица 1.5

№	Горючее вещество	Состав
1	Метиловый спирт (ж)	CH_3OH
2	Анилин (ж)	$\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$
3	Смесь газов	$\text{CO} - 45\%$; $\text{N}_2 - 15\%$; $\text{C}_4\text{H}_{10} - 10\%$; $\text{O}_2 - 30\%$
4	Нитробензол (ж)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$
5	Сложное вещество	$\text{C} - 65\%$; $\text{O} - 20\%$; $\text{H} - 5\%$; $\text{S} - 10\%$
6	Этилен (г)	C_2H_4
7	Смесь газов	$\text{CO} - 40\%$; $\text{N}_2 - 10\%$; $\text{C}_2\text{H}_4 - 25\%$; $\text{O}_2 - 25\%$
8	Сложное вещество	$\text{C} - 90\%$; $\text{H} - 3\%$; $\text{N} - 5\%$; $\text{O} - 2\%$
9	Смесь газов	$\text{CH}_4 - 15\%$; $\text{C}_2\text{H}_6 - 70\%$; $\text{O}_2 - 10\%$; $\text{H}_2 - 5\%$
10	Сложное вещество	$\text{C} - 55\%$; $\text{O} - 10\%$; $\text{N} - 15\%$; $\text{H} - 5\%$; $\text{S} - 15\%$
11	Толуол (г)	C_7H_8
12	Смесь газов	$\text{C}_4\text{H}_{10} - 45\%$; $\text{C}_4\text{H}_8 - 20\%$; $\text{CO}_2 - 35\%$
13	Бензол (г)	C_6H_6
14	Смесь газов	$\text{H}_2\text{S} - 35\%$; $\text{CO}_2 - 15\%$; $\text{H}_2 - 35\%$; $\text{O}_2 - 15\%$
15	Сложное вещество	$\text{C} - 82\%$; $\text{H} - 8\%$; $\text{S} - 10\%$
16	Толуол (ж)	C_7H_8
17	Ацетилен (г)	C_2H_2
18	Смесь газов	$\text{CH}_4 - 30\%$; $\text{O}_2 - 8\%$; $\text{N}_2 - 15\%$; $\text{H}_2 - 47\%$
19	Бензол (ж)	C_6H_6
20	Сложное вещество	$\text{C} - 65\%$; $\text{H} - 8\%$; $\text{S} - 12\%$; $\text{O}_2 - 8\%$; $\text{N}_2 - 7\%$
21	Уксусная кислота (ж)	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$
22	Пентан (г)	C_5H_{12}
23	Муравьиная кислота	CH_2O_2
24	Бутиловый спирт	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$
25	Ацетальдегид (ж)	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$

2. ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССОВ ГОРЕНИЯ

2.1. Классификация химических реакций

Химическими процессами (реакциями) называются процессы, в результате которых образуются новые вещества, отличающиеся по своим физическим и химическим свойствам от исходных веществ. Протекание химической реакции может быть описано стехиометрическим уравнением типа (1.3).

Необратимые химические реакции в зависимости от количества атомов и молекул исходного вещества классифицируются на:

– *мономолекулярные реакции* (реакции первого порядка), в которых реагирует один род молекул, давая при этом одну или несколько новых молекул, например



– *бимолекулярные реакции* (реакции второго порядка), в которых реагируют две однородные или различные молекулы, давая одну или несколько новых молекул, например



– *тримолекулярные реакции* (реакции третьего порядка), в которых реагируют три однородные или различные молекулы, давая одну или несколько новых молекул, например



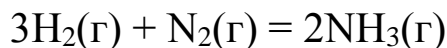
Реакцию, протекающую в одно действие, называют *простой* (элементарной). Например, реакция сгорания водорода:



Реакцию, протекающую в две и более стадий, называют *сложной*. Например, сгорание углерода обычно происходит в две стадии:

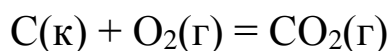


Гомогенные реакции протекают в однофазной системе:



Такие реакции идут во всем объеме системы, например, реакции в газовых смесях или растворах.

Реакции, протекающие в системах, состоящих из двух или большего числа фаз, называются *гетерогенными*:



Гетерогенные реакции идут на границе раздела фаз, где частицы реагирующих веществ могут соприкасаться друг с другом.

2.2. Закон действующих масс

Закон действующих масс устанавливает количественную связь между скоростью реакции и изменением количеств веществ: скорость прямой одностадийной химической реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам перед этими веществами в уравнении реакции.

Для одностадийной реакции $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ по закону действующих масс

$$\vec{v} = \bar{k}C_A^a C_B^b \quad (2.6)$$

$$\vec{v} = \bar{k}C_C^c C_D^d \quad (2.7)$$

Уравнение такого вида называется *кинетическим уравнением*.

Здесь \vec{v} и \vec{v} – скорости прямой и обратной реакции соответственно;

C_A, C_B, C_C, C_D – концентрации соответствующих химических веществ в реакции;

a, b, c, d – стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции;

\bar{k} и \bar{k} – коэффициенты пропорциональности, зависящие от температуры и химической природы реагирующих веществ, называются константами скорости прямой и обратной реакций соответственно.

Для условий химического равновесия:

$$\vec{v} = \vec{v}$$

$$\bar{k}C_A^a C_B^b = \bar{k}C_C^c C_D^d$$

$$K_C = \frac{\bar{k}}{\bar{k}} = \frac{C_C^c \cdot C_D^d}{C_A^a \cdot C_B^b} \quad (2.8)$$

где K_C – константа равновесия, выраженная через концентрации.

Уравнения (2.6)–(2.8) представляют собой математическое выражение закона действующих масс.

При постоянной температуре парциальные давления газов в смеси пропорциональны их концентрациям, поэтому константу равновесия можно выразить через парциальные давления газообразных веществ:

$$K_P = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} \quad (2.9)$$

где P_A , P_B , P_C , P_D – парциальные давления соответствующих газов в смеси.

Из уравнения состояния для каждого i -го компонента газовой смеси:

$$P_i = \frac{n_i}{V} RT = C_i RT, \quad (2.10)$$

где C_i – молярная концентрация i -го компонента газовой смеси, моль/м³; P_i – парциальное давление i -го компонента смеси, Па; V – общий объем газовой смеси, м³; n_i – число моль рассматриваемого i -го компонента в общем объеме газовой смеси V ; R – универсальная газовая постоянная, для идеальных газов $R = 8314$ Дж/(кмоль·К).

Связь между константами равновесия можно записать в виде

$$K_C = K_P (RT)^{\Delta n} \quad (2.11)$$

где $\Delta n = (c + d) - (a + b)$ – изменение числа моль газов в реакции.

2.3. Зависимость скорости реакции от температуры

Константы скорости и, соответственно, скорости всех элементарных и большинства сложных, многостадийных реакций быстро увеличиваются с ростом температуры. Точный вид температурной зависимости дает уравнение Аррениуса:

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (2.12)$$

где k – константа скорости химической реакции;

A – предэкспоненциальный множитель, который зависит от частоты столкновений молекул при данной температуре ($\approx 10^{12} \div 10^{14} \text{ с}^{-1}$);

e – основание натурального логарифма ($e = 2,718$);

$R = 8,31 \text{ Дж/моль К}$ – универсальная газовая постоянная;

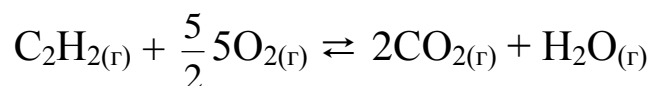
T – температура, К;

E_a – энергия активации.

Физический смысл уравнения Аррениуса состоит в следующем. Химическое взаимодействие протекает не при всяком столкновении реагирующих частиц, а лишь при столкновении тех из них, которые обладают некоторой избыточной энергией E_a по сравнению со средней энергией молекул RT при данной температуре, необходимой для перестройки химических связей. Такие частицы называются активными, а группировка активных частиц, находящихся в процессе перестройки химических связей, – активированным комплексом. Существуют реакции, для которых $E_a \sim 0$. Такие реакции идут очень быстро и называются цепными реакциями. К таким реакциям относят реакции горения и взрыва.

Пример 2.1. В закрытом сосуде вместимостью $0,172 \text{ м}^3$ находится 8 моль ацетилена (C_2H_2) и 3 моль кислорода. После прекращения горения общее давление в системе составило $0,15 \text{ МПа}$. Вычислить парциальные давления газов в образовавшейся смеси.

Решение. Запишем уравнение реакции горения ацетилена с указанием фазового состояния каждого вещества в виде:



Считаем, что до начала реакции в системе находились только 8 моль ацетилена и 3 моль кислорода.

Составим пропорцию:

$$\frac{5}{2} \text{ моль } \text{O}_2 - 1 \text{ моль } \text{C}_2\text{O}_2$$

$$3 \text{ моль } \text{O}_2 - x \text{ моль } \text{C}_2\text{O}_2$$

Следовательно, если в реакции израсходуется 3 моль O_2 , количество сгоревшего ацетилена составит:

$$n_{\text{C}_2\text{H}_2} = \frac{3 \cdot 2}{5} = 1,2 \text{ моль}$$

После окончания реакции в газовой смеси ацетилен останется в количестве

$$n_{\text{C}_2\text{H}_2} = 8 - 1,2 = 6,8 \text{ моль.}$$

Аналогично рассуждая найдем, что после протекания реакции в газовой смеси будут присутствовать

$$\text{диоксид углерода в количестве } n_{\text{CO}_2} = 3 \cdot \frac{4}{5} = 2,4 \text{ моль}$$

$$\text{водяной пар в количестве } n_{\text{H}_2\text{O}} = 3 \cdot \frac{2}{5} = 1,2 \text{ моль.}$$

Количественный состав газовой смеси:

$$\sum n = 6,8 + 2,4 + 1,2 = 10,4 \text{ моль.}$$

Концентрация i -го вещества C_i :

$$C_i = \frac{n_i}{V},$$

где n_i – количество i -го вещества, моль; V – объем газовой смеси, м³.

$$C_{\text{C}_2\text{H}_2} = \frac{6,8}{0,172} = 39,5 \text{ моль/м}^3; \quad C_{\text{CO}_2} = \frac{2,4}{0,172} = 13,9 \text{ моль/м}^3$$

$$C_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1,2}{0,172} = 6,98 \text{ моль/м}^3$$

По закону Дальтона парциальные давления газов в смеси

$$P_i = P \frac{n_i}{\sum n}:$$

Парциальные давления компонентов газовой смеси после прекращения процесса горения:

$$P_{\text{C}_2\text{H}_2} = 0,15 \cdot 10^6 \frac{6,8}{10,4} = 98000 \text{ Па}; \quad P_{\text{CO}_2} = 0,15 \cdot 10^6 \frac{2,4}{10,4} = 34600 \text{ Па}$$

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = 0,15 \cdot 10^6 \frac{1,2}{10,4} = 17300 \text{ Па}$$

Задание 3

В результате реакции горения $n_{\text{г}}$ моль углеводородного соединения в сосуде объемом $V = 0,4 \text{ м}^3$ образуются газообразные продукты сгорания с общим давлением $P = 0,12 \text{ МПа}$.

Запишите уравнение химической реакции; рассчитайте молярные концентрации компонентов C_i смеси после прекращения горения и парциальные давления газов в образовавшейся смеси.

Данные для решения задачи взять из таблицы 2.1.*

Таблица 2.1

№	Исходное горючее вещество в газовой фазе	Химическая формула	Количество горючего $n_{\text{г}}$, моль	Количество кислорода n_{O_2} , моль
1	Ацетилен	C_2H_2	3	4
2	1,3-Бутадиен	C_4H_6	6	4
3	<i>n</i> -Бутан	C_4H_{10}	3	5
4	1-Бутен	C_4H_8	4	4
5	Гептан	C_7H_{16}	5	4
6	Декан	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	7	5
7	Дивиниловый эфир	$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}$	4	5
8	Изобутан	C_4H_{10}	8	4
9	Изобутилен	C_4H_8	9	8
10	Метан	CH_4	12	8
11	<i>n</i> -Метилацетилен	C_3H_4	10	8
12	Оксид этилена	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$	9	8
13	Пентан	C_5H_{12}	5	5
14	Пропан	C_3H_8	7	5
15	Пропилен	C_3H_6	10	8
16	Сероводород	H_2S	3	3
17	Ацетон	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	4	3
18	Формальдегид	CH_2O	5	4
19	Этан	C_2H_6	7	4
20	Этилен	C_2H_4	4	5
21	Уксусная кислота	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	8	5
22	Метилциклопентан	C_6H_{12}	9	8
23	2-Метилпентан	C_6H_{14}	12	8
24	<i>n</i> -Октан	C_8H_{18}	10	8
25	Циклопентан	C_5H_{10}	9	8

*Считать, что продуктами сгорания являются $\text{CO}_2(\text{г})$, $\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$, $\text{SO}_2(\text{г})$.

2.4. Материальный баланс процессов горения

Существуют несколько типов заданий на составление материального баланса процессов горения.

Рассмотрим методику расчета количества воздуха, необходимого для полного сгорания указанного вещества массой m_{Γ} , кг (объемом V_{Γ} , м³) на открытом пространстве и в закрытом помещении при коэффициенте избытка воздуха, равном $\alpha_{\text{в}}$.

Как правило, в таких задачах требуется определить, хватит ли воздуха в помещении, свободный объем которого $V_{\text{св}}$, для полного сгорания данного количества горючего вещества.

При расчетах необходимого количества воздуха для горения в закрытых помещениях считают, что помещение герметично, а самозатухание пожара наступает при снижении концентрации кислорода до 14 %.

2.4.1. Расчет количества воздуха, необходимого для горения веществ

Методика расчетов. При определении количества воздуха, необходимого для горения веществ, обычно считают, что протекают только процессы полного горения. Расчет расхода воздуха на горение проводится на основании:

- числа моль n_{O_2} кислорода в реакции полного горения горючего вещества, являющегося индивидуальным химическим соединением;
- числа моль $n_{i\text{O}_2}$ кислорода, а также объемных долей горючих компонентов газовой смеси в реакциях их полного горения;
- массовых долей атомов химических элементов (С, Н, О, S) в составе сложного горючего вещества с неизвестной химической формулой.

Как правило, окислителем в процессах горения на пожарах является кислород воздуха, поэтому для решения некоторых практических задач противопожарной защиты необходимо знать количество воздуха, требуемое для полного сгорания единицы количества различных веществ или материалов.

Значения этой величины нужны, например, для того, чтобы определить, какое количество того или иного вещества может

выгореть до самопроизвольного потухания в замкнутом помещении, содержащем заданный объем воздуха.

Объем воздуха, необходимый для полного сгорания единицы массы или единицы объема горючего вещества, называется *теоретически необходимым объемом* V_B^o *воздуха, расходуемым на горение*. Для твердых горючих веществ эта величина измеряется в м³/кг, для газовых смесей или паров горючих жидкостей – в м³/м³.

В расчетах так же используется такой параметр, как *теоретически необходимое количество воздуха* V_B^o , *расходуемого на горение 1 кмоль горючего вещества*. Единица измерения: кмоль/кмоль.

Для газообразных веществ величина V_B^o не зависит от температуры окружающей среды и атмосферного давления. Поэтому, для процесса горения газообразных веществ в заданных условиях, отличных от нормальных, теоретически необходимое количество воздуха $V_B'^o = V_B^o$.

При горении твердых и жидких горючих веществ эти условия необходимо учитывать, так как входящий в расчетную формулу молярный объем равен 22,4 м³/кмоль только для нормальных условий.

Для этого производится перерасчет теоретически необходимого объема $V_B'^o$ воздуха, расходуемого на горение в заданных условиях, по уравнению Менделеева-Клапейрона:

$$\frac{P_o \cdot V_B^o}{T_o} = \frac{P_{\text{атм}} \cdot V_B'^o}{T_{\text{атм}}} \quad (2.13)$$

где $P_o = 101325$ Па; $T_o = 273,15$ К.

Объем $V_B'^o$ в заданных условиях

$$V_B'^o = \frac{P_o \cdot V_B^o \cdot T_{\text{атм}}}{T_o \cdot P_{\text{атм}}} \quad (2.14)$$

Объем воздуха, расходуемого на горение, зависит от ряда факторов.

Химический состав горючего вещества. Если в состав горючего вещества входит кислород, то в процессе горения он сам является окислителем для этого же вещества, снижая тем самым расход воздуха на горение. Следовательно, расход воздуха

на горение кислородсодержащих веществ (чаще всего речь идет об органических веществах) ниже по сравнению с горением бескислородных горючих веществ и материалов. Чем больше массовая доля кислорода в составе горючего, тем ниже расход воздуха на его горение. Пожарная опасность кислородсодержащих веществ и материалов состоит в том, что в ряде случаев некоторые из них (классический пример – торф) способны к самостоятельному горению в условиях недостатка или вообще отсутствия кислорода воздуха, так как в данном случае окислитель содержится в составе горючего.

Температура воздуха и атмосферное давление. Объем любого газа изменяется пропорционально изменению температуры и обратно пропорционально – изменению давления. Различают нормальные и стандартные условия:

нормальные условия – давление 101325 Па или 760 мм рт. ст., температура 273 К или 0°C;

стандартные условия – давление 101325 Па или 760 мм рт. ст., температура 298 К или 25°C.

Режим горения. В реальных условиях количество воздуха, поступающего в зону горения по законам конвекции и турбулентной диффузии, может сильно отличаться в ту или иную сторону от теоретически рассчитанного показателя. При нехватке воздуха преобладающими становятся процессы неполного горения, а расход воздуха на горение снижается. При избыточном поступлении воздуха в зону горения некоторая его часть, называемая *избытком воздуха*, остается неизрасходованной и перемешивается с продуктами горения. В этом случае расход воздуха выше теоретически необходимого.

Для практических расчетов принимают, что по объему воздух состоит из 79% азота и 21% кислорода. Таким образом, объемное соотношение азота и кислорода в воздухе составит:

$$\frac{\varphi_{N_2}}{\varphi_{O_2}} = \frac{79}{21} = 3,76 \quad (2.15)$$

где $\varphi_{N_2}, \varphi_{O_2}$ – соответственно объемное (% об.) содержание азота и кислорода в окислительной среде.

Следовательно, на 1 м³ (кмоль) кислорода в воздухе приходится 3,76 м³ (кмоль) азота.

Массовое содержание азота и кислорода в воздухе составляет 76,7% и 23,3% соответственно. Массовое соотношение азота и кислорода в воздухе:

$$\frac{\varphi_{N_2} \cdot M_{N_2}}{\varphi_{O_2} \cdot M_{O_2}} = \frac{79 \cdot 28}{21 \cdot 32} = 3,29 \quad (2.16)$$

где M_{N_2} , M_{O_2} – молярные массы азота и кислорода.

Теоретическое количество израсходованной окислительной среды определяется из уравнения материального баланса процесса горения. Если горение протекает за счет кислорода воздуха, уравнение материального баланса принимает вид:

$$n_{\Gamma} \cdot [\Gamma] + n_{O_2} \cdot [O_2] + n_{N_2} \cdot [N_2] \rightarrow \sum_1^i n_i \cdot [ПГ]_i + 3,76 \cdot n_{O_2} \cdot [N_2] + Q \quad (2.17)$$

где n_{Γ} – число моль горючего вещества;

$[\Gamma]$ – химическая формула горючего вещества;

n_{O_2} – число моль кислорода;

$n_{N_2} = 3,76 \cdot n_{O_2}$ – число моль азота;

$[ПГ]_i$ – химическая формула i -го вещества, образовавшегося в результате горения;

Q – тепловой эффект реакции горения.

Объем воздуха, расходуемого на горение:

$$V_B = V_{O_2} + V_{N_2} = V_{O_2} + 3,76 \cdot V_{O_2} = 4,76 \cdot V_{O_2} \quad (2.18)$$

Количество расходуемого воздуха:

$$n_B = n_{O_2} + n_{N_2} = n_{O_2} + 3,76 \cdot n_{O_2} = 4,76 \cdot n_{O_2} \quad (2.19)$$

Рассмотрим процессы горения каждого из перечисленных типов горючих веществ.

2.4.2. Горение индивидуальных химических соединений

Для газообразных индивидуальных химических соединений теоретический объем воздуха V_B^o , расходуемый на горение, рассчитывается по уравнению

$$V_B^o = 4,76 \cdot \frac{n_{O_2}}{n_{\Gamma}} \quad (2.20)$$

При сгорании заданного объема V_{Γ} газообразного вещества расходуемый объем воздуха (м^3)

$$V_B = V_B^{\circ} \cdot V_{\Gamma} \quad (2.21)$$

Если индивидуальное химическое соединение является *твердым веществом или жидкостью*, V_B° рассчитывается по уравнению

$$V_B^{\circ} = 4,76 \cdot \frac{n_{\text{O}_2} \cdot V_M}{n_{\Gamma} \cdot M_{\Gamma}} \quad (2.22)$$

где M_{Γ} – молярная масса горючего вещества, кг/кмоль;

V_M – молярный объем, равный при нормальных условиях 22,4 $\text{м}^3/\text{кмоль}$.

Объем израсходованного воздуха V_B (м^3) при сгорании *определенной массы m_{Γ} индивидуального химического соединения*:

$$V_B = V_B^{\circ} \cdot m_{\Gamma} \quad (2.23)$$

2.4.3. Горение сложных химических соединений

В данном случае состав горючего выразить определенной химической формулой не представляется возможным. К этой группе относятся такие горючие материалы, как древесина, бумага, торф, нефть и продукты ее переработки, некоторые виды каучуков и пластмасс и др. Однако определить расход воздуха при горении таких материалов можно, если рассчитать объем воздуха, расходуемый на сгорание *каждого горючего элемента*, входящего в состав данного материала.

Состав горючих материалов определяется экспериментальным путем по известным лабораторным методикам и выражается, как правило, массовыми долями входящих в их состав отдельных химических элементов. В состав наиболее распространенных горючих материалов могут входить такие элементы, как С, Н, О, S, N. Кроме того, необходимо учитывать наличие влаги (W), золы или негорючего неорганического остатка (A). Например, состав вещества: С = 50%; Н = 5%; S = 5%; О = 10%; N = 10%; W = 10%; A = 10% означает, что в 1 кг данного материала содержится

$$m_{\text{C}} = \frac{1000 \cdot 50\%}{100\%} = 500 \text{ г},$$

$$m_{\text{H}} = 50 \text{ г}, m_{\text{S}} = 50 \text{ г}, m_{\text{O}} = m_{\text{N}} = m_{\text{W}} = m_{\text{зола}} = 100 \text{ г}.$$

Для упрощения расчетов используют ряд приближений.

Во-первых, считают, что во всех случаях происходит полное сгорание горючего материала.

Во-вторых, входящий в состав горючего материала углерод сгорает до CO_2 , водород – до H_2O , сера – до SO_2 , азот выделяется в виде N_2 , кислород и влага – в виде H_2O .

Из вышеперечисленных химических элементов, входящих в состав горючих материалов, в обычных условиях способны к горению элементы С, Н, S, поэтому кислород воздуха при горении таких материалов расходуется на их окисление. При этом следует учесть, что кислород, входящий в состав горючего материала, при горении сам участвует в роли окислителя, снижая тем самым потребность в кислороде воздуха.

Таким образом, общий объем воздуха, необходимый для горения единицы массы горючего материала, будет складываться из объемов воздуха, необходимого для полного горения С, Н и S за вычетом объема воздуха, соответствующего количеству кислорода в составе горючего материала.

В соответствие с этим теоретически необходимый объем V_B^o воздуха при сгорании единицы массы данного материала рассчитывается по уравнению

$$V_B^o = \frac{V_{B(C)}^o \cdot [C] + V_{B(H)}^o \cdot [H] + V_{B(S)}^o \cdot [S] + V_{B(O)}^o \cdot [O]}{100}, \quad (2.24)$$

где $V_{B(C)}^o, V_{B(H)}^o, V_{B(S)}^o$ – объем воздуха, необходимый для полного сгорания единицы массы (1 кг) соответствующего элемента, $\text{м}^3/\text{кг}$;

[C], [H], [S], [O] – массовая доля соответствующего элемента в горючем материале, %;

$V_{B(O)}^o$ – объем воздуха, в котором содержится единица массы (1 кг) кислорода.

Величины $V_{B(C)}^o, V_{B(H)}^o, V_{B(S)}^o$ можно рассчитать по уравнению химической реакции полного сгорания каждого из этих элементов. Однако, для упрощения производимых вычислений эти значения можно использовать в готовом виде. После их подстановки в (2.31), получаем окончательный вариант расчета V_B^o :

$$V_B^o = 0,267 \cdot \left(\frac{[C]}{3} + [H] + \frac{[S] - [O]}{8} \right) \quad (2.25)$$

Объем израсходованного воздуха V_B (m^3) при сгорании *определенной массы m_Γ горючего материала сложного состава:*

$$V_B = V_B^o \cdot m_\Gamma. \quad (2.26)$$

2.4.4. Горение смеси газов

Если в исходной горючей смеси в качестве одного из компонентов присутствует кислород, расход воздуха на горение снижается на эквивалентное количество. Теоретический объем V_B^o воздуха, необходимый для полного сгорания смеси газов или паров, можно определить, как и для индивидуального газообразного вещества, по уравнению (2.20).

Для каждого горючего компонента смеси необходимо написать химическое уравнение реакции горения и вычислить теоретический объем V_B^o воздуха, расходуемый на горение, по уравнению

$$V_B^o = \frac{\sum_1^i \left(\frac{n_{iO_2}}{n_{i\Gamma}} \cdot \varphi_i \right) - \varphi_{O_2}}{21} \quad (2.27)$$

где n_{iO_2} – стехиометрический коэффициент перед кислородом в реакции горения i -го горючего компонента газовой смеси;

$n_{i\Gamma}$ – стехиометрический коэффициент перед i -м горючим компонентом газовой смеси;

φ_i – объемная доля i -го горючего компонента в газовой смеси, %;

φ_{O_2} – объемная доля кислорода в исходной газовой смеси, %.

Объем воздуха V_B (m^3), расходуемый на сгорание *определенного объема V_Γ газовой смеси:*

$$V_B = V_B^o \cdot V_\Gamma. \quad (2.28)$$

2.4.5. Избыток воздуха

Процесс горения является сложным и многогранным. Поэтому при определении расхода воздуха на полное или

неполное горение, а также на образование продуктов термоокислительного разложения горючего вещества получить абсолютно точный результат невозможно. При расчетах приближенно считают, что во всех случаях происходит только полное сгорание; отсутствует процесс образования продуктов термоокислительного разложения горючего, а кислород воздуха расходуется полностью.

В реальных условиях в закрытом помещении горение продолжается лишь до тех пор, пока содержание кислорода в смеси воздуха с продуктами горения не снизится до 14 – 16%. При пожаре в помещениях с открытыми проемами (подвал, чердак) горение прекращается при снижении концентрации кислорода до 11 – 12%.

Эти показатели в основном характеризуют горение твердых горючих материалов (ТГМ) и жидкостей, т.е. процессы диффузионного горения. При кинетическом горении, т.е. горении однородных смесей, реальные показатели наиболее приближены к теоретически рассчитанным.

Таким образом, для полного сгорания единицы количества (массы или объема) твердого или жидкого горючего в зоне горения требуется в несколько раз больше воздуха, чем это было рассчитано теоретически по уравнению реакции горения. Для характеристики степени обеспеченности зоны горения окислителем (воздухом) используют *коэффициент избытка воздуха* α_B , который показывает, во сколько раз объем $V_B^{пр}$ воздуха, поступающий в зону горения в реальных условиях, больше теоретически необходимого объема V_B^o воздуха:

$$\alpha_B = \frac{V_B^{пр}}{V_B^o} \quad (2.29)$$

В случае кинетического горения $V_B^{пр} \approx V_B^o$ (т.е. $\alpha_B \approx 1$), а данная смесь называется *стехиометрической*. В этом случае горючее вещество и окислитель участвуют в горении в количествах, пропорциональных их стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции горения.

При $V_B^{пр} < V_B^o$ (т.е. $\alpha_B < 1$) смесь называется богатой, в этом случае характерной чертой процесса горения является образование продуктов неполного сгорания, так как горючее вещество присутствует в избытке.

При $V_B^{pp} > V_B^o$ (т.е. $\alpha_B > 1$) горючая смесь называется бедной, в этом случае часть воздуха, не израсходованная на горение (так называемый избыток воздуха ΔV_B), смешивается с продуктами горения.

Избыток воздуха ΔV_B ($\text{м}^3/\text{м}^3$ или $\text{м}^3/\text{кг}$) вычисляется по уравнению

$$\Delta V_B = V_B^{pp} - V_B^o = V_B^o \cdot (\alpha_B - 1) \quad (2.30)$$

Если каким-либо способом удастся определить содержание кислорода в продуктах горения, то коэффициент избытка воздуха α_B :

$$\alpha_B = \frac{21}{21 - \varphi_{\text{O}_2}^{\text{п.г.}}} \quad (2.31)$$

где $\varphi_{\text{O}_2}^{\text{п.г.}}$ – объемная доля кислорода в продуктах горения, %.

При горении внутри герметичного помещения коэффициент избытка воздуха α_B будет иным, чем при горении на открытом пространстве.

Горение внутри помещения прекращается при снижении концентрации кислорода с 21% до 14%, тогда в соответствии с (2.31):

$$\alpha'_B = \frac{21}{21 - \varphi_{\text{O}_2}^{\text{п.г.}}} = \frac{21}{21 - 14} = 3$$

Фактический расход воздуха $V_B^{\text{фзат}}$ при горении в закрытом помещении до момента прекращения процесса горения:

$$V_B^{\text{фзат}} = V'_B \cdot \alpha'_B \quad (2.32)$$

Таким образом, фактический расход воздуха при горении в помещении будет в три раза больше величины теоретически рассчитанного V'_B .

Для оценки возможности или невозможности самопроизвольного прекращения горения в герметичном помещении необходимо произвести сравнение объема воздуха $V_B^{\text{фзат}}$, при котором процесс горения прекращается, со свободным объемом помещения $V_{\text{св}}$:

при $V_B^{\Phi_{\text{заг}}} \leq V_{\text{св}}$ воздуха в помещении хватит для полного выгорания горючего вещества, самопроизвольного прекращения процесса горения не произойдет;

при $V_B^{\Phi_{\text{заг}}} > V_{\text{св}}$ воздуха в помещении не хватит для полного выгорания горючего вещества, произойдет самопроизвольное прекращение процесса горения.

Существуют предельные значения коэффициента избытка воздуха α_{min} и α_{max} , соответствующие смесям воздуха с горючим предельного состава, способного к устойчивому горению. Минимальный коэффициент избытка воздуха соответствует верхнему концентрационному пределу распространения пламени (ВКПР) по горючей смеси, максимальный – нижнему концентрационному пределу распространения пламени (НКПР). Для парогазовоздушных смесей значения α_{min} и α_{max} могут быть вычислены по уравнению

$$\alpha_{\text{min(max)}} = \frac{100 - \varphi_{\text{в(н)}}}{V_B^0 \cdot \varphi_{\text{в(н)}}} \quad (2.33)$$

где $\varphi_{\text{в(н)}}$ – соответственно ВКПР и НКПР горючего в смеси с воздухом, %.

При расчете V_B^0 с учетом избытка воздуха обозначение данного параметра изменяется на $V_B^{\Delta V_B}$ ($\text{м}^3/\text{м}^3$ или $\text{м}^3/\text{кг}$) и вычисления проводятся по уравнению

$$V_B^{\Delta V_B} = V_B^0 + \Delta V_B = V_B^0 \cdot \alpha_B \quad (2.34)$$

При сгорании *заданного объема или массы* горючего вещества расходуемый объем $V_B^{\Delta V_B}$ (м^3) воздуха с учетом избытка воздуха:

$$V_B^{\Delta V_B} = V_B \cdot \alpha_B, \text{ м}^3 \quad (2.35)$$

Рассмотрим примеры решения типичных заданий на составление материального баланса процессов горения.

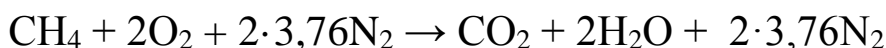
Исходные данные для расчетов: название горючего вещества, химическая формула (для смесей – состав смеси); масса горючего вещества $m_{\text{Г}}$, кг (для газов и газовых смесей –

объем V_{Γ} , м^3); температура окружающей среды $t_{\text{атм}}$, $^{\circ}\text{C}$; атмосферное давление $P_{\text{атм}}$, Па или мм рт. ст.; коэффициент избытка воздуха α_B ; свободный объем помещения $V_{\text{св}}$, м^3 .

Пример 2.2. Определить, хватит ли воздуха в помещении, свободный объем которого $V_{\text{св}}$, для полного сгорания данного количества горючего вещества.

Исходные данные: горючее вещество – метан; объем горючего вещества 50 м^3 ; температура окружающей среды $t_{\text{атм}} = 10^{\circ}\text{C}$; атмосферное давление $P_{\text{атм}} = 102 \text{ кПа}$; коэффициент избытка воздуха $\alpha_B = 1,2$; свободный объем помещения $V_{\text{св}} = 1000 \text{ м}^3$.

Решение. Горючее вещество относится к индивидуальным химическим соединениям, его состав выражается химической формулой CH_4 . При заданных условиях метан находится в газообразном состоянии. Реакция его полного горения в воздухе протекает по схеме:



где $n_{\text{O}_2} = 2$ моль; $n_{\Gamma} = 1$ моль.

Теоретически необходимый объем V_B° воздуха согласно (2.20):

$$V_B^{\circ} = 4,76 \cdot \frac{n_{\text{O}_2}}{n_{\Gamma}} = 4,76 \cdot \frac{2}{1} = 9,52 \text{ м}^3/\text{м}^3$$

Для газообразных веществ величина V_B° не зависит от условий протекания процесса горения:

$$V_B'^{\circ} = V_B^{\circ} = 9,52 \text{ м}^3/\text{м}^3.$$

Объем воздуха V_B' , расходуемого при сгорании 50 м^3 метана без учета избытка воздуха по (2.27):

$$V_B' = V_B'^{\circ} \cdot V_{\Gamma} = 9,52 \frac{\text{м}^3}{\text{м}^3} \cdot 50 \text{ м}^3 = 476 \text{ м}^3$$

Расчет объема воздуха $V_B^{\Delta V_B'}$, расходуемого при сгорании заданного объема метана на открытом пространстве с учетом избытка воздуха по уравнению (2.35):

$$V_B^{\Delta V_B'} = V_B' \cdot \alpha_B = 476 \text{ м}^3 \cdot 1,2 = 571,2 \text{ м}^3$$

Рассчитаем объем воздуха $V_B^{\Phi_{\text{зат}}}$, необходимый для горения в закрытом помещении с учетом самозатухания процесса при снижении концентрации кислорода до 14%.

Для закрытых помещений коэффициент избытка воздуха α'_B по уравнению (2.31):

$$\alpha'_B = \frac{21}{21 - \varphi_{\text{O}_2}^{\text{п.г.}}} = \frac{21}{21 - 14} = 3$$

Следовательно по уравнению (2.38):

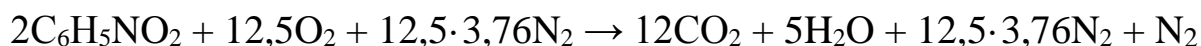
$$V_B^{\text{ф.зат}} = V'_B \cdot \alpha'_B = V'_B \cdot 3 = 476 \cdot 3 = 1428 \text{ м}^3$$

Таким образом, соблюдается условие: $V_B^{\text{ф.зат}} > V_{\text{св}}$. Следовательно, в помещении, имеющем свободный объем 1000 м^3 , для полного выгорания 50 м^3 метана воздуха не хватит и произойдет самопроизвольное прекращение процесса горения.

Пример 2.3. Определить, хватит ли воздуха в помещении, свободный объем которого $V_{\text{св}}$, для полного сгорания данного количества горючего вещества.

Исходные данные: горючее вещество – нитробензол в жидком состоянии; масса горючей жидкости $m_{\text{Г}} = 50 \text{ кг}$; температура окружающей среды $t_{\text{атм}} = 10^\circ\text{C}$; атмосферное давление $P_{\text{атм}} = 102 \text{ кПа}$; коэффициент избытка воздуха $\alpha_B = 1,5$; свободный объем помещения $V_{\text{св}} = 1000 \text{ м}^3$.

Решение. Горючее вещество относится к индивидуальным химическим соединениям, его состав выражается химической формулой $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$. При заданных условиях это жидкость. Учитывая, что в состав молекул нитробензола входит азот, реакция его полного горения в воздухе протекает по схеме:



По уравнению (2.22) определим теоретически необходимого объема V_B^{o} воздуха для горения $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_{2(\text{ж})}$:

$$V_B^{\text{o}} = 4,76 \cdot \frac{n_{\text{O}_2} \cdot V_{\text{M}}}{n_{\text{Г}} \cdot M_{\text{Г}}} = 4,76 \cdot \frac{12,5 \cdot 22,4}{2 \cdot 123} \approx 5,42 \text{ м}^3/\text{кг}$$

где $M_{\text{Г}} = 123 \text{ кг/кмоль}$ – молярная масса нитробензола.

Учитывая, что заданные условия (температура и давление) отличаются от нормальных, проведем перерасчет полученного объема воздуха по уравнению (2.13):

$$V_B^{\text{o}'} = \frac{P_{\text{o}} \cdot V_B^{\text{o}} \cdot T_{\text{атм}}}{T_{\text{o}} \cdot P_{\text{атм}}} = \frac{101,3 \cdot 5,42 \cdot (273 + 10)}{273 \cdot 102} \approx 5,58 \text{ м}^3/\text{кг}$$

Рассчитаем объем воздуха V'_B , расходуемого при сгорании 50 кг нитробензола без учета избытка воздуха по (2.23):

$$V'_B = V'_B{}^0 \cdot m_{\Gamma} = 5,58 \frac{\text{м}^3}{\text{кг}} \cdot 50 \text{ кг} = 279 \text{ м}^3$$

Объем воздуха $V_B^{\Delta V'_B}$, расходуемого при сгорании заданной массы нитробензола на открытом пространстве с учетом избытка воздуха в соответствии с уравнением (2.35):

$$V_B^{\Delta V'_B} = V'_B \cdot \alpha_B = 279 \text{ м}^3 \cdot 1,5 = 418,5 \text{ м}^3$$

Рассчитаем объем воздуха $V_B^{\Phi_{\text{зат}}}$, необходимый для горения в закрытом помещении с учетом самозатухания при снижении концентрации кислорода до 14%.

Для закрытых помещений коэффициент избытка воздуха α'_B по уравнению (2.31):

$$\alpha'_B = \frac{21}{21 - \varphi_{\text{O}_2}^{\text{п.г.}}} = \frac{21}{21 - 14} = 3$$

Тогда в соответствие с (2.38)

$$V_B^{\Phi_{\text{зат}}} = V'_B \cdot \alpha'_B = V'_B \cdot 3 = 279 \cdot 3 = 837 \text{ м}^3$$

Так как свободный объем помещения составляет 1000 м^3 , то соблюдается условие: $V_B^{\Phi_{\text{зат}}} < V_{\text{св}}$. Следовательно, процесс горения самопроизвольно не прекратится, воздуха в данном помещении хватит для полного выгорания 50 кг нитробензола.

Пример 2.4. Определить, хватит ли воздуха в помещении, свободный объем которого $V_{\text{св}}$, для полного сгорания данного количества горючего вещества.

Исходные данные: горючее вещество – нефть состава: С – 55%, Н – 15%, О – 17%, S – 2%, N – 3%, W – 8%; масса горючего вещества $m_{\Gamma} = 65 \text{ кг}$; температура окружающей среды $t_{\text{атм}} = -5^{\circ}\text{C}$; атмосферное давление $P_{\text{атм}} = 745 \text{ мм рт. ст.}$; коэффициент избытка воздуха $\alpha_B = 1,7$; свободный объем помещения $V_{\text{св}} = 1500 \text{ м}^3$.

Решение. Нефть относится к горючим веществам, представляющим собой сложную смесь органических

соединений, ее состав нельзя выразить определенной химической формулой.

Теоретически необходимый объем V_B^o воздуха для горения сложной смеси органических соединений в соответствии с (2.25):

$$V_B^o = 0,267 \cdot \left(\frac{[C]}{3} + [H] + \frac{[S] - [O]}{8} \right) = 0,267 \cdot \left(\frac{55}{3} + 15 + \frac{2 - 17}{8} \right) \approx 8,4 \text{ м}^3/\text{кг}$$

где [C], [H], [S], [O] – массовые доли углерода, водорода, серы и кислорода в составе нефти, %.

Учитывая, что заданные условия (температура и давление) отличаются от нормальных, проведем перерасчет полученного объема воздуха по уравнению (2.13):

$$V_B'^o = \frac{P_o \cdot V_B^o \cdot T_{\text{атм}}}{T_o \cdot P_{\text{атм}}} = \frac{760 \cdot 8,4 \cdot (273 - 5)}{273 \cdot 745} \approx 8,41 \text{ м}^3/\text{кг}$$

где $P_o = 760$ мм рт.ст. – нормальное атмосферное давление.

По уравнению (2.26) рассчитаем объем воздуха V_B' , расходуемого при сгорании заданной массы нефти без учета избытка воздуха:

$$V_B' = V_B'^o \cdot m_{\Gamma} = 8,41 \frac{\text{м}^3}{\text{кг}} \cdot 65 \text{ кг} \approx 546,7 \text{ м}^3$$

Объем воздуха $V_B^{\Delta V_B'}$, расходуемого при сгорании заданной массы нефти на открытом пространстве с учетом избытка воздуха по (2.35):

$$V_B^{\Delta V_B'} = V_B' \cdot \alpha_B = 546,7 \text{ м}^3 \cdot 1,7 = 929,4 \text{ м}^3$$

Для закрытых помещений коэффициент избытка воздуха α'_B по уравнению (2.31):

$$\alpha'_B = \frac{21}{21 - \varphi_{\text{O}_2}^{\text{п.г.}}} = \frac{21}{21 - 14} = 3$$

По уравнению (2.32) объем воздуха $V_B^{\varphi_{\text{зат}}}$, необходимый для сгорания заданной массы нефти в закрытом помещении с учетом самозатухания при снижении концентрации кислорода до 14%:

$$V_B^{\varphi_{\text{зат}}} = V_B' \cdot \alpha'_B = V_B' \cdot 3 = 546,7 \cdot 3 = 1640 \text{ м}^3$$

Так как свободный объем помещения составляет 1500 м^3 , то соблюдается условие: $V_B^{\varphi_{\text{зат}}} > V_{\text{св}}$ Следовательно, воздуха в

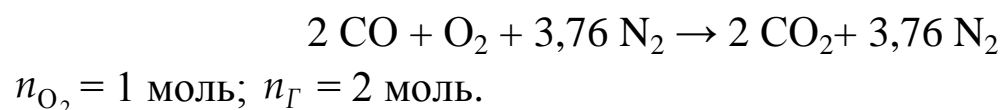
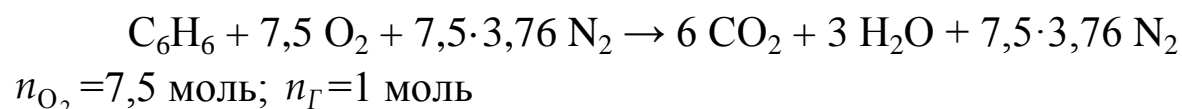
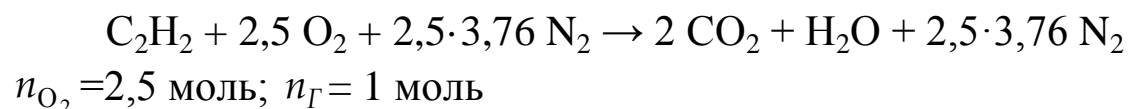
данном помещении для полного выгорания 65 кг нефти не хватит, произойдет самопроизвольное прекращение процесса горения.

Пример 2.5. Определить, хватит ли воздуха в помещении, свободный объем которого $V_{св}$, для полного сгорания данного количества горючего вещества.

Исходные данные: горючее вещество – смесь газов состава: C_2H_2 – 35%, $(C_6H_6)_Г$ – 25%, CO – 20%, CO_2 – 13%, N_2 – 7%; объем горючей смеси $V_Г = 30 \text{ м}^3$, температура окружающей среды $t_{атм} = 25^\circ\text{C}$; атмосферное давление $P_{атм} = 99,5 \text{ кПа}$; коэффициент избытка воздуха $\alpha_B = 1,1$; свободный объем помещения $V_{св} = 800 \text{ м}^3$.

Решение. В данной смеси газов горючими компонентами являются ацетилен C_2H_2 , пары бензола C_6H_6 и оксид углерода CO . Углекислый газ CO_2 и азот N_2 , являются негорючими газами и, следовательно, на расход воздуха при горении смеси не влияют.

Реакции полного горения горючих компонентов смеси протекают в соответствие со схемами:



Теоретически необходимый объем V_B^o воздуха для горения газовой смеси в соответствие с (2.27)

$$V_B^o = \frac{\sum_i \left(\frac{n_{iO_2}}{n_{iГ}} \cdot \varphi_i \right) - \varphi_{O_2}}{21} = \frac{\frac{2,5}{1} \cdot 35 + \frac{7,5}{1} \cdot 25 + \frac{1}{2} \cdot 20 - 0}{21} \approx 13,58 \text{ м}^3/\text{м}^3,$$

где n_{iO_2} , $n_{iГ}$ – соответственно число моль кислорода и горючего вещества в реакции полного горения i -го горючего компонента смеси;

φ_i – объемная доля i -го горючего компонента в составе смеси, %;

φ_{O_2} – объемная доля кислорода в исходной смеси (в данном случае кислород в смеси отсутствует, т.е. $\varphi_{O_2} = 0$).

Для газовых смесей перерасчет объема V_B^o по уравнению Менделеева-Клапейрона для заданных атмосферного давления $P_{атм}$ и температуры $t_{атм}$ не требуется, т.е. $V_B^o = V_B^o = 13,58 \text{ м}^3/\text{м}^3$.

Объем воздуха V_B' , расходуемый на сгорание 30 м^3 газовой смеси в соответствии с (2.28):

$$V_B' = V_B^o \cdot V_{Г} = 13,58 \frac{\text{м}^3}{\text{м}^3} \cdot 30 \text{ м}^3 = 407,1 \text{ м}^3$$

По уравнению (2.35) объем воздуха $V_B^{\Delta V_B'}$, расходуемого при сгорании заданного объема горючей смеси с учетом избытка воздуха:

$$V_B^{\Delta V_B'} = V_B' \cdot \alpha_B = 407,1 \text{ м}^3 \cdot 1,1 = 447,8 \text{ м}^3$$

Рассчитаем объем воздуха $V_B^{\varphi_{зат}}$, необходимого для сгорания заданного объема горючей смеси в закрытом помещении с учетом самозатухания при снижении концентрации кислорода до 14 %.

Для закрытого помещения коэффициент избытка воздуха α'_B по уравнению (2.31):

$$\alpha'_B = \frac{21}{21 - \varphi_{O_2}^{п.г.}} = \frac{21}{21 - 14} = 3$$

В соответствии с (2.38):

$$V_B^{\varphi_{зат}} = V_B' \cdot \alpha'_B = V_B' \cdot 3 = 407,1 \cdot 3 = 1221 \text{ м}^3$$

Так как свободный объем помещения составляет 800 м^3 , то соблюдается условие: $V_B^{\varphi_{зат}} > V_{св}$. Следовательно, воздуха в данном помещении для полного выгорания 30 м^3 газовой смеси не хватит, произойдет самопроизвольное прекращение процесса горения.

Задание 4

Сколько воздуха потребуется для полного сгорания указанного вещества массой m_{Γ} , кг (объемом V_{Γ} , м³) на открытом пространстве при коэффициенте избытка воздуха, равном $\alpha_{\text{в}}$?

Хватит ли воздуха в помещении, имеющем свободный объем $V_{\text{св}}$ (м³), для полного выгорания данного количества горючего вещества? Считать, что помещение герметично, а самозатухание пожара наступает при снижении концентрации кислорода до 14 %.

Исходные данные: название горючего вещества, химическая формула (для смесей – состав смеси); масса горючего вещества m_{Γ} , кг (для газов и газовых смесей – объем V_{Γ} , м³); температура окружающей среды $t_{\text{атм}}$, °С; атмосферное давление $P_{\text{атм}}$, кПа или мм рт. ст.; коэффициент избытка воздуха $\alpha_{\text{в}}$; свободный объем помещения $V_{\text{св}}$, м³.*

Таблица 2.2

№	Название горючего вещества	Химическая формула веществ (для смесей – состав, %)	Кол-во вещества	Условия	Свободный объем, $V_{\text{св}}$, м ³
1	2	3	4	5	6
1	Метиловый спирт	СН ₃ ОН	2 кг	$T = 300 \text{ К}; P = 101325 \text{ Па}; \alpha_{\text{в}} = 3$	1200
2	Анилин	С ₆ Н ₇ N	5 кг	$T = 290 \text{ К}; P = 90000 \text{ Па}; \alpha_{\text{в}} = 2,5$	1600
3	Смесь газов	СО – 45; N ₂ – 15; С ₄ Н ₁₀ – 10; O ₂ – 30	3 м ³	Нормальные; $\alpha_{\text{в}} = 1,8$	730
4	Нитробензол	С ₆ Н ₅ NO ₂	30 кг	$T = 280 \text{ К}; P = 98000 \text{ Па}; \alpha_{\text{в}} = 2,5$	450
5	Сложное вещество	С – 65; O – 20; Н – 5; S – 10	200 г	Нормальные; $\alpha_{\text{в}} = 1,4$	1000
6	Этилен	С ₂ Н ₄	5 м ³	Нормальные; $\alpha_{\text{в}} = 2,5$	890
7	Болотный газ	СО ₂ – 7; СО – 12; СН ₄ – 75; Н ₂ S – 6	2 кг	$T = 350 \text{ К}; P = 120000 \text{ Па}; \alpha_{\text{в}} = 1,8$	1250
8	Сложное вещество	С – 90; Н – 3; N – 5; O – 2	1 кг	$T = 300 \text{ К}; P = 95000 \text{ Па}; \alpha_{\text{в}} = 1,5$	540
9	Смесь газов	СН ₄ – 15; СО – 70; O ₂ – 10; Н ₂ – 5	5 м ³	Нормальные; $\alpha_{\text{в}} = 1,9$	860

10	Сложное вещество	C – 70; S – 5; H – 5; O – 20	15 кг	Нормальные; $\alpha_B = 2,8$	900
1	2	3	4	5	6
11	Смесь газов	NH ₃ – 45; C ₄ H ₁₀ – 25; CO ₂ – 25; O ₂ – 5	200 л	T = 265 К P = 92000 Па; $\alpha_B = 1,5$	1800
12	Муравьиная кислота	CH ₂ O ₂	5 кг	Нормальные; $\alpha_B = 1,2$	2200
13	Пропиловый спирт	C ₃ H ₈ O	10 кг	T = 282 К; P=101600 Па; $\alpha_B = 4,2$	1200
14	Смесь газов	H ₂ S – 40; CO ₂ – 1; H ₂ – 30; O ₂ – 15	15 м ³	Нормальные; $\alpha = 1,4$	800
15	Сложное вещество	C – 82; H – 8; W – 10	0,7 кг	T = 260 К; P=110000 Па; $\alpha_B = 1,4$	1900
16	Бензол (г)	C ₆ H ₆	1 кг	T = 305 К; P=101300 Па; $\alpha_B = 1,9$	1700
17	Ацетилен	C ₂ H ₂	150 л	Нормальные; $\alpha_B = 1,8$	800
18	Смесь газов	CH ₄ – 30; O ₂ – 8; N ₂ – 15; H ₂ – 47	3 м ³	Нормальные; $\alpha_B = 3,2$	1100
19	Коксовый газ	C ₂ H ₆ –27; CO ₂ –15; CO–25; CH ₄ –29; N ₂ –13	5 кг	T = 270 К P = 85000 Па; $\alpha_B = 1,5$	950
20	Метилэтилкетон	C ₄ H ₈ O	5 кг	Нормальные; $\alpha_B = 2,5$	860
21	Ацетон (ж)	C ₃ H ₆ O	7 кг	T = 305 К; P = 1000 Па; $\alpha_B = 2,8$	300
22	Нитробензол (ж)	C ₆ H ₅ NO ₂	1 кг	T = 280 К P = 98000 Па; $\alpha_B = 1,4$	800
23	Природный газ	CH ₄ –93; C ₂ H ₆ –5; CO ₂ –1; CO–1	3 м ³	Нормальные; $\alpha_B = 3,2$	1100
24	Нефть	C – 48; W – 10; H – 25; O – 10; N–5	10 кг	T = 282 К; P=101600 Па; $\alpha_B = 4,2$	1200
25	Толуол (ж)	C ₇ H ₈	1 кг	T = 280 К P = 98000 Па; $\alpha_B = 1,4$	800

* Если не указано иначе, конечными продуктами сгорания являются CO_{2(г)}, H₂O_(ж), SO_{2(г)}, N_{2(г)}

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Липкович, И.Э. Теория горения и взрыва : учеб. пособие для практических занятий / И.Э. Липкович, Н.В. Петренко, И.В. Орищенко. – Зерноград: ФГБОУ ВПО АЧГАА, 2014. – 120 с.

2. Карауш, С.А. Расчет параметров процессов горения : учеб. пособие для вузов / С.А. Карауш. – Томск : Изд-во Том. гос. архит.-строит. ун-та, 2015. – 120 с.

3. Андросов, А.С. Примеры и задачи по курсу «Теория горения и взрыва» : учеб. пособие для вузов / А.С. Андросов, Е.П. Салеев. – Москва: АГПС МЧС России, 2005. – 86 с.

4. Карауш, С.А. Теория горения и взрыва : учеб. для студ. учреждений высш. проф. образования / С. А. Карауш. – Москва : Издательский центр «Академия», 2013. – 208 с. – (Сер. Бакалавриат).

5. Карауш, С.А. Основы процессов горения и взрывов : учеб. пособие для вузов / С.А. Карауш. – Томск : Изд-во Том. гос. архит.-строит. ун-та, 2008. – 278 с.

6. Корольченко, А.Я. Процессы горения и взрыва / А.Я. Корольченко. – Москва : Пожнаука, 2007. – 265 с.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1 Некоторые единицы международной системы (СИ)

Величина	Единица	
	название	обозначение
<i>Основные единицы</i>		
Длина	Метр	м
Масса	Килограмм	кг
Время	Секунда	с
Сила электрического тока	Ампер	А
Температура	Кельвин	К
Количество вещества	Моль	моль
<i>Производные единицы</i>		
Объем	Кубический метр	м ³
Плотность	Килограмм на кубический метр	кг/м ³
Сила, вес	Ньютон	Н
Давление	Паскаль	Па
Энергия, работа, количество теплоты	Джоуль	Дж
Мощность	Ватт	Вт
Количество электричества	Кулон	Кл
Электрическое напряжение электрический потенциал электродвижущая сила	Вольт	В

Приложение 2

**Соотношения между некоторыми внесистемными единицами
и единицами СИ**

Величина	Единица	Эквивалент в СИ
Длина	Микрон или микрометр (мкм)	$1 \cdot 10^{-6}$ м
	Ангстрем (Å)	$1 \cdot 10^{-10}$ м
Давление	Атмосфера физическая (атм)	$1,01325 \cdot 10^5$ Па
	Миллиметр ртутного столба (мм. рт. ст.)	133,322 Па
Энергия, работа, количество теплоты	Электронвольт (эВ)	$1,60219 \cdot 10^{-19}$ Дж
	Калория (кал)	4,1868 Дж
	Килокалория (ккал)	4186,8 Дж
Дипольный момент	Дебай (D)	$3,33 \cdot 10^{-30}$ Кл·м

Приложение 3

**Значения некоторых фундаментальных физических
постоянных**

Постоянная	Обозначение	Численное значение
Скорость света в вакууме	c	$2,9979246 \cdot 10^8$ м/с
Постоянная Планка	h	$6,62618 \cdot 10^{-34}$ Дж·с
Элементарный электрический заряд	e	$1,602189 \cdot 10^{-19}$ Кл
Постоянная Авогадро	N	$6,022045 \cdot 10^{23}$ моль ⁻¹
Постоянная Фарадея	F	$9,64846 \cdot 10^4$ Кл/моль
Газовая постоянная	R	8,3144 Дж/(моль·К)

Приложение 4

Названия важнейших кислот и их солей

Формула кислоты	Название	
	кислоты	соли
HAlO_2	Матаалюминиевая	Метаалюминат
H_3AlO_3	Ортоалюминиевая	Ортоалюминат
HBO_2	Метаборная	Метаборат
H_3BO_3	Ортоборная	Ортоборат
$\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$	Тетраборная	Тетраборат
HBr	Бромоводородная	Бромид
CH_3COOH	Уксусная	Ацетат
HCN	Циановодородная	Цианид
H_2CO_3	Угольная	Карбонат
HCl	Хлороводородная	Хлорид
HClO	Хлорноватистая	Гипохлорит
HClO_2	Хлористая	Хлорит
HClO_3	Хлорноватая	Хлорат
HClO_4	Хлорная	Перхлорат
H_2CrO_4	Хромовая	Хромат
$\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	Дихромовая	Дихромат
HI	Йодоводородная	Йодид
HMnO_4	Марганцовая	Перманганат
H_2MnO_4	Марганцовистая	Манганат
HNO_2	Азотистая	Нитрит
HNO_3	Азотная	Нитрат
HPO_3	Метафосфорная	Метафосфат
H_3PO_4	Ортофосфорная	Ортофосфат
H_2S	Сероводородная	Сульфид
H_2SO_3	Сернистая	Сульфит
H_2SO_4	Серная	Сульфат
H_2SiO_3	Метакремниевая	Метасиликат
H_4SiO_4	Ортокремниевая	Ортосиликат

**ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ И ТЕПЛОТА
СГОРАНИЯ НЕКОТОРЫХ ВЕЩЕСТВ ПРИ
СТАНДАРТНЫХ УСЛОВИЯХ**

$P = 101300 \text{ Па}, T = 298 \text{ К}$

Если не указано иначе, конечными продуктами сгорания являются $\text{CO}_{2(\text{г})}$, $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$, $\text{SO}_{2(\text{г})}$, $\text{N}_{2(\text{г})}$

Название	Соединение	Энтальпия образования ΔH , кДж/моль	Высшая теплота сгорания $Q_{\text{в}}$, кДж/моль
Аллиловый спирт (ж)	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	-131,8	1852
Анилин (ж)	$\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$	31,09	3396,20
Ацетальдегид (ж)	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$	-166,4	1165
Ацетилен (г)	C_2H_2	226,75	1299,63
Ацетон (ж)	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	-248,11	1785,73
Бензол (ж)	C_6H_6	49,03	3267,58
Бензол (г)	C_6H_6	82,93	3303,51
<i>n</i> -Бутан (г)	C_4H_{10}	-126,15	2877,13
Бутиловый спирт (ж)	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	-369,5	2418
Валериановая кислота(ж)	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$	-548,1	2853
Вода (ж)	H_2O	-285,8	—
Водород (г)	H_2	0	285,83
Диметилацетилен	C_4H_6	-119,8	2184
2,2 Диметилбутан	C_6H_{14}	-211,9	4154
2,4 Диметилпентан	C_7H_{16}	-231,7	4887
Диоксид углерода	CO_2	-393,5	—
Метан (г)	CH_4	-74,9	890,31

Название	Соединение	Энтальпия образования ΔH , кДж/моль	Высшая теплота сгорания Q_v , кДж/моль
Метиловый спирт (ж)	CH_4O	-238,57	726,60
Метилэтилкетон	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	-273,3	2266
<i>n</i> -Метилацетилен	C_3H_4	-185,4	1850
Муравьиная кислота (ж)	CH_2O_2	-424,76	254,58
Нитробензол (ж)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	15,90	3091,20
Оксид углерода (г)	CO	-110,5	282,92
<i>n</i> -Октан (ж)	C_8H_{18}	-208,0	5470,58
Пентан (ж)	C_5H_{12}	-173,33	3509,20
Пентан (г)	C_5H_{12}	-146,44	3536,15
<i>n</i> -Пропиловый спирт	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	-306,6	2010,41
Сероводород (г)	H_2S	-21,0	578,98
Толуол (ж)	C_7H_8	12,01	3910,28
Толуол (г)	C_7H_8	50,00	3947,94
Уксусная кислота (ж)	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	-484,09	874,58
Уксусноэтиловый эфир	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	-463,8	2255
Фенол (т)	$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$	-164,85	3063,52
Формальдегид (г)	CH_2O	-115,9	561,07
Циклопентан (ж)	C_5H_{10}	-105,97	3319,54
Этан (г)	C_2H_6	-89,7	1559,88
Этилен (г)	C_2H_4	52,3	1410,97
Этиленгликоль	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	-456,5	1192,86
Этиловый спирт (ж)	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	-276,98	1370,68

Приложение 6
Термодинамические свойства веществ в стандартном
состоянии при 298,15 К

Вещество	$\Delta H_{298}^0, \frac{\text{кДж}}{\text{МОЛЬ}}$	$S_{298}^0, \frac{\text{Дж}}{\text{МОЛЬ} \cdot \text{К}}$	$\Delta G_{298}^0, \frac{\text{кДж}}{\text{МОЛЬ}}$
Ag (к)	0	42,71	0
AgCl (к)	-127,04	96,11	-109,72
Al (к)	0	28,3	0
AlCl₃ (к)	-695,3	167,4	-631,18
Al₂O₃ (корунд)	-1676,0	50,9	-1582,0
BaO (к)	-582,0	70,3	-552,0
BaCO₃	-1235,0	112,0	-1136,0
C (графит)	0	5,7	0
C (алмаз)	0	2,44	0
CCl₄ (г)	-106,7	309,41	-64,0
CCl₄ (ж)	-135,4	214,4	-64,6
CH₄ (г)	-74,9	186,2	-50,8
C₂H₂ (г)	226,8	200,8	209,2
C₂H₄ (г)	52,3	219,4	68,1
C₂H₆ (г)	-89,7	229,5	-32,9
C₃H₈ (г)	-103,9	269,9	-107,2
C₆H₆ (ж)	49,03	172,8	124,5
C₂H₅OH (ж)	-277,6	160,7	-174,8
C₆H₁₂O₆	-1273,0	–	-919,5
CO (г)	-110,5	197,5	-137,1
CO₂ (г)	-393,5	213,7	-394,4
Ca (к)	0	41,63	0
CaCO₃ (к)	-1207,0	92,8	-1128,7

Вещество	$\Delta H_{298}^0, \frac{\text{кДж}}{\text{МОЛЬ}}$	$S_{298}^0, \frac{\text{Дж}}{\text{МОЛЬ} \cdot \text{К}}$	$\Delta G_{298}^0, \frac{\text{кДж}}{\text{МОЛЬ}}$
CaO (κ)	-635,6	39,7	-604,2
Ca(OH)₂ (κ)	-986,6	76,1	-896,8
Cl₂ (Γ)	0	222,9	0
Cr (κ)	0	23,8	0
Cr₂O₃ (κ)	-1440,6	81,2	-1050,0
Cu (κ)	0	33,3	0
CuO (κ)	-162,0	46,2	-129,9
Cu₂S (κ)	-79,5	120,0	-86,1
CuSO₄ (κ)	-771,2	113,3	-681,9
F₂ (Γ)	0	202,9	0
Fe (κ)	0	27,52	0
FeO (κ)	-266,5	54,0	-244,3
Fe₂O₃ (κ)	-822,2	87,4	-740,3
Fe₃O₄ (κ)	-1117,1	146,2	-1014,2
H₂ (Γ)	0	130,6	0
HBr (Γ)	-36,24	198,6	-53,3
HCN (Γ)	135,0	113,1	125,5
HCl (Γ)	-92,3	186,8	-95,2
HF (Γ)	-270,7	178,7	-272,8
HI (Γ)	26,6	206,5	1,8
H₂O (Γ)	-241,8	188,7	-228,6
H₂O (ж)	-285,8	70,1	-237,3

Вещество	$\Delta H_{298}^0, \frac{\text{кДж}}{\text{МОЛЬ}}$	$S_{298}^0, \frac{\text{Дж}}{\text{МОЛЬ} \cdot \text{К}}$	$\Delta G_{298}^0, \frac{\text{кДж}}{\text{МОЛЬ}}$
H₂S (г)	-21,0	205,7	-33,8
I₂ (г)	62,24	260,5	19,37
I₂ (к)	0	116,7	0
Mg (к)	0	32,51	0
MgCO₃ (к)	-894,96	85,7	-817,5
MgCl₂ (к)	-641,1	89,9	-591,6
MgO (к)	-601,8	26,9	-569,6
N₂ (г)	0	191,5	0
NH₃ (г)	-46,2	192,6	-16,7
NH₄NO₃ (к)	-385,4	151,0	-183,8
N₂O (г)	82,0	219,9	104,1
NO (г)	90,3	210,6	86,6
N₂O₃ (г)	83,3	307,0	140,5
NO₂ (г)	33,5	240,46	51,5
N₂O₄ (г)	9,6	304,3	98,4
N₂O₅ (г)	-42,7	178,0	114,1
Ni (к)	0	30,12	0
NiO (к)	-239,7	38,0	-211,6
O (г)	247,52	160,95	230,1
O₂ (г)	0	205,0	0
O₃ (г)	142,3	237,6	163,43
PCl₃ (г)	-306,35	311,66	-286,27

Вещество	$\Delta H_{298}^0, \frac{\text{кДж}}{\text{МОЛЬ}}$	$S_{298}^0, \frac{\text{Дж}}{\text{МОЛЬ} \cdot \text{К}}$	$\Delta G_{298}^0, \frac{\text{кДж}}{\text{МОЛЬ}}$
PCl₅ (г)	-398,94	352,71	-324,63
P₂O₅ (к)	-1492,0	114,5	-1348,8
Pb (к)	0	64,9	0
PbO (к)	-219,3	66,1	-189,1
PbO₂ (к)	-276,6	74,9	-218,3
S (ромбич.)	0	31,9	0
SO₂ (г)	-296,9	248,1	-300,2
SO₃ (г)	-395,2	256,2	-370,4
Si (к)	0	18,7	0
SiF₆ (г)	-1506,2	284,5	-1468,6
SiO₂ (кварц)	-910,9	41,8	-856,7
Sn (к)	0	51,5	0
SnO (к)	-286,0	56,5	-256,9
SnO₂ (к)	-580,8	52,3	-519,3
Sr (к)	0	54,4	0
SrO (к)	-604,0	55,6	-575,0
SrCO₃ (к)	-1176,0	98,3	-1138,0
Ti (к)	0	30,6	0
TiCl₄ (к)	-804,2	252,4	-737,4
TiO₂ (к)	-943,9	50,3	-888,6
Zn (к)	0	41,63	0
ZnCO₃ (к)	-812,6	82,4	-731,4
ZnO (к)	-350,6	43,6	-320,7
ZnSO₄ (к)	-978,2	124,6	-871,2

Приложение 7

Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы по отношению к водородному электроду при 25°C

Элемент	Электродный процесс $ox + n\bar{e} \rightleftharpoons red$	φ°, B
Ag	$Ag^+ + \bar{e} \rightleftharpoons Ag$	+0,80
Al	$[Al(OH)_4]^- + 3\bar{e} \rightleftharpoons Al + 4OH^-$	-2,35
	$Al^{3+} + 3\bar{e} \rightleftharpoons Al$	-1,66
Au	$Au^{3+} + 3\bar{e} \rightleftharpoons Au$	+1,50
	$Au^+ + \bar{e} \rightleftharpoons Au$	+1,69
Ba	$Ba^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons Ba$	-2,90
Be	$[Be(OH)_4]^{2-} + 2\bar{e} \rightleftharpoons Be + 4OH^-$	-2,62
	$Be^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons Be$	-1,85
Br	$2BrO_3^- + 6H_2O + 10\bar{e} \rightleftharpoons Br_2 + 12OH^-$	+0,50
	$Br_2 + 2\bar{e} \rightleftharpoons 2Br^-$	+1,09
	$2BrO_3^- + 12H^+ + 10\bar{e} \rightleftharpoons Br_2 + 6H_2O$	+1,52
	$2HBrO + 2H^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons Br_2 + 2H_2O$	+1,59
Ca	$Ca^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons Ca$	-2,87
Cd	$Cd^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons Cd$	-0,40
Cl	$2ClO^- + 2H_2O + 2\bar{e} \rightleftharpoons Cl_2 + 4OH^-$	+0,40
	$ClO_4^- + 4H_2O + 8\bar{e} \rightleftharpoons Cl^- + 8OH^-$	+0,56
	$ClO_3^- + 3H_2O + 6\bar{e} \rightleftharpoons Cl^- + 6OH^-$	+0,63
	$ClO_2^- + H_2O + 2\bar{e} \rightleftharpoons Cl^- + 2OH^-$	+0,66
	$Cl_2 + 2\bar{e} \rightleftharpoons 2Cl^-$	+1,36
	$2ClO_4^- + 16H^+ + 14\bar{e} \rightleftharpoons Cl_2 + 8H_2O$	+1,39
	$2ClO_3^- + 12H^+ + 10\bar{e} \rightleftharpoons Cl_2 + 6H_2O$	+1,47
	$2HOCl + 2H^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons Cl_2 + 2H_2O$	+1,63

Элемент	Электродный процесс ox + nē ⇌ red	φ°, В
Co	$\text{Co}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Co}$	-0,28
	$\text{Co}^{3+} + 3\bar{e} \rightleftharpoons \text{Co}$	+0,33
	$\text{Co}^{3+} + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Co}^{2+}$	+1,84
Cr	$\text{Cr}^{3+} + 3\bar{e} \rightleftharpoons \text{Cr}$	-0,74
	$\text{Cr}^{3+} + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Cr}^{2+}$	-0,41
	$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3\bar{e} \rightleftharpoons \text{Cr}(\text{OH})_3 + 5\text{OH}^-$	-0,13
	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\bar{e} \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1,33
Cs	$\text{Cs}^+ + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Cs}$	-2,91
Cu	$\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Cu}$	+0,34
	$\text{Cu}^+ + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Cu}$	+0,52
F	$\text{F}_2 + 2\bar{e} \rightleftharpoons 2\text{F}^-$	+2,85
Fe	$\text{Fe}(\text{OH})_3 + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	-0,56
	$\text{Fe}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0,44
	$\text{Fe}^{3+} + 3\bar{e} \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0,04
	$\text{Fe}^{3+} + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	+0,77
Ge	$\text{H}_2\text{GeO}_3 + 4\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Ge}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0,36
	$\text{H}_2\text{GeO}_3 + 4\text{H}^+ + 4\bar{e} \rightleftharpoons \text{Ge} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0,13
H	$2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ (щелочная среда, pH>7)	-0,83
	$2\text{H}^+(10^{-7}\text{ M}) + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{H}_2$ (нейтр. среда, pH=7)	-0,41
	$2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{H}_2$ (кислая среда, pH<7)	0,00
Hg	$\text{Hg}_2^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons 2\text{Hg}$	+0,79
	$\text{Hg}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Hg}$	+0,85
	$2\text{Hg}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+}$	+0,91
I	$2\text{IO}_3^- + 6\text{H}_2\text{O} + 10\bar{e} \rightleftharpoons \text{I}_2 + 12\text{OH}^-$	+0,21
	$\text{I}_2 + 2\bar{e} \rightleftharpoons 2\text{I}^-$	+0,54

Элемент	Электродный процесс ox + nē ⇌ red	φ°, В
K	$K^+ + e^- \rightleftharpoons K$	-2,93
La	$La^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons La$	-2,52
Li	$Li^+ + e^- \rightleftharpoons Li$	-3,04
Mg	$Mg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Mg$	-2,36
Mn	$Mn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Mn$	-1,18
	$MnO_4^- + e^- \rightleftharpoons MnO_4^{2-}$ (щелочная среда, pH>7)	+0,56
	$MnO_4^- + 2H_2O + 3e^- \rightleftharpoons MnO_2 + 4OH^-$	+0,60
	$MnO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 2H_2O$	+1,23
	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$	+1,51
N	$N_2 + 4H_2O + 4e^- \rightleftharpoons N_2H_4 + 4OH^-$	-1,16
	$NO_3^- + H_2O + e^- \rightleftharpoons NO_2 + 2OH^-$	-0,86
	$NO_2^- + H_2O + e^- \rightleftharpoons NO + 2OH^-$	-0,46
	$NO_3^- + 2H_2O + 3e^- \rightleftharpoons NO + 4OH^-$	-0,14
	$NO_3^- + 7H_2O + 8e^- \rightleftharpoons NH_4OH + 9OH^-$	-0,12
	$NO_3^- + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons NO_2^- + 2OH^-$	+0,01
	$NO_3^- + 2H^+ + e^- \rightleftharpoons NO_2 + H_2O$	+0,80
	$NO_3^- + 10H^+ + 8e^- \rightleftharpoons NH_4^+ + 3H_2O$	+0,87
	$NO_3^- + 3H^+ + 2e^- \rightleftharpoons HNO_2 + H_2O$	+0,94
	$2NO_3^- + 10H^+ + 8e^- \rightleftharpoons N_2O + 5H_2O$	+1,12
	$2NO_3^- + 12H^+ + 10e^- \rightleftharpoons N_2 + 6H_2O$	+1,25
	$NO_3^- + 4H^+ + 3e^- \rightleftharpoons NO + 2H_2O$	+0,96
	$HNO_2 + H^+ + e^- \rightleftharpoons NO + H_2O$	+1,00
Na	$Na^+ + e^- \rightleftharpoons Na$	-2,71
Ni	$Ni^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ni$	-0,25

Элемент	Электродный процесс ox + nē ⇌ red	φ°, В
O	$O_2 + 2H_2O + 4\bar{e} \rightleftharpoons 4OH^-$ (pH>7)	+0,41
	$O_2 + 4H^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons H_2O_2$	+0,68
	$O_2 + 4H^+(10^{-7} M) + 4\bar{e} \rightleftharpoons 2H_2O$	+0,82
	$O_2 + 4H^+ + 4\bar{e} \rightleftharpoons 2H_2O$	+1,23
	$O_3 + H_2O + 2\bar{e} \rightleftharpoons O_2 + 2OH^-$	+1,24
	$H_2O_2 + 2H^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons 2H_2O$	+1,78
	$O_3 + 2H^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons O_2 + 2H_2O$	+2,08
	P	$P + 3H_2O + 3\bar{e} \rightleftharpoons PH_3 + 3OH^-$
$H_3PO_4 + 2H^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons H_3PO_3 + H_2O$		-0,28
$P + 3H^+ + 3\bar{e} \rightleftharpoons PH_3$		+0,06
Pb	$[Pb(OH)_4]^{2-} + 2\bar{e} \rightleftharpoons Pb + 4OH^-$	-0,54
	$Pb^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons Pb$	-0,13
	$Pb^{4+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons Pb^{2+}$	+1,80
Pt	$Pt^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons Pt$	+1,19
Rb	$Rb^+ + \bar{e} \rightleftharpoons Rb$	-2,93
S	$SO_4^{2-} + H_2O + 2\bar{e} \rightleftharpoons SO_3^{2-} + 2OH^-$	-0,93
	$SO_4^{2-} + 4H_2O + 6\bar{e} \rightleftharpoons S + 8OH^-$	-0,75
	$S + 2\bar{e} \rightleftharpoons S^{2-}$	-0,48
	$SO_4^{2-} + 4H^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons H_2SO_3 + H_2O$	+0,17
	$SO_4^{2-} + 10H^+ + 8\bar{e} \rightleftharpoons H_2S + 4H_2O$	+0,15
	$SO_4^{2-} + 8H^+ + 6\bar{e} \rightleftharpoons S + 4H_2O$	+0,36
	$H_2SO_3 + 4H^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons S + 3H_2O$	+0,45
	$S_2O_8^{2-} + 2\bar{e} \rightleftharpoons 2SO_4^{2-}$	+2,01
Si	$SiF_6^{2-} + 3H_2O + 4\bar{e} \rightleftharpoons Si + 6OH^-$	-1,70

Элемент	Электродный процесс ox + nē ⇌ red	φ°, В
Sn	$[\text{Sn}(\text{OH})_4]^{2-} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Sn} + 4\text{OH}^-$	-0,91
	$\text{Sn}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Sn}$	-0,14
	$\text{Sn}^{4+} + 4\bar{e} \rightleftharpoons \text{Sn}$	+0,01
	$\text{Sn}^{4+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$	+0,15
Sr	$\text{Sr}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Sr}$	-2,89
Te	$\text{Te} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Te}^{2-}$	-1,14
Ti	$\text{Ti}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Ti}$	-1,63
	$\text{TiO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\bar{e} \rightleftharpoons \text{Ti} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,86
	$\text{Sn}^{3+} + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$	-0,37
V	$\text{V}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{V}$	-1,18
Zn	$[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Zn} + 4\text{OH}^-$	-1,22
	$\text{Zn}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Zn}$	-0,76

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА Приложение 8

		I		II		III		IV		V		VI		VII		VIII																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																									
1	H 1,0079 Водород	Li 6,941 Литий	Na 22,990 Натрий	K 39,098 Калий	Cu 63,546 Медь	Rb 85,468 Рубидий	47 Ag 107,868 Серебро	Cs 132,91 Цезий	79 Au 196,967 Золото	Fr [223] Франций	87	88	89	80 Hg 200,59 Ртуть	81 Tl 204,38 Таллий	82 Pb 207,20 Свинец	83 Bi 208,98 Висмут	84 Po [209] Полоний	85 At [210] Астат	86 Rn [222] Радон	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118	119	120	121	122	123	124	125	126	127	128	129	130	131	132	133	134	135	136	137	138	139	140	141	142	143	144	145	146	147	148	149	150	151	152	153	154	155	156	157	158	159	160	161	162	163	164	165	166	167	168	169	170	171	172	173	174	175	176	177	178	179	180	181	182	183	184	185	186	187	188	189	190	191	192	193	194	195	196	197	198	199	200	201	202	203	204	205	206	207	208	209	210	211	212	213	214	215	216	217	218	219	220	221	222	223	224	225	226	227	228	229	230	231	232	233	234	235	236	237	238	239	240	241	242	243	244	245	246	247	248	249	250	251	252	253	254	255	256	257	258	259	260	261	262	263	264	265	266	267	268	269	270	271	272	273	274	275	276	277	278	279	280	281	282	283	284	285	286	287	288	289	290	291	292	293	294	295	296	297	298	299	300	301	302	303	304	305	306	307	308	309	310	311	312	313	314	315	316	317	318	319	320	321	322	323	324	325	326	327	328	329	330	331	332	333	334	335	336	337	338	339	340	341	342	343	344	345	346	347	348	349	350	351	352	353	354	355	356	357	358	359	360	361	362	363	364	365	366	367	368	369	370	371	372	373	374	375	376	377	378	379	380	381	382	383	384	385	386	387	388	389	390	391	392	393	394	395	396	397	398	399	400	401	402	403	404	405	406	407	408	409	410	411	412	413	414	415	416	417	418	419	420	421	422	423	424	425	426	427	428	429	430	431	432	433	434	435	436	437	438	439	440	441	442	443	444	445	446	447	448	449	450	451	452	453	454	455	456	457	458	459	460	461	462	463	464	465	466	467	468	469	470	471	472	473	474	475	476	477	478	479	480	481	482	483	484	485	486	487	488	489	490	491	492	493	494	495	496	497	498	499	500	501	502	503	504	505	506	507	508	509	510	511	512	513	514	515	516	517	518	519	520	521	522	523	524	525	526	527	528	529	530	531	532	533	534	535	536	537	538	539	540	541	542	543	544	545	546	547	548	549	550	551	552	553	554	555	556	557	558	559	560	561	562	563	564	565	566	567	568	569	570	571	572	573	574	575	576	577	578	579	580	581	582	583	584	585	586	587	588	589	590	591	592	593	594	595	596	597	598	599	600	601	602	603	604	605	606	607	608	609	610	611	612	613	614	615	616	617	618	619	620	621	622	623	624	625	626	627	628	629	630	631	632	633	634	635	636	637	638	639	640	641	642	643	644	645	646	647	648	649	650	651	652	653	654	655	656	657	658	659	660	661	662	663	664	665	666	667	668	669	670	671	672	673	674	675	676	677	678	679	680	681	682	683	684	685	686	687	688	689	690	691	692	693	694	695	696	697	698	699	700	701	702	703	704	705	706	707	708	709	710	711	712	713	714	715	716	717	718	719	720	721	722	723	724	725	726	727	728	729	730	731	732	733	734	735	736	737	738	739	740	741	742	743	744	745	746	747	748	749	750	751	752	753	754	755	756	757	758	759	760	761	762	763	764	765	766	767	768	769	770	771	772	773	774	775	776	777	778	779	780	781	782	783	784	785	786	787	788	789	790	791	792	793	794	795	796	797	798	799	800	801	802	803	804	805	806	807	808	809	810	811	812	813	814	815	816	817	818	819	820	821	822	823	824	825	826	827	828	829	830	831	832	833	834	835	836	837	838	839	840	841	842	843	844	845	846	847	848	849	850	851	852	853	854	855	856	857	858	859	860	861	862	863	864	865	866	867	868	869	870	871	872	873	874	875	876	877	878	879	880	881	882	883	884	885	886	887	888	889	890	891	892	893	894	895	896	897	898	899	900	901	902	903	904	905	906	907	908	909	910	911	912	913	914	915	916	917	918	919	920	921	922	923	924	925	926	927	928	929	930	931	932	933	934	935	936	937	938	939	940	941	942	943	944	945	946	947	948	949	950	951	952	953	954	955	956	957	958	959	960	961	962	963	964	965	966	967	968	969	970	971	972	973	974	975	976	977	978	979	980	981	982	983	984	985	986	987	988	989	990	991	992	993	994	995	996	997	998	999	1000	1001	1002	1003	1004	1005	1006	1007	1008	1009	1010	1011	1012	1013	1014	1015	1016	1017	1018	1019	1020	1021	1022	1023	1024	1025	1026	1027	1028	1029	1030	1031	1032	1033	1034	1035	1036	1037	1038	1039	1040	1041	1042	1043	1044	1045	1046	1047	1048	1049	1050	1051	1052	1053	1054	1055	1056	1057	1058	1059	1060	1061	1062	1063	1064	1065	1066	1067	1068	1069	1070	1071	1072	1073	1074	1075	1076	1077	1078	1079	1080	1081	1082	1083	1084	1085	1086	1087	1088	1089	1090	1091	1092	1093	1094	1095	1096	1097	1098	1099	1100	1101	1102	1103	1104	1105	1106	1107	1108	1109	1110	1111	1112	1113	1114	1115	1116	1117	1118	1119	1120	1121	1122	1123	1124	1125	1126	1127	1128	1129	1130	1131	1132	1133	1134	1135	1136	1137	1138	1139	1140	1141	1142	1143	1144	1145	1146	1147	1148	1149	1150	1151	1152	1153	1154	1155	1156	1157	1158	1159	1160	1161	1162	1163	1164	1165	1166	1167	1168	1169	1170	1171	1172	1173	1174	1175	1176	1177	1178	1179	1180	1181	1182	1183	1184	1185	1186	1187	1188	1189	1190	1191	1192	1193	1194	1195	1196	1197	1198	1199	1200	1201	1202	1203	1204	1205	1206	1207	1208	1209	1210	1211	1212	1213	1214	1215	1216	1217	1218	1219	1220	1221	1222	1223	1224	1225	1226	1227	1228	1229	1230	1231	1232	1233	1234	1235	1236	1237	1238	1239	1240	1241	1242	1243	1244	1245	1246	1247	1248	1249	1250	1251	1252	1253	1254	1255	1256	1257	1258	1259	1260	1261	1262	1263	1264	1265	1266	1267	1268	1269	1270	1271	1272	1273	1274	1275	1276	1277	1278	1279	1280	1281	1282	1283	1284	1285	1286	1287	1288	1289	1290	1291	1292	1293	1294	1295	1296	1297	1298	1299	1300	1301	1302	1303	1304	1305	1306	1307	1308	1309	1310	1311	1312	1313	1314	1315	1316	1317	1318	1319	1320	1321	1322	1323	1324	1325	1326	1327	1328	1329	1330	1331	1332	1333	1334	1335	1336	1337	1338	1339	1340	1341	1342	1343	1344	1345	1346	1347	1348	1349	1350	1351	1352	1353	1354	13

Волкова Елена Ивановна, к.х.н., доцент
Кулишова Татьяна Петровна, к.х.н., доцент

**Практикум по химии.
Процессы горения и взрыва**

Учебно-методическое пособие
для студентов технических вузов
(на русском языке)

Редакционно-техническое оформление,
компьютерная верстка *Е.И.Волкова*
Дизайн обложки *Т.П.Кулишова*