



«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОРНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

**Кафедра общей и физической химии**

Допущены  
к проведению занятий в 2016-2017 уч.году  
Заведующий кафедрой  
профессор

О.В. Черемисина  
«01» сентября 2016 г.

## УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ для самостоятельной работы студентов по учебной дисциплине

### «ТЕРМОДИНАМИКА И КИНЕТИКА»

**Специальность (направление подготовки):** 21.05.02 «Прикладная геология»

**Специализация (профиль):** Геология нефти и газа; Геологическая съёмка, поиски и разведка месторождений твёрдых полезных ископаемых; Поиски и разведка подземных вод и инженерно-геологические изыскания; Прикладная геохимия, петрология, минералогия

**Разработал:** профессор Литвинова Т.Е.

*Обсуждены и одобрены на заседании кафедры  
Протокол № 10 от 30 августа 2016 г.*

САНКТ-ПЕТЕРБУРГ  
2016

## ВВЕДЕНИЕ

Дисциплина «Термодинамика и кинетика» предназначена для получения теоретических представлений и практических навыков в области физической и коллоидной химии. Теоретические положения физической химии позволяют выполнять математическое моделирование (расчет) тепловых и материальных балансов технологических процессов. Составление теплового и массового баланса является неотъемлемой и одной из важнейших частей основного технологического документа на любое производство – технологического регламента. При расчёте тепловых балансов используют законы и уравнения химической термодинамики. При составлении материальных балансов учитывают насколько хорошо (термодинамика) и как быстро (кинетика) протекает тот или иной процесс. Законы и уравнения физической химии применяют и для моделирования происхождения того или иного месторождения полезных ископаемых. Закономерности образования и роста минералов описывают при помощи фазовых диаграмм.

## 1 СОДЕРЖАНИЕ РАЗДЕЛОВ ДИСЦИПЛИНЫ

### 1.1 ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Дисциплина содержит 3 этапа освоения: лекционный курс, учебный лабораторный практикум и самостоятельная работа с промежуточными консультациями и зачетами отдельных заданий, подготовкой и сдачей экзамена. На лекционный курс отводится 34 часа, лабораторный практикум составляет 34 часа или 17 занятий, на самостоятельную работу (выполнение домашних заданий, подготовку к лабораторным работам и оформление отчётов) отведено по плану 40 часов.

### 1.2 ЛЕКЦИОННЫЙ КУРС

Содержание разделов лекционного курса показано в таблице 1.

Таблица 1 – Содержание лекционного курса

№ п/п	Наименование раздела дисциплины	Содержание раздела	Количество лекций
1	Химическая термодинамика	Первое начало термодинамики. Закон Гесса. Теплоёмкость. Ряд Келли и уравнение Кирхгофа.	1
		Второе начало термодинамики. Понятие об энтропии и других термодинамических функциях состояния системы.	1
		Определение направления протекания самопроизвольных процессов. Понятие об энергии Гиббса и термодинамических потенциалах.	1
		Понятие о химическом потенциале. Активность, фугитивность, коэффициент активности.	1
		Константа равновесия. Влияние различных факторов на химическое равновесие. Уравнения изотермы и изобары химической реакции.	1
2	Свойства растворов	Применение метода активностей для расчёта равновесий в растворах электролитов	2
3	Химическая кинетика	Скорость, порядок и механизм химических реакций. Кинетическое уравнение	1
		Уравнения формальной кинетики	1
		Зависимость скорости реакции от температуры. Уравнение Аррениуса. Правило Вант-Гоффа. Понятие об энергии активации	1

№ п/п	Наименование раздела дисциплины	Содержание раздела	Количество лекций
4	Фазовые равновесия	Основные понятия и определения: фазы, индивидуальные вещества, компоненты системы, число ее степеней свободы. Правило фаз Гиббса. Уравнение Клапейрона-Клаузиуса.	1
		Принципы построения и чтения типовых диаграмм состояния двух- и трехкомпонентных систем.	2
5	Дисперсные системы	Классификация и основные характеристики дисперсных систем	1
		Термодинамика поверхностных явлений. Самопроизвольные процессы на границе раздела фаз.	1
		Адсорбция, ее практическое значение. Молекулярная адсорбция. Адсорбция на поверхности кристалла.	1
		Кинетическая и агрегативная устойчивость коллоидно-дисперсных систем, коагуляция.	2

### 1.3 ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ

Выполнение лабораторного практикума состоит из двух видов работ: проведение семинарских занятий и лабораторных работ. Общий план проведения семинаров и лабораторных показан в таблице 2.

**Таблица 2 - Общий план - график лабораторных работ и семинарских занятий**

№	Тема	вид занятия
1	Техника безопасности, решение задач на составление материального баланса	С
2	Расчёт теплового эффекта химической реакции при заданной температуре	С
3	Лабораторные работы по графику	ЛР
4	Расчёт энергии Гиббса при заданной температуре	С
5	Лабораторные работы по графику	ЛР
6	Расчёт константы равновесия при заданной температуре	С
7	Лабораторные работы по графику	ЛР
8	Расчёт выхода и равновесного состава химической реакции	С
9	Лабораторные работы по графику	ЛР
10	Подготовка к контрольной работе	С
11	Лабораторные работы по графику	ЛР
12	Контрольная работа	С
13	Лабораторные работы по графику	ЛР
14	Лабораторные работы по графику	ЛР
15	Лабораторные работы по графику	ЛР
16	Зачётное	С
17	Зачётное	С

Окончательный вариант плана-графика (пример показан в таблице 3) выполнения лабораторных работ и семинарских занятий составляют на первом занятии; для этого учебную группу делят на бригады (команды) по числу лабораторных работ. В план-график вписывают фамилии участников команды, номера и/или названия лабораторных работ и семинарских занятий и даты их проведения.

### Таблица 3 – План-график лабораторных работ и семинарских занятий

План-график лабораторных работ и семинарских занятий студенты получают у преподавателя в начале семестра (или могут ознакомиться с ним на доске объявлений кафедры общей и физической химии). Студенты должны приходить на лабораторную работу заранее подготовленными: иметь при себе методические указания к лабораторной работе и бланк протокола лабораторной работы. Темы лабораторных работ приведены в таблице 4. Протокол заполняется студентом в ходе выполнения лабораторного практикума. Содержание и образец протокола имеется в методических указаниях к лабораторной работе.

Таблица 3 - Темы лабораторных работ

№	Наименование лабораторных работ	№ ЛР
1	Определение интегральной теплоты растворения соли	1
2	Определение теплоты диссоциации слабой кислоты	2
3	Определение константы диссоциации слабой кислоты (метод кондуктометрии)	4
4	Определение константы нестойкости роданидного комплекса железа	5
5	Кинетика окисления иодида калия персульфатом аммония	6
6	Исследование ионообменной адсорбции	7
7	Молекулярная адсорбция на активированном угле	
8	Определение порога коагуляции фотометрическим методом	

Перед выполнением лабораторной работы студенты должны получить к ней допуск. Для допуска требуется знание теоретических основ выполняемой работы в пределах данных методических указаний, хода ее выполнения, порядка записи и обработки результатов измерений и вычисления погрешностей, наличие протокола ведения эксперимента, содержащего необходимые исходные данные и таблицы для записи экспериментальных данных.

Для выполнения экспериментов после получения допуска студент получает от преподавателя индивидуальное задание. Полученные результаты эксперимента должны быть сразу занесены в протокол, по возможности аккуратно. В конце работы экспериментальные данные предъявляются преподавателю. Исправления, подтирки, корректор в протоколе не допускаются. Новые измерения должны заноситься ниже прежних и опять подписываться преподавателем. Протокол является неотъемлемой частью отчета и должен быть подписан преподавателем с указанием даты выполнения работы. Отчет без подписанного протокола на проверку не принимается, а лабораторная работа выполняется вновь.

Отчет по лабораторной работе вместе с протоколом сдается преподавателю не позднее начала следующей лабораторной работы. Отчет должен быть оформлен в соответствии с индивидуальным заданием согласно методическим указаниям к конкретной работе.

Преподаватель проверяет отчет и может вернуть его для исправления ошибок либо для переделки лабораторной работы. Возврат отчета на исправление допускается не более двух раз и только в течение месяца со дня выполнения работы. По истечении этого срока, если отчет не принят, работа подлежит переделке с новым персональным заданием. Принятый отчет подлежит защите. На защите требуется знание теоретического материала по данной работе и хода эксперимента.

#### 1.4 СЕМИНАРСКИЕ ЗАНЯТИЯ

Семинарские занятия проводятся в часы лабораторных занятий. На семинарских занятиях (темы указаны в таблице 5) дополнительно прорабатывают некоторые разделы лекционного курса, разбирают примеры решения задач домашнего задания. На семинарские занятия рекомендуется приносить методические указания к самостоятельной работе, справочную литературу, средства вычислительной техники.

**Таблица 4 – Темы семинарских занятий**

№	Тема	Раздел домашнего задания
1	Решение задач на составление материального баланса	
2	Расчет теплового эффекта химической реакции при обычных условиях и заданной температуре	
3	Расчет энергии Гиббса при заданной температуре	
4	Расчет константы равновесия при заданной температуре (метод приведенной энергии Гиббса, метод Темкина-Шварцмана)	
6	Расчет выхода химической реакции	
7	Подготовка к контрольной работе	-
8	Контрольная работа	-

**1.5 ДОМАШНИЕ ЗАДАНИЯ**

В процессе изучения дисциплины студент должен выполнить 6 домашних заданий, темы домашних заданий показаны в таблице 6. Номер варианта домашнего задания и сроки сдачи определяются преподавателем. График выполнения домашних заданий студент получает у лектора потока в начале семестра.

**Таблица 6 – Темы домашних заданий**

№	Тема
1.	«Разминка»
2.	Расчет термодинамических параметров химических реакций
3.	Расчет константы равновесия при заданной температуре
4.	Расчет равновесного состояния химической реакции
5.	Двухкомпонентные диаграммы состояния жидкость-твердое
6.	Трехкомпонентные диаграммы состояния жидкость-твердое

Решения задач должны быть кратко и точно обоснованы. При решении задач следует приводить весь ход решения и математические преобразования. Каждая работа аккуратно оформляется. Для замечаний преподавателя нужно оставить достаточно широкие поля (не менее трех сантиметров). Обязательно дать номер варианта, номер задачи, полное и краткое условия задачи. Задачи приводятся в том порядке, в котором они указаны в задании. Работы должны быть датированы, подписаны студентом и представлены преподавателю для проверки.

Если домашняя работа не зачтена, то нужно исправить решение в соответствии с указаниями преподавателя, и подать работу на повторную проверку. Исправления следует выполнять в конце работы под заголовком «Работа над ошибками», указывая номер исправляемого задания.

**2. РАЗМИНКА****2.1 КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ****2.2 ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ**

**Пример 1.** К 30 мл горячего водного раствора с массовой долей сульфата алюминия 10 % (плотность 1,1 г/см<sup>3</sup>) прилили 20 мл горячего водного раствора карбоната натрия с массовой долей 10 % (плотность 1,15 г/см<sup>3</sup>). Смесь прокипятили в течение 2 часов. Составить материальный баланс реакции и определить объем выделившегося газа (н.у.), концентрации веществ, образовавшихся в результате реакции и оставшихся в избытке, а также массу выделившегося осадка.

Решение. 1) составляют уравнение химической реакции; в данном случае происходит реакция взаимного усиления гидролиза:  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{Na}_2\text{CO}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{Na}_2\text{SO}_4 + 3\text{CO}_2$ .

2) Для составления материального баланса реакции вычисляют

2.1) массу растворов реагентов по формуле  $m_{p-p} = V_{p-p} \cdot d_{p-p}$ ;

2.2) массу реагентов по формуле  $m = \frac{\omega}{100} \cdot m_{p-p}$ ;

2.3) количество вещества реагентов по формуле  $n = \frac{m}{M}$

2.4) массу воды в каждом из смешиваемых растворов по формуле  $m_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{100-\omega}{100} \cdot m_{p-p}$

3) составляют таблицу материального баланса

### 2.3 ЗАДАЧИ ДЛЯ РЕШЕНИЯ

1. К 30 мл горячего водного раствора с массовой долей сульфата алюминия 10 % (плотность 1,1 г/см<sup>3</sup>) прилили 20 мл горячего водного раствора карбоната натрия с массовой долей 10 % (плотность 1,15 г/см<sup>3</sup>). Смесь оставили на сутки на воздухе. Определить ионную силу конечного раствора.
2. К 20 мл горячего 20 %-ного водного раствора хлорида хрома (плотность 1,1 г/см<sup>3</sup>) прилили 20 мл горячего 10 %-ного водного раствора сульфида натрия (плотность 1,15 г/см<sup>3</sup>). Смесь оставили на сутки. Определите ионную силу конечного раствора.
3. К 20 мл горячего 20 %-ного водного раствора хлорида железа (III) (плотность 1,2 г/см<sup>3</sup>) прилили 15 мл горячего 20 %-ного водного раствора силиката натрия (плотность 1,2 г/см<sup>3</sup>). Смесь оставили на сутки на воздухе. Определите ионную силу конечного раствора.
4. К 40 мл горячего 10 %-ного водного раствора сульфата хрома (III) (плотность 1,1 г/см<sup>3</sup>) прилили 10 мл горячего 20 %-ного водного раствора карбоната натрия (плотность 1,2 г/см<sup>3</sup>). Смесь оставили на сутки на воздухе. Определите ионную силу конечного раствора.
5. К 25 мл горячего 10 %-ного водного раствора сульфата железа (III) (плотность 1,1 г/см<sup>3</sup>) прилили 20 мл горячего 20 %-ного водного раствора карбоната натрия (плотность 1,2 г/см<sup>3</sup>). Смесь оставили на сутки на воздухе. Определите ионную силу конечного раствора.
6. К 30 мл горячего 10 %-ного водного раствора сульфата алюминия (плотность 1,1 г/см<sup>3</sup>) прилили 20 мл горячего 10 %-ного водного раствора сульфида натрия (плотность 1,15 г/см<sup>3</sup>). Смесь оставили на сутки на воздухе. Определите ионную силу конечного раствора.
7. К 20 мл горячего 20 %-ного водного раствора хлорида хрома (III) (плотность 1,1 г/см<sup>3</sup>) прилили 20 мл горячего 10 %-ного водного раствора карбоната натрия (плотность 1,15 г/см<sup>3</sup>). Смесь оставили на сутки на воздухе. Определите ионную силу конечного раствора.
8. К 20 мл горячего 20 %-ного водного раствора хлорида хрома (III) (плотность 1,1 г/см<sup>3</sup>) прилили 20 мл горячего 10 %-ного водного раствора силиката натрия (плотность 1,2 г/см<sup>3</sup>). Смесь оставили на сутки на воздухе. Определите ионную силу конечного раствора.
9. К 20 мл горячего 20 %-ного водного раствора хлорида железа (III) (плотность 1,2 г/см<sup>3</sup>) прилили 20 мл горячего 10 %-ного водного раствора сульфида натрия (плотность 1,15 г/см<sup>3</sup>). Смесь оставили на сутки на воздухе. Определите ионную силу конечного раствора.
10. К 40 мл горячего 10 %-ного водного раствора сульфата алюминия (плотность 1,1 г/см<sup>3</sup>) прилили 20 мл горячего 20 %-ного водного раствора силиката натрия (плотность 1,2 г/см<sup>3</sup>). Смесь оставили на сутки на воздухе. Определите ионную силу конечного раствора.

### 3. РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

#### 3.1. КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

Согласно закону Гесса тепловой эффект реакции не зависит от пути процесса, а определяется только начальным и конечным состояниями системы при условии, что давление и объем в течение всего процесса остаются постоянными, а температура начала и конца процесса одинакова.

Из закона Гесса следует уравнение расчета теплового эффекта химической реакции:

$$\Delta_r H_T^\circ = \sum \nu_k \Delta_f H_{T,k}^\circ - \sum \nu_i \Delta_f H_{T,i}^\circ,$$

где  $\nu$  – стехиометрический коэффициент; индекс  $i$  относится к исходным веществам, индекс  $k$  – к продуктам реакции.  $\Delta_f H_T^\circ$  – тепловой эффект образования вещества, приведенный к стандартным условиям при температуре  $T$ .

За стандартные условия принято состояние вещества в чистом виде при давлении 1 атм. Стандартное состояние вещества отмечается верхним индексом « $^\circ$ ». Тепловые эффекты образования веществ для температуры 298 К приводятся в справочной литературе.

При расчете тепловых эффектов химических реакций, протекающих в водных растворах, следует учитывать диссоциацию химических соединений. Для этого следует перейти от молекулярного уравнения реакции к сокращенному ионному уравнению. При составлении ионного уравнения реакции нужно учитывать, что малорастворимые соединения, слабые электролиты (кислоты, основания), оксиды, газообразные вещества на ионы не диссоциируют. Для тех химических соединений, которые диссоциируют в растворе, в расчетах нужно использовать стандартные теплоты образования соответствующих ионов, а для тех, которые не диссоциируют – стандартные теплоты образования соединений.

Зависимость теплового эффекта реакции от температуры описывается уравнением

$$\Delta_r H_T^\circ = \Delta_r H_{298}^\circ + \int_{298}^T \Delta_r C_p dT,$$

Под интегралом находится зависимость теплоемкости от температуры, которая выражается уравнением:

$$\Delta_r C_p = \Delta_r a + \Delta_r bT + \Delta_r c'T^{-2},$$

Коэффициенты  $a, b, c, c'$  определяют из эксперимента или на основании молекулярно-статистических расчетов и приводят в справочной литературе.  $\Delta_r a$ ,  $\Delta_r b$  и  $\Delta_r c'$  (или  $\Delta_r c$  для органических соединений) вычисляют по закону Гесса.

Для определения направления протекания процесса пользуются величиной энергии Гиббса  $\Delta G$ . Энергия Гиббса складывается из изменения энтальпии процесса и так называемого энтропийного фактора:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S,$$

где  $\Delta S$  – изменение энтропии.

Если  $\Delta G < 0$ , то считается, что процесс термодинамически возможен.

Для изолированных систем энтропия является одним из критериев возможности протекания процесса.

Для расчета изменения энтропии в ходе химической реакции применим закон Гесса:

$$\Delta_r S_T^\circ = \sum \nu_k S_{T,k}^\circ - \sum \nu_i S_{T,i}^\circ,$$

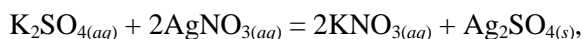
где  $\nu$  – стехиометрический коэффициент; индекс  $i$  относится к исходным веществам, индекс  $k$  – к продуктам реакции.  $S_T^0$  – энтропия образования вещества, приведенная к стандартным условиям при температуре  $T$ .

Зависимость изменения энтропии химической реакции от температуры описывается уравнением:

$$\Delta_r S_T^0 = \Delta_r S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{\Delta_r C_P}{T} dT.$$

### 3.2. ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

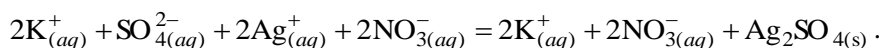
**Пример 1.** Вычислить тепловой эффект и изменение энергии Гиббса реакции



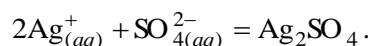
протекающей в водном растворе, при 298 К.

**Решение.** Для решения задачи следует перейти от молекулярного уравнения реакции к сокращенному ионному уравнению. При составлении ионного уравнения реакции следует учитывать, что малорастворимые соединения, слабые электролиты (кислоты, основания), оксиды, газообразные вещества на ионы не диссоциируют.

1. Составить полное ионное уравнение для этой реакции, учитывая, что хлорид серебра относится к малорастворимым соединениям (осадок):



2. Сократив одинаковые компоненты по обе стороны уравнения, получить сокращенное ионное уравнение:



3. Составить таблицу справочных данных, необходимых для расчета:

Компонент	$\text{Ag}_2\text{SO}_{4(s)}$	$\text{Ag}_{(aq)}^+$	$\text{SO}_{4(aq)}^{2-}$
$\Delta_f H_{298}^0$ , кДж/моль	-715,88	105,75	-909,26
$\Delta_f G_{298}^0$ , кДж/моль			

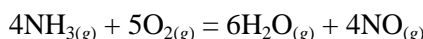
4. Составить уравнение для расчета теплового эффекта реакции и выполнить необходимые вычисления:

$$\begin{aligned} \Delta_r H_{298}^0 &= \Delta_f H_{298}^0(\text{Ag}_2\text{SO}_{4(s)}) - [2\Delta_f H_{298}^0(\text{Ag}_{(aq)}^+) + \Delta_f H_{298}^0(\text{SO}_{4(aq)}^{2-})] = \\ &= -715,88 - [2 \cdot 105,75 + (-909,26)] = -18,12 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

5. Составить уравнение для расчета изменения энергии Гиббса реакции и выполнить необходимые вычисления

$$\begin{aligned} \Delta_r G_{298}^0 &= \Delta_f G_{298}^0(\text{Ag}_2\text{SO}_{4(s)}) - [2\Delta_f G_{298}^0(\text{Ag}_{(aq)}^+) + \Delta_f G_{298}^0(\text{SO}_{4(aq)}^{2-})] = \\ &= -715,88 - [2 \cdot 105,75 + (-909,26)] = -18,12 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

**Пример 2.** Вычислить изменение энергии Гиббса реакции



при 298 К.

**Решение.** 1. Составить таблицу справочных данных, необходимых для расчета:

Компонент	$\text{NH}_{3(g)}$	$\text{O}_{2(g)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(g)}$	$\text{NO}_{(g)}$
$\Delta_f H_{298}^0$ , кДж/моль	-45,94	0	-241,81	91,26



$$S_{298}^{\circ}, \text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1} \quad 192,66 \quad 205,04 \quad 188,72 \quad 210,64$$

2. Составить уравнение для расчета теплового эффекта реакции и выполнить необходимые вычисления:

$$\begin{aligned} \Delta_r H_{298}^{\circ} &= [6\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}_{(g)}) + 4\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{NO}_{(g)})] - [4\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{NH}_{3(g)}) + 5\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{O}_{2(g)})] = \\ &= [6 \cdot (-241,81) + 4 \cdot 91,26] - [4 \cdot (-45,94) + 5 \cdot 0] = -902,06 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

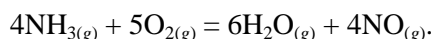
3. Составить уравнение для расчета изменения энтропии реакции в соответствии с законом Гесса и выполнить необходимые вычисления:

$$\begin{aligned} \Delta_r S_{298}^{\circ} &= [6S_{298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}_{(g)}) + 4S_{298}^{\circ}(\text{NO}_{(g)})] - [4S_{298}^{\circ}(\text{NH}_{3(g)}) + 5S_{298}^{\circ}(\text{O}_{2(g)})] = \\ &= [6 \cdot 188,72 + 4 \cdot 210,64] - [4 \cdot 192,66 + 5 \cdot 205,04] = 179,04 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}. \end{aligned}$$

4. Вычислить изменение энергии Гиббса, учитывая разность в размерности теплового эффекта и энтропии:

$$\Delta G_{298}^{\circ} = \Delta_r H_{298}^{\circ} - T\Delta_r S_{298}^{\circ} = -902,06 - 298 \cdot 179,04 \cdot 10^{-3} = -955,41 \text{ кДж/моль}.$$

**Пример 3.** Вычислить изменение энергии Гиббса при 850 К для реакции



**Решение.** 1. Составить таблицу справочных данных, необходимых для расчета:

Компонент	$\text{NH}_{3(g)}$	$\text{O}_{2(g)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(g)}$	$\text{NO}_{(g)}$
$\Delta_f H_{298}^{\circ}$ , кДж/моль	-45,94	0	-241,81	91,26
$S_{298}^{\circ}$ , Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>	192,66	205,04	188,72	210,64
$a$ , Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>	29,80	31,46	30,00	29,58
$b \cdot 10^3$ , Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>	25,48	3,39	10,71	3,85
$c' \cdot 10^{-5}$ , Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>	-1,67	-3,77	0,33	-0,59

2. Пользуясь законом Гесса, найти изменение коэффициентов теплоемкости в ходе процесса:

$$\begin{aligned} \Delta_r a &= [6a(\text{H}_2\text{O}_{(g)}) + 4a(\text{NO}_{(g)})] - [4a(\text{NH}_{3(g)}) + 5a(\text{O}_{2(g)})] = \\ &= (6 \cdot 30,00 + 4 \cdot 29,58) - (4 \cdot 29,80 + 5 \cdot 31,46) = 21,82 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r b &= [6b(\text{H}_2\text{O}_{(g)}) + 4b(\text{NO}_{(g)})] - [4b(\text{NH}_{3(g)}) + 5b(\text{O}_{2(g)})] = \\ &= [(6 \cdot 10,71 + 4 \cdot 3,85) - (4 \cdot 25,48 + 5 \cdot 3,39)] \cdot 10^{-3} = -39,21 \cdot 10^{-3} \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r c'_{298} &= [6c'(\text{H}_2\text{O}_{(g)}) + 4c'(\text{NO}_{(g)})] - [4c'(\text{NH}_{3(g)}) + 5c'(\text{O}_{2(g)})] = \\ &= [(6 \cdot 0,33 + 4 \cdot (-0,59)) - (4 \cdot (-1,67) + 5 \cdot (-3,77))] \cdot 10^5 = 25,15 \cdot 10^5 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}. \end{aligned}$$

3. Вычислить тепловой эффект реакции при 850 К:

$$\begin{aligned} \Delta_r H_T^{\circ} &= \Delta_r H_{298}^{\circ} + \int_{298}^T \Delta_r C_p dT = \Delta_r H_{298}^{\circ} + \int_{298}^T (\Delta_r a + \Delta_r bT + \Delta_r c'T^{-2}) dT = \\ &= \Delta_r H_{298}^{\circ} + \Delta_r a(T - 298) + \frac{\Delta_r b}{2}(T^2 - 298^2) - \Delta_r c' \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right) = \\ &= -902,06 \cdot 10^3 + 21,82 \cdot (850 - 298) - \frac{39,21 \cdot 10^{-3}}{2} \cdot (850^2 - 298^2) - 25,15 \cdot 10^5 \cdot \left( \frac{1}{850} - \frac{1}{298} \right) = \\ &= -896,96 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

4. Вычислить изменение энтропии реакции при 850 К:

$$\Delta_r S_T^{\circ} = \Delta_r S_{298}^{\circ} + \int_{298}^T \frac{\Delta_r C_P}{T} dT = \Delta_r S_{298}^{\circ} + \int_{298}^T \frac{\Delta_r a + \Delta_r bT + \Delta_r c'T^{-2}}{T} dT =$$

$$= \Delta_r S_{298}^{\circ} + \Delta_r a \ln \frac{T}{298} + \Delta_r b(T - 298) - \frac{\Delta_r c'}{2} \left( \frac{1}{T^2} - \frac{1}{298^2} \right) =$$

$$= 179,04 + 21,82 \cdot \ln \frac{850}{298} - 39,21 \cdot 10^{-3} \cdot (850 - 298) - \frac{25,15 \cdot 10^5}{2} \cdot \left( \frac{1}{850^2} - \frac{1}{298^2} \right) = 192,74 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}.$$

5. Вычислить изменение энергии Гиббса, учитывая размерности теплового эффекта и энтропии:

$$\Delta G_{850}^{\circ} = \Delta_r H_{850}^{\circ} - T \Delta_r S_{850}^{\circ} = -896,96 - 850 \cdot 192,74 \cdot 10^{-3} = -1060,789 \text{ кДж/моль}.$$

### 3.3. ЗАДАЧИ ДЛЯ РЕШЕНИЯ

#### 3.3.1. ВЫЧИСЛИТЬ ТЕПЛОВОЙ ЭФФЕКТ И ИЗМЕНЕНИЕ ЭНЕРГИИ ГИББСА ПРИ 298 К ДЛЯ РЕАКЦИИ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

Реакции надо уравнять (окислительно-восстановительные реакции надо опознать и применить метод полу-реакций).

№	Схема реакции
1.	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 (\text{aq}) + \text{BaCl}_2 (\text{aq}) = \text{AlCl}_3 (\text{aq}) + \text{BaSO}_4 (\text{тв.})$
2.	$\text{Br}_2 (\text{aq}) + \text{KCrO}_2 (\text{aq}) + \text{KOH} (\text{aq}) = \text{KBr} (\text{aq}) + \text{K}_2\text{CrO}_4 (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} (\text{ж})$ для $\text{Br}_2 (\text{aq})$ : $\Delta_f H_{298}^{\circ} = -2,59 \text{ кДж/моль}$ ; $\Delta_f G_{298}^{\circ} = -41,48 \text{ кДж/моль}$ для $\text{CrO}_2 (\text{aq})$ : $\Delta_f H_{298}^{\circ} = -620,5 \text{ кДж/моль}$ ; $\Delta_f G_{298}^{\circ} = -612,10 \text{ кДж/моль}$
3.	$\text{C} (\text{графит}) + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 (\text{aq}) + \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{aq}) = \text{CO}_2 (\text{г}) + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 (\text{aq}) + \text{K}_2\text{SO}_4 (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} (\text{ж})$
4.	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 (\text{тв.}) + \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{aq}) = \text{CaSO}_4 (\text{тв.}) + \text{H}_3\text{PO}_4 (\text{aq})$ при $25^{\circ}\text{C}$ для $\text{H}_3\text{PO}_4 (\text{aq})$ : $\Delta_f H_{298}^{\circ} = -1277,5 \text{ кДж/моль}$ ; $\Delta_f G_{298}^{\circ} = -1143,0 \text{ кДж/моль}$
5.	$\text{CaCl}_2 (\text{aq}) + \text{Na}_2\text{CO}_3 (\text{aq}) = \text{CaCO}_3 (\text{тв.}) + 2\text{NaCl} (\text{aq})$
6.	$\text{Cd} (\text{тв.}) + \text{CuSO}_4 (\text{aq}) = \text{CdSO}_4 (\text{aq}) + \text{Cu} (\text{тв.})$
7.	$\text{CuO} (\text{тв.}) + \text{NH}_4\text{OH} (\text{aq}) = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2 (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} (\text{ж})$ для $\text{NH}_4\text{OH} (\text{aq})$ : $\Delta_f H_{298}^{\circ} = -362,5 \text{ кДж/моль}$ ; $\Delta_f G_{298}^{\circ} = -263,0 \text{ кДж/моль}$
8.	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 (\text{aq}) + \text{MnO}_2 (\text{тв.}) + \text{H}_2\text{O} (\text{ж}) = \text{FeSO}_4 (\text{aq}) + \text{HMnO}_4 (\text{aq}) + \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{aq})$
9.	$\text{Hg} (\text{ж}) + \text{HNO}_3 (\text{aq}) = \text{Hg}(\text{NO}_3)_2 (\text{aq}) + \text{NO} (\text{г}) + \text{H}_2\text{O} (\text{ж})$
10.	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 (\text{тв.}) + \text{KNO}_3 (\text{aq}) = \text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 (\text{aq}) + \text{KCl} (\text{aq})$
11.	$\text{HI} (\text{aq}) + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 (\text{aq}) + \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{aq}) = \text{I}_2 (\text{aq}) + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 (\text{aq}) + \text{K}_2\text{SO}_4 (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} (\text{ж})$ для $\text{I}_2 (\text{aq})$ : $\Delta_f H_{298}^{\circ} = 22,6 \text{ кДж/моль}$ ; $\Delta_f G_{298}^{\circ} = 16,0 \text{ кДж/моль}$
12.	$\text{I}_2 (\text{г}) + \text{H}_2\text{O} (\text{ж}) + \text{Na}_2\text{SO}_3 (\text{aq}) = 2\text{HI} (\text{aq}) + \text{Na}_2\text{SO}_4 (\text{aq})$
13.	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 (\text{aq}) + \text{FeSO}_4 (\text{aq}) + \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{aq}) = \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 (\text{aq}) + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 (\text{aq}) + \text{K}_2\text{SO}_4 (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} (\text{ж})$
14.	$\text{K}_2\text{CrO}_4 (\text{aq}) + \text{KI} (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} (\text{ж}) = \text{I}_2 (\text{aq}) + \text{KCrO}_2 (\text{aq}) + \text{KOH} (\text{aq})$ для $\text{CrO}_2 (\text{aq})$ : $\Delta_f H_{298}^{\circ} = -620,5 \text{ кДж/моль}$ ; $\Delta_f G_{298}^{\circ} = -612,1 \text{ кДж/моль}$ для $\text{I}_2 (\text{aq})$ : $\Delta_f H_{298}^{\circ} = 22,6 \text{ кДж/моль}$ ; $\Delta_f G_{298}^{\circ} = 16 \text{ кДж/моль}$
15.	$\text{KI} (\text{aq}) + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 (\text{aq}) + \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{aq}) = \text{KIO}_3 (\text{aq}) + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 (\text{aq}) + \text{K}_2\text{SO}_4 (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} (\text{ж})$
16.	$\text{KMnO}_4 (\text{aq}) + \text{FeSO}_4 (\text{aq}) + \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{aq}) = \text{MnSO}_4 (\text{aq}) + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 (\text{aq}) + \text{K}_2\text{SO}_4 (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} (\text{ж})$
17.	$\text{KMnO}_4 (\text{aq}) + \text{MnSO}_4 (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} (\text{ж}) = \text{MnO}_2 (\text{тв.}) + \text{K}_2\text{SO}_4 (\text{aq}) + \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{aq})$
18.	$\text{KMnO}_4 (\text{aq}) + \text{Na}_2\text{SO}_3 (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} (\text{ж}) = \text{MnO}_2 (\text{тв.}) + \text{KOH} (\text{aq}) + \text{Na}_2\text{SO}_4 (\text{aq})$
19.	$\text{KMnO}_4 (\text{aq}) + \text{Na}_2\text{SO}_3 (\text{aq}) + \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{aq}) = \text{MnSO}_4 (\text{aq}) + \text{K}_2\text{SO}_4 (\text{aq}) + \text{Na}_2\text{SO}_4 (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} (\text{ж})$
20.	$\text{KMnO}_4 (\text{aq}) + \text{NaBr} (\text{aq}) + \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{aq}) = \text{NaBrO}_3 (\text{aq}) + \text{K}_2\text{SO}_4 (\text{aq}) + \text{MnSO}_4 (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} (\text{ж})$
21.	$\text{KMnO}_4 (\text{aq}) + \text{NaNO}_2 (\text{aq}) + \text{KOH} (\text{aq}) = \text{K}_2\text{MnO}_4 (\text{aq}) + \text{NaNO}_3 (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} (\text{ж})$ ;

№	Схема реакции
	для $\text{MnO}_4^{2-}(\text{aq})$ : $\Delta_f H^\circ_{298} = -655,2$ кДж/моль; $\Delta_f G^\circ_{298} = -449$ кДж/моль
22.	$\text{KMnO}_4(\text{aq}) + \text{NaNO}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) = \text{MnSO}_4(\text{aq}) + \text{K}_2\text{SO}_4(\text{aq}) + \text{NaNO}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж})$
23.	$\text{KMnO}_4(\text{aq}) + \text{HCl}(\text{aq}) = \text{KCl}(\text{aq}) + \text{MnCl}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж}) + \text{Cl}_2(\text{r})$
24.	$\text{KMnO}_4(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) = \text{MnSO}_4(\text{aq}) + \text{K}_2\text{SO}_4(\text{aq}) + \text{O}_2(\text{r})$ ; для $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$ : $\Delta_f H^\circ_{298} = -191,2$ кДж/моль; $\Delta_f G^\circ_{298} = -134,0$ кДж/моль
25.	$\text{KMnO}_4(\text{aq}) + \text{KI}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) = \text{MnSO}_4(\text{aq}) + \text{I}_2(\text{aq}) + \text{K}_2\text{SO}_4(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж})$ ; для $\text{I}_2(\text{aq})$ : $\Delta_f H^\circ_{298} = 22,6$ кДж/моль; $\Delta_f G^\circ_{298} = 16$ кДж/моль
26.	$\text{KMnO}_4(\text{aq}) + \text{KNO}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж}) = \text{MnO}_2(\text{тв.}) + \text{KNO}_3(\text{aq}) + \text{KOH}(\text{aq})$
27.	$\text{MnO}_2(\text{тв.}) + \text{NaHSO}_4(\text{aq}) = \text{NaMnO}_4(\text{aq}) + \text{NaHSO}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж}) + \text{SO}_2(\text{r})$
28.	$\text{KMnO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{KOH} = \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ для $\text{MnO}_4^{2-}(\text{aq})$ : $\Delta_f H^\circ_{298} = -655,20$ кДж/моль; $\Delta_f G^\circ_{298} = -449,00$ кДж/моль
29.	$\text{Na}_3\text{AlF}_6(\text{тв., а}) + \text{NaOH}(\text{aq}) = \text{NaAlO}_2(\text{тв.}) + \text{NaF}(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$ для $\text{NaAlO}_2(\text{тв.})$ : $\Delta_f H^\circ_{298} = -1133,03$ кДж/моль; $\Delta_f G^\circ_{298} = -1070,00$ кДж/моль
30.	$\text{Pt}(\text{тв.}) + \text{HNO}_3(\text{aq}) + \text{HCl}(\text{aq}) = \text{H}_2[\text{PtCl}_6](\text{aq}) + \text{NO}(\text{r}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж})$

**3.3.2. ВЫЧИСЛИТЬ ТЕПЛОТОВЫЙ ЭФФЕКТ И ЭНЕРГИЮ ГИББСА РЕАКЦИИ ПРИ ЗАДАННОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ**

№	Уравнение реакции	T, °C
1.	$2\text{CO}(\text{r}) + \text{SO}_2(\text{r}) = \text{S}_2(\text{r}) + 2\text{CO}_2(\text{r})$	850
2.	$2\text{NaHCO}_3(\text{тв.}) = \text{Na}_2\text{CO}_3(\text{тв.}) + \text{H}_2\text{O}(\text{r}) + \text{CO}_2(\text{r})$	900
3.	$2\text{NO}_2(\text{r}) + \text{O}_3(\text{r}) = \text{O}_2(\text{r}) + \text{N}_2\text{O}_5(\text{r})$	800
4.	$4\text{H}_2\text{S}(\text{r}) + 2\text{SO}_2(\text{r}) = 3\text{S}_2(\text{r}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{r})$	850
5.	$4\text{HCl}(\text{r}) + \text{O}_2(\text{r}) = 2\text{H}_2\text{O}(\text{r}) + 2\text{Cl}_2(\text{r})$	700
6.	$4\text{CO}(\text{r}) + 2\text{SO}_2(\text{r}) = \text{S}_2(\text{r}) + 4\text{CO}_2(\text{r})$	850
7.	$\text{CH}_4(\text{r}) + 2\text{H}_2\text{S}(\text{r}) = \text{CS}_2(\text{r}) + 4\text{H}_2(\text{r})$	850
8.	$\text{CH}_4(\text{r}) + 2\text{O}_2(\text{r}) = \text{CO}_2(\text{r}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{r})$	850
9.	$\text{CH}_4(\text{r}) + \text{CO}_2(\text{r}) = 2\text{CO}(\text{r}) + 2\text{H}_2(\text{r})$	850
10.	$\text{CuS}(\text{тв.}) + \text{O}_2(\text{r}) = \text{Cu}(\text{r}) + \text{SO}_2(\text{r})$	800
11.	$\text{CuSO}_4(\text{тв.}) = \text{CuO}(\text{тв.}) + \text{SO}_3(\text{r})$	1000
12.	$\text{CuCO}_3(\text{тв.}) = \text{CuO}(\text{тв.}) + \text{CO}_2(\text{r})$ ; для $\text{CuCO}_3(\text{тв.})$ : $\Delta_f H^\circ_{298} = -596$ кДж/моль, $S^\circ_{298} = 88$ Дж/(моль·К), $a = 92$ Дж/(моль·К), $b = 39 \cdot 10^{-3}$ Дж/(моль·К), $c' = -18 \cdot 10^5$ Дж/(моль·К)	1000
13.	$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{тв.}) + 3\text{CO}(\text{r}) = 2\text{Fe}(\text{a}) + 3\text{CO}_2(\text{r})$	700
14.	$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{тв.}) + \text{C}(\text{графит}) = \text{Fe}(\text{a}) + \text{CO}_2(\text{r})$	1500
15.	$\text{MgCO}_3(\text{r}) = \text{MgO}(\text{r}) + \text{CO}_2(\text{r})$	800
16.	$\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{a}) + 2\text{C}(\text{графит}) = \text{Na}_2\text{S}(\text{тв.}) + 2\text{CO}_2(\text{r})$	800
17.	$\text{PbCO}_3(\text{тв.}) + \text{H}_2\text{S}(\text{r}) = \text{PbS}(\text{тв.}) + \text{H}_2\text{O}(\text{r}) + \text{CO}_2(\text{r})$	500
18.	$\text{SiO}_2(\text{кварц-а}) + 4\text{HF}(\text{r}) = \text{SiF}_4(\text{r}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{r})$	800
19.	$\text{CaCO}_3(\text{кальцит}) = \text{CaO}(\text{тв.}) + \text{CO}_2(\text{r})$	800
20.	$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{корунд}) + \text{Na}_2\text{CO}_3(\text{a}) = 2\text{NaAlO}_2(\text{тв.}) + \text{CO}_2(\text{r})$	450
21.	$\text{TiO}_2(\text{рутил}) + \text{CCl}_4(\text{r}) = \text{TiCl}_4(\text{r}) + \text{CO}_2(\text{r})$	700
22.	$2\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{тв.}) = \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{тв.}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{r})$ ; для $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{тв.})$ : $\Delta_f H^\circ_{298} = -823$ кДж/моль, $S^\circ_{298} = -105$ Дж/(моль·К), $a = 85,51$ Дж/(моль·К), $b = 123,24 \cdot 10^{-3}$ Дж/(моль·К), $c' = -15,12 \cdot 10^5$ Дж/(моль·К)	900
23.	$2\text{PbS}(\text{тв.}) + 3\text{O}_2(\text{r}) = 2\text{PbO}(\text{тв., желтый}) + 2\text{SO}_2(\text{r})$	500
24.	$\text{Ni}(\text{OH})_2(\text{тв.}) = \text{NiO}(\text{тв.}) + \text{H}_2\text{O}(\text{r})$ ; для $\text{Ni}(\text{OH})_2(\text{тв.})$ : $\Delta_f H^\circ_{298} = -547,1$ кДж/моль, $S^\circ_{298} = 88$ Дж/(моль·К)	1000

№	Уравнение реакции	T, °C
	$a = 88 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}), b = 93 \cdot 10^{-3} \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}), c' = 13 \cdot 10^5 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$	
25.	$\text{Cu}(\text{OH})_2 (\text{тв}) = \text{CuO} (\text{тв}) + \text{H}_2\text{O} (\text{г});$ для $\text{Cu}(\text{OH})_2 (\text{тв}): \Delta_f H_{298}^\circ = -443,09 \text{ кДж}/\text{моль}, S_{298}^\circ = 81 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}),$ $a = 87 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}), b = 23,3 \cdot 10^{-3} \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}), c' = -5,4 \cdot 10^5 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$	1000
26.	$4\text{CuS} (\text{тв}) = 2\text{Cu}_2\text{S} (\text{тв}) + \text{S}_2 (\text{г})$	1200
27.	$\text{Cu}_2\text{O} (\text{тв}) + \text{FeS} (\text{тв}) = \text{Cu}_2\text{S} (\text{тв}) + \text{FeO} (\text{тв})$	1200
28.	$6\text{FeO} (\text{тв}) + 4\text{O}_2 (\text{г}) = 2\text{Fe}_3\text{O}_4 (\text{тв})$	1400
29.	$3\text{CaSO}_4 (\text{тв}) + \text{CaS} (\text{тв}) = 4\text{CaO} (\text{тв}) + 4\text{SO}_2 (\text{г})$	1000
30.	$\text{CaSO}_4 (\text{тв}) + 4\text{CO} (\text{г}) = \text{CaS} (\text{тв}) + 4\text{CO}_2 (\text{г})$	1000

## 4. РАСЧЕТ КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ ПРИ ЗАДАННОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

### 4.1. КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

Химическая термодинамика позволяет определить константу равновесия при какой-либо температуре, если известны константы равновесия при другой температуре и тепловой эффект реакции с применением интегральной формы уравнения изобары химической реакции

$$\ln K_{T_2} = \ln K_{T_1} + \frac{\Delta_r H_T^\circ}{R} \left( \frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right)$$

Уравнение изобары применимо для узкого температурного интервала и широко применяется для оценки констант гидролиза или диссоциации при нагревании растворов, а также для расчета изменения произведения растворимости в зависимости от температуры раствора.

Для расчета константы равновесия при заданной температуре в достаточно широком температурном интервале применяют метод Темкина-Шварцмана или метод приведенных энергий Гиббса. По методу Темкина-Шварцмана вычисляют энергию Гиббса при заданной температуре по уравнению

$$\Delta_r G_T^0 = \Delta_r H_{298}^0 - T \Delta_r S_{298}^0 - T(\Delta_r a M_0 + \Delta_r b M_1 + \Delta_r c' M_{-2})$$

В этой формуле  $M_0, M_1, M_2$  – заранее рассчитанные численные значения, являющиеся частью зависимости теплоемкости от температуры.

После расчета энергии Гиббса вычисляют константу равновесия по формуле

$$K = e^{-\frac{\Delta_r G}{RT}}$$

Поэтому следует обратить внимание на размерность!!! Энергия Гиббса должна быть выражена в Дж/моль!

По методу приведенных энергий Гиббса вычисляют константу равновесия по формуле

$$\ln K_T = -\frac{1}{R} \left( \Delta_r \left( \frac{G_T^\circ - H_0^\circ}{T} \right) + \frac{\Delta_r H_0^\circ}{T} \right)$$

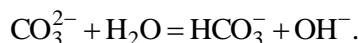
Значения  $\Delta_f H_0^\circ$  (энтальпии при абсолютном нуле) и  $\frac{G_T^\circ - H_0^\circ}{T} = -\Phi_T$  (приведенной энергии Гиббса) приводятся в справочной литературе.

### 4.2. ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

#### 4.2.1. ПРИМЕНЕНИЕ УРАВНЕНИЯ ИЗОБАРЫ

**Пример 4.** Вычислить значение константы гидролиза карбоната натрия по первой ступени при 25 и 90°C.

**Решение.** 1. Составить ионное уравнение первой ступени гидролиза карбонат-иона



2. Составить таблицу справочных данных, необходимых для расчета:

Компонент	$\text{OH}^-_{(aq)}$	$\text{HS}^-_{(aq)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(ж)}$	$\text{S}^{2-}_{(aq)}$
$\Delta_f H_{298}^\circ$ , кДж/моль	-230,02	-17,57	-285,83	32,64
$\Delta_f G_{298}^\circ$ , кДж/моль				

3. Вычислить изменение энергии Гиббса реакции гидролиза при 25°C

$$\begin{aligned} \Delta_h G_{298}^\circ &= [\Delta_f G_{298}^\circ(\text{OH}^-_{aq}) + \Delta_f G_{298}^\circ(\text{HCO}_3^-_{aq})] - [\Delta_f G_{298}^\circ(\text{H}_2\text{O}_l) + \Delta_f G_{298}^\circ(\text{CO}_3^{2-}_{aq})] = \\ &= [(-157,35) + (-586,56)] - [(-237,23) + (-527,60)] = 20,92 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

4. Вычислить значение константы гидролиза карбонат-иона по первой ступени при 25°C

$$\begin{aligned} \ln K_{h_1}^{298} &= -\frac{\Delta_h G_{298}^\circ}{RT} = -\frac{20920}{8,31 \cdot 298} = -8,45; \\ K_{h_1}^{298} &= e^{\ln K_{h_1}^{298}} = e^{-8,45} = 2,14 \cdot 10^{-4}. \end{aligned}$$

5. Вычислить тепловой эффект реакции гидролиза

$$\begin{aligned} \Delta_h H_{298}^\circ &= [\Delta_f H_{298}^\circ(\text{OH}^-_{aq}) + \Delta_f H_{298}^\circ(\text{HCO}_3^-_{aq})] - [\Delta_f H_{298}^\circ(\text{H}_2\text{O}_l) + \Delta_f H_{298}^\circ(\text{CO}_3^{2-}_{aq})] = \\ &= [(-230,02) + (-691,28)] - [(-285,83) + (-676,40)] = 40,93 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

6. По уравнению изобары химической реакции вычислить константу гидролиза при 90°C

$$\begin{aligned} \ln K_{h_1}^{363} &= \ln K_{h_1}^{298} + \frac{\Delta_h H_{298}^\circ}{R} \cdot \frac{363-298}{363 \cdot 298} = -8,45 + \frac{40930}{8,31} \cdot \frac{363-298}{363 \cdot 298} = -5,49; \\ K_{h_1}^{363} &= e^{\ln K_{h_1}^{363}} = e^{-5,49} = 4,13 \cdot 10^{-3}. \end{aligned}$$

#### 4.2.2. МЕТОД ТЕМКИНА-ШВАРЦМАНА

**Пример 5.** Вычислить энергию Гиббса реакции  $4\text{NH}_3_{(г)} + 5\text{O}_2_{(г)} = 6\text{H}_2\text{O}_{(г)} + 4\text{NO}_{(г)}$  при 850 К.

**Решение.** 1. Составить таблицу справочных данных, необходимых для расчета:

Компонент	$\text{NH}_3_{(г)}$	$\text{O}_2_{(г)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(г)}$	$\text{NO}_{(г)}$
$\Delta_f H_{298}^\circ$ , кДж/моль	-45,94	0	-241,81	91,26
$S_{298}^\circ$ , Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>	192,66	205,04	188,72	210,64
$a$ , Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>	29,80	31,46	30,00	29,58
$b \cdot 10^3$ , Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>	25,48	3,39	10,71	3,85
$c \cdot 10^{-5}$ , Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>	-1,67	-3,77	0,33	-0,59

2. Составить уравнение для расчета теплового эффекта реакции при 298 К и произвести необходимые вычисления:

$$\begin{aligned} \Delta_r H_{298}^\circ &= [6\Delta_f H_{298}^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(г)}) + 4\Delta_f H_{298}^\circ(\text{NO}_{(г)})] - [4\Delta_f H_{298}^\circ(\text{NH}_3_{(г)}) + 5\Delta_f H_{298}^\circ(\text{O}_2_{(г)})] = \\ &= [6(-241,81) + 4 \cdot 91,26] - [4(-45,94) + 5 \cdot 0] = -902,06 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

3. Составить уравнение для расчета изменения энтропии реакции в соответствии с законом Гесса и произвести необходимые вычисления:

$$\begin{aligned} \Delta_r S_{298}^\circ &= [6S_{298}^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(г)}) + 4S_{298}^\circ(\text{NO}_{(г)})] - [4S_{298}^\circ(\text{NH}_3_{(г)}) + 5S_{298}^\circ(\text{O}_2_{(г)})] = \\ &= [6 \cdot 188,72 + 4 \cdot 210,64] - [4 \cdot 192,66 + 5 \cdot 205,04] = 179,04 \text{ Дж·моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}. \end{aligned}$$

4. Пользуясь законом Гесса, найти изменение коэффициентов теплоемкости в ходе процесса:

$$\Delta_r a = [6a(\text{H}_2\text{O}_{(g)}) + 4a(\text{NO}_{(g)})] - [4a(\text{NH}_3_{(g)}) + 5a(\text{O}_2_{(g)})] = \\ = (6 \cdot 30,00 + 4 \cdot 29,58) - (4 \cdot 29,80 + 5 \cdot 31,46) = 21,82 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}.$$

$$\Delta_r b = [6b(\text{H}_2\text{O}_{(g)}) + 4b(\text{NO}_{(g)})] - [4b(\text{NH}_3_{(g)}) + 5b(\text{O}_2_{(g)})] = \\ = [(6 \cdot 10,71 + 4 \cdot 3,85) - (4 \cdot 25,48 + 5 \cdot 3,39)] \cdot 10^{-3} = -39,21 \cdot 10^{-3} \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}.$$

$$\Delta_r c'_{298} = [6c'(\text{H}_2\text{O}_{(g)}) + 4c'(\text{NO}_{(g)})] - [4c'(\text{NH}_3_{(g)}) + 5c'(\text{O}_2_{(g)})] = \\ = [(6 \cdot 0,33 + 4(-0,59)) - [4(-1,67) + 5(-3,77)]] \cdot 10^5 = 25,15 \cdot 10^5 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}.$$

5. В таблице 45 краткого справочника физико-химических величин находят значения интегралов  $M_0$ ,  $M_1$  и  $M_2$  при температуре 800 К и 900 К. Величины для 850 К находят как среднее арифметическое для значений температуры 800 и 900 К.

$T, \text{ К}$	$M_0$	$M_1 \cdot 10^{-3}$	$M_2 \cdot 10^{-6}$	$M_{-2} \cdot 10^5$
800	0,3597	0,1574	0,0733	0,2213
900	0,4361	0,2012	0,1004	0,2521
850	0,3979	0,1793		0,2376

6. Подставить данные в расчетную формулу:

$$\Delta_r G_T^0 = \Delta_r H_{298}^0 - T \Delta_r S_{298}^0 - T(\Delta_r a M_0 + \Delta_r b M_1 + \Delta_r c' M_{-2}):$$

$$\Delta_r G_{850}^0 = \Delta_r H_{298}^0 - 850 \cdot \Delta_r S_{298}^0 - 850 \cdot (\Delta_r a M_0 + \Delta_r b M_1 + \Delta_r c' M_{-2}) = \\ = -902060 - 850 \cdot 179,04 - 850 \cdot (21,82 \cdot 0,3979 + (-39,21 \cdot 10^{-3}) \cdot 0,1793 \cdot 10^3 + 25,15 \cdot 10^5 \cdot 0,2376 \cdot 10^{-5}) = \\ = -902060 - 152184 - 850 \cdot (8,68 - 7,03 + 5,98) = \\ = -902060 - 152184 - 850 \cdot 7,63 = -902060 - 152184 - 6486 = \\ = -1060730 \text{ Дж} / \text{моль} = -1060,73 \text{ кДж} / \text{моль}$$

7. Вычислить константу равновесия по формуле:

$$K = e^{-\frac{\Delta_r G_T^0}{RT}}; K_{850} = e^{-\frac{\Delta_r G_{850}^0}{850R}} = \exp\left(-\frac{-1060,73 \cdot 10^3}{8,314 \cdot 850}\right) = e^{150} = 1,5 \cdot 10^{65}$$

#### 4.2.3. МЕТОД ПРИВЕДЕННЫХ ЭНЕРГИЙ ГИББСА

**Пример 6.** Вычислить энергию Гиббса реакции  $4\text{NH}_3_{(r)} + 5\text{O}_2_{(r)} = 6\text{H}_2\text{O}_{(r)} + 4\text{NO}_{(r)}$  при 850 К.

**Решение.** Для вычисления константы равновесия методом приведенных энергий Гиббса следует воспользоваться данными таблицы 50 краткого справочника физико-химических величин.

Данная таблица содержит данные по приведенным энергиям Гиббса ( $\Phi_T$ ) и изменениям энтальпии образования при 0 К, которые необходимы для данного расчета.

Значения приведенных энергий Гиббса рассчитаны для определенных температур. Для температуры 850 К берется среднее арифметическое между данными для температуры 800 и 900 К.

таблица справочных данных, необходимых для расчета:

Компонент	$\text{NH}_3_{(r)}$	$\text{O}_2_{(r)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(r)}$	$\text{NO}_{(r)}$
$\Delta_f H_0^0$ , кДж/моль	-39,22	0	-238,91	90,15

$$\Phi_T = -\frac{G_T^0 - H_0^0}{T}, \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$$

800 К	194,46	205,16	188,84	210,07
-------	--------	--------	--------	--------

900 К	199,25	208,75	192,9	213,70
850 К	196,86	206,96	190,87	211,90

2. Составить уравнение для расчета теплового эффекта реакции при 0 К и произвести необходимые вычисления:

$$\Delta_r H_0^\circ = [6\Delta_f H_0^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(g)}) + 4\Delta_f H_0^\circ(\text{NO}_{(g)})] - [4\Delta_f H_0^\circ(\text{NH}_3_{(g)}) + 5\Delta_f H_0^\circ(\text{O}_2_{(g)})] =$$

$$= [6(-238,91) + 4 \cdot 90,15] - [4(-39,22) + 5 \cdot 0] = -1072,86 + 156,88 = -915,98 \text{ кДж/моль.}$$

3. Составить уравнение для расчета приведенной энергии Гиббса реакции при 850 К и произвести необходимые вычисления:

$$\Delta_r \left( \frac{G_T^\circ - H_0^\circ}{T} \right) = [6(-\Phi_T(\text{H}_2\text{O}_{(g)})) + 4(-\Phi_T(\text{NO}_{(g)}))] - [4 \cdot (-\Phi_T(\text{NH}_3_{(g)})) + 5 \cdot (-\Phi_T(\text{O}_2_{(g)}))] =$$

$$= [6 \cdot (-190,87) + 4 \cdot (-211,90)] - [4 \cdot (-196,86) + 5 \cdot (-206,96)] = -170,58 \text{ Дж/моль К.}$$

Вычислить значение логарифма константы равновесия по формуле:

$$\ln K_T = -\frac{1}{R} \left( \Delta_r \left( \frac{G_T^\circ - H_0^\circ}{T} \right) + \frac{\Delta_r H_0^\circ}{H} \right) = -\frac{1}{8,314} \left( -170,58 + \frac{-915980}{850} \right) = 150,20$$

$$K = e^{\ln K_T} = e^{150,20} = 1,71 \cdot 10^{65}$$

### 4.3. ЗАДАЧИ ДЛЯ РЕШЕНИЯ

#### 4.3.1. ВЫЧИСЛИТЬ КОНСТАНТУ РАВНОВЕСИЯ РЕАКЦИИ, ПРОТЕКАЮЩЕЙ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ ПРИ 25°C И ЗАДАННОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

№	Вещество	Процесс	T, °C	$\Delta_f G_{298}^\circ; \Delta_f H_{298}^\circ$ , кДж/моль
1.	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ba}$	гидролиз	60	$\Delta_f G_{298}^\circ(\text{CH}_3\text{COOH}_{aq}) = -396,5$ $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{CH}_3\text{COOH}_{aq}) = -485,2$
2.	$\text{Ag}_2\text{CO}_3$	растворимость	80	См. краткий справочник
3.	$\text{NH}_4\text{NO}_3$	гидролиз	80	$\Delta_f G_{298}^\circ(\text{NH}_4\text{OH}_{aq}) = -366,2$ $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{NH}_4\text{OH}_{aq}) = -264,0$
4.	$\text{Hg}_2\text{CrO}_4$	растворимость	90	См. краткий справочник
5.	$\text{Na}_3\text{PO}_4$	гидролиз	70	См. краткий справочник
6.	$\text{CaCO}_3$	растворимость	60	См. краткий справочник
7.	$\text{Na}_2\text{HPO}_3$	гидролиз	90	См. краткий справочник
8.	$\text{CaSO}_4$	растворимость	70	См. краткий справочник
9.	$\text{FeCl}_3$	гидролиз	60	$\Delta_f G_{298}^\circ(\text{FeOH}_{aq}^{2+}) = -229,4$ $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{FeOH}_{aq}^{2+}) = -286,2$
10.	$\text{PbCl}_2$	растворимость	80	$\Delta_f G_{298}^\circ(\text{Pb}_{aq}^{2+}) = -24,4$ $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{Pb}_{aq}^{2+}) = -0,92$
11.	$\text{MnCl}_2$	гидролиз	70	$\Delta_f G_{298}^\circ(\text{MnOH}_{aq}^+) = -406,8$ $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{MnOH}_{aq}^+) = -445,6$
12.	$\text{Li}_3\text{PO}_4$	растворимость	90	См. краткий справочник

№	Вещество	Процесс	T, °C	$\Delta_f G_{298}^0; \Delta_f H_{298}^0$ , кДж/моль
13.	Sn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	гидролиз	80	$\Delta_f G_{298}^0(\text{SnOH}_{aq}^+) = -255,2$ $\Delta_f H_{298}^0(\text{SnOH}_{aq}^+) = -287,0$
14.	PbI <sub>2</sub>	растворимость	80	$\Delta_f G_{298}^0(\text{Pb}_{aq}^{2+}) = -24,4$ $\Delta_f H_{298}^0(\text{Pb}_{aq}^{2+}) = -0,92$
15.	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	гидролиз	70	$\Delta_f G_{298}^0(\text{ZnOH}_{aq}^+) = -333,3$ $\Delta_f H_{298}^0(\text{ZnOH}_{aq}^+) = -383,3$
16.	HCOOK	гидролиз	90	$\Delta_f G_{298}^0(\text{HCOOH}_{aq}) = -351,5$ $\Delta_f H_{298}^0(\text{HCOOH}_{aq}) = -426,2$
17.	K <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	гидролиз	60	См. краткий справочник
18.	Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	растворимость	60	См. краткий справочник
19.	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	гидролиз	80	
20.	AgCN	растворимость	80	См. краткий справочник
21.	KHCO <sub>3</sub>	гидролиз	70	$\Delta_f G_{298}^0(\text{H}_2\text{CO}_{3, aq}) = -623,3$ $\Delta_f H_{298}^0(\text{H}_2\text{CO}_{3, aq}) = -699,0$
22.	BaSO <sub>3</sub>	растворимость	60	См. краткий справочник
23.	Na <sub>2</sub> S	гидролиз	90	См. краткий справочник
24.	Zn(OH) <sub>2</sub>	растворимость	90	См. краткий справочник
25.	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	гидролиз	60	См. краткий справочник
26.	CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	растворимость	70	См. краткий справочник
27.	NaNO <sub>2</sub>	гидролиз	80	$\Delta_f G_{298}^0(\text{HNO}_{2, aq}) = -115,9$ $\Delta_f H_{298}^0(\text{HNO}_{2, aq}) = -55,8$
28.	BaCO <sub>3</sub>	растворимость	90	См. краткий справочник
29.	MgCO <sub>3</sub>	растворимость	70	См. краткий справочник
30.	Fe(OH) <sub>2</sub>	растворимость	70	См. краткий справочник

**4.3.2. ВЫЧИСЛИТЬ КОНСТАНТУ РАВНОВЕСИЯ РЕАКЦИИ ПРИ ЗАДАННОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ МЕТОДОМ ТЕМКИНА-ШВАРЦМАНА И ПО МЕТОДУ ПРИВЕДЕННЫХ ЭНЕРГИЙ ГИББСА**

№	Реакция	Температура, °C
1.	$2\text{HBr}_{(r)} = \text{H}_{2(r)} + \text{Br}_{2(r)}$	827
2.	$\text{CO}_{2(r)} + 4\text{H}_{2(r)} = \text{CH}_{4(r)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(r)}$	402
3.	$2\text{HCl}_{(r)} = \text{Cl}_{2(r)} + \text{H}_{2(r)}$	1227
4.	$2\text{N}_{2(r)} + \text{O}_{2(r)} = 2\text{N}_2\text{O}_{(r)}$	1227
5.	$\text{N}_{2(r)} + \text{O}_{2(r)} = 2\text{NO}_{(r)}$	1127
6.	$4\text{HCl}_{(r)} + \text{O}_{2(r)} = 2\text{H}_2\text{O}_{(r)} + 2\text{Cl}_{2(r)}$	430
7.	$\text{CO}_{(r)} + 3\text{H}_{2(r)} = \text{CH}_{4(r)} + \text{H}_2\text{O}_{(r)}$	427
8.	$2\text{H}_2\text{S}_{(r)} = 2\text{H}_{2(r)} + \text{S}_{2(r)}$	727
9.	$\text{H}_{2(r)} + \text{CO}_{2(r)} = \text{CO}_{(r)} + \text{H}_2\text{O}_{(r)}$	527
10.	$2\text{H}_2\text{O}_{(r)} = 2\text{H}_{2(r)} + \text{O}_{2(r)}$	1327
11.	$2\text{CO}_{2(r)} = 2\text{CO}_{(r)} + \text{O}_{2(r)}$	1727
12.	$2\text{SO}_{2(r)} = 2\text{O}_{2(r)} + \text{S}_{2(r)}$	527



№	Реакция	Температура, °С
13.	$4\text{HCl}_{(r)} + \text{O}_{2(r)} = 2\text{H}_2\text{O}_{(r)} + 2\text{Cl}_{2(r)}$	650
14.	$\text{C}_2\text{H}_{6(r)} = \text{C}_2\text{H}_{4(r)} + \text{H}_{2(r)}$	627
15.	$3\text{H}_{2(r)} + \text{N}_{2(r)} = 2\text{NH}_{3(r)}$	527
16.	$\text{CH}_{4(r)} + \text{CO}_{2(r)} = 2\text{CO}_{(r)} + 2\text{H}_{2(r)}$	490
17.	$2\text{CO}_{2(r)} = 2\text{CO}_{(r)} + \text{O}_{2(r)}$	1127
18.	$\text{CO}_{(r)} + \text{H}_2\text{O}_{(r)} = \text{CO}_{2(r)} + \text{H}_{2(r)}$	927
19.	$2\text{HI}_{(r)} = \text{H}_{2(r)} + \text{I}_{2(r)}$	727
20.	$2\text{NO}_{2(r)} = 2\text{NO}_{(r)} + \text{O}_{2(r)}$	727
21.	$\text{H}_{2(r)} + \text{CO}_{(r)} = \text{HCOH}_{(r)}$	727
22.	$3\text{CO}_{(r)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(r)} = \text{CH}_3\text{OH}_{(r)} + 2\text{CO}_{2(r)}$	127
23.	$\text{CO}_{2(r)} + 3\text{H}_{2(r)} = \text{CH}_3\text{OH}_{(r)} + \text{H}_2\text{O}_{(r)}$	627
24.	$\text{CO}_{(r)} + \text{H}_2\text{O}_{(r)} = \text{CO}_{2(r)} + \text{H}_{2(r)}$	727
25.	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(r)} = \text{CH}_3\text{CHO}_{(r)} + \text{H}_{2(r)}$	523
26.	$2\text{SO}_{3(r)} = 2\text{SO}_{2(r)} + \text{O}_{2(r)}$	1227
27.	$2\text{NO}_{2(r)} = \text{N}_{2(r)} + 2\text{O}_{2(r)}$	627
28.	$2\text{HBr} = \text{H}_2 + \text{Br}_2$	727
29.	$2\text{HI}_{(r)} = \text{H}_{2(r)} + \text{I}_{2(r)}$	927
30.	$\text{C}_2\text{H}_{6(r)} = \text{C}_2\text{H}_{4(r)} + \text{H}_{2(r)}$	727

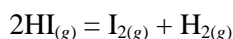
## 5. РАСЧЕТ СОСТАВА РАВНОВЕСНОЙ ГАЗОВОЙ СМЕСИ

### 5.1. КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

Для определения состава системы при установившемся равновесии, а следовательно, и выхода продукта реакции необходимо знать константу равновесия и состав исходной смеси.

### 5.2. ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

**Пример 7.** Определить степень диссоциации иодоводорода на водород и иод



при температуре 693 К и давлении 1 атм., если константа равновесия реакции в данных условиях равна 0,02.

Обозначим степень диссоциации иодоводорода через  $\alpha$ .

1. Баланс реакции:

	$2\text{HI}_{(g)}$	$=$	$\text{I}_{2(g)}$	$+$	$\text{H}_{2(g)}$
Вещество	HI		I <sub>2</sub>		H <sub>2</sub>
Было:	$n$		0		0
Реакция:	$-n\alpha$		$n\alpha/2$		$n\alpha/2$
Итого:	$n - n\alpha$		$n\alpha/2$		$n\alpha/2$

Пусть до начала реакции в системе было  $n$  моль HI.

Тогда на момент равновесия прореагировало  $n\alpha$  моль этого вещества.

Согласно уравнению реакции, из 2 моль HI образуется по 1 моль H<sub>2</sub> и I<sub>2</sub>.

Следовательно, если на момент равновесия в реакцию вступает  $n\alpha$  моль HI, то образуется по

$\frac{n\alpha}{2}$  моль H<sub>2</sub> и I<sub>2</sub>.

2. Определить равновесные мольные доли компонентов системы по формуле:

$$x_i = \frac{n_i}{\sum n_i},$$

где  $n_i$  – количество вещества отдельного компонента системы;  $\Sigma n_i$  – суммарное количество вещества всех компонентов системы,

$$\Sigma n_i = n_{\text{HI}} + n_{\text{I}_2} + n_{\text{H}_2} = n - n\alpha + \frac{n\alpha}{2} + \frac{n\alpha}{2} = n$$

$$x_{\text{HI}} = \frac{n_{\text{HI}}}{\Sigma n_i} = \frac{n - n\alpha}{n} = 1 - \alpha;$$

$$x_{\text{I}_2} = \frac{n_{\text{I}_2}}{\Sigma n_i} = \frac{n\alpha/2}{n} = \frac{\alpha}{2};$$

$$x_{\text{H}_2} = \frac{n_{\text{H}_2}}{\Sigma n_i} = \frac{n\alpha/2}{n} = \frac{\alpha}{2}.$$

3. Определить равновесные парциальные давления компонентов системы согласно формуле:

$$p_i = x_i P_{\Sigma},$$

где  $P_{\Sigma}$  – общее давление в системе, атм.

$$p_{\text{HI}} = x_{\text{HI}} P_{\Sigma} = (1 - \alpha) P_{\Sigma};$$

$$p_{\text{I}_2} = x_{\text{I}_2} P_{\Sigma} = \frac{\alpha}{2} P_{\Sigma};$$

$$p_{\text{H}_2} = x_{\text{H}_2} P_{\Sigma} = \frac{\alpha}{2} P_{\Sigma}.$$

4. Составить уравнение константы равновесия процесса диссоциации иодоводорода

$$K_p = \frac{p_{\text{H}_2} p_{\text{I}_2}}{p_{\text{HI}}^2},$$

и подставить в полученное уравнение определенные в п. 3 парциальные давления компонентов:

$$K_p = \frac{\frac{\alpha}{2} P_{\Sigma} \cdot \frac{\alpha}{2} P_{\Sigma}}{(1 - \alpha)^2 P_{\Sigma}^2},$$

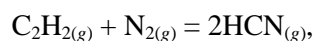
упростить полученное уравнение:

$$K_p = \frac{\alpha^2}{4(1 - \alpha)^2} = 0,02$$

и решить его относительно  $\alpha$ :

$$\begin{aligned} \alpha^2 &= 0,02 \cdot 4(1 - \alpha)^2 = 0,08(1 - 2\alpha + \alpha^2) = 0,08 - 0,16\alpha + 0,08\alpha^2 \Leftrightarrow \\ \Leftrightarrow \alpha^2 - 0,08 + 0,16\alpha + 0,08\alpha^2 &= 0 \Leftrightarrow \\ \Leftrightarrow 1,08\alpha^2 + 0,16\alpha - 0,08 &= 0 \Rightarrow \alpha = 0,21. \end{aligned}$$

**Пример 8.** Вычислить состав равновесной смеси, образующейся при протекании реакции



если процесс проводили при температуре 1500 К и давлении 1 атм. Константа равновесия реакции в данных условиях составляет  $1,05 \cdot 10^{-1}$ . Для проведения реакции было взято 1 моль ацетилена и 1 моль азота.

**Решение.** Обозначим степень превращения реакции через  $\alpha$ .

1. Составить баланс реакции:

$$\text{C}_2\text{H}_{2(g)} + \text{N}_{2(g)} = 2\text{HCN}_{(g)}$$

Вещество	$\text{C}_2\text{H}_2$	$\text{N}_2$	$\text{HCN}$
Было:	1	1	0
Реакция:	$-\alpha$	$-\alpha$	$2\alpha$
Итого:	$1-\alpha$	$1-\alpha$	$2\alpha$

2. Определить равновесные мольные доли компонентов системы:

$$x_i = \frac{n_i}{\sum n_i},$$

где  $n_i$  – количество вещества отдельного компонента системы;  $\sum n_i$  – суммарное количество вещества всех компонентов системы:

$$\sum n_i = n_{\text{C}_2\text{H}_2} + n_{\text{N}_2} + n_{\text{HCN}} = 1 - \alpha + 1 - \alpha + 2\alpha = 2;$$

$$x_{\text{C}_2\text{H}_2} = \frac{n_{\text{C}_2\text{H}_2}}{\sum n_i} = \frac{1 - \alpha}{2};$$

$$x_{\text{N}_2} = \frac{n_{\text{N}_2}}{\sum n_i} = \frac{1 - \alpha}{2};$$

$$x_{\text{HCN}} = \frac{n_{\text{HCN}}}{\sum n_i} = \frac{2\alpha}{2} = \alpha.$$

3. Определить равновесные парциальные давления компонентов системы согласно формуле:

$$p_i = x_i P_\Sigma,$$

где  $P_\Sigma$  – общее давление в системе, атм.

$$p_{\text{C}_2\text{H}_2} = x_{\text{C}_2\text{H}_2} P_\Sigma = \frac{1 - \alpha}{2} P_\Sigma;$$

$$p_{\text{N}_2} = x_{\text{N}_2} P_\Sigma = \frac{1 - \alpha}{2} P_\Sigma;$$

$$p_{\text{HCN}} = x_{\text{HCN}} P_\Sigma = \alpha P_\Sigma.$$

4. Составить уравнение константы равновесия процесса диссоциации иодоводорода,

$$K_P = \frac{P_{\text{HCN}}^2}{P_{\text{C}_2\text{H}_2} P_{\text{N}_2}},$$

подставить в полученное уравнение определенные в п.3 парциальные давления компонентов,

$$K_P = \frac{4\alpha^2 P_\Sigma^2}{(1 - \alpha)^2 P_\Sigma^2} = \frac{4\alpha^2}{(1 - \alpha)^2} = 1,05 \cdot 10^{-1}$$

и решить его относительно  $\alpha$ :

$$4\alpha^2 = 0,105 \cdot (1 - \alpha)^2 = 0,105(1 - 2\alpha + \alpha^2) \Rightarrow \alpha = 0,14.$$

5. Вычислить равновесный состав системы:

$$x_{\text{C}_2\text{H}_2} = \frac{1 - \alpha}{2} = \frac{1 - 0,14}{2} = 0,43;$$

$$x_{\text{N}_2} = \frac{1 - \alpha}{2} = \frac{1 - 0,14}{2} = 0,43;$$

$$x_{\text{HCN}} = \alpha = 0,14.$$

6. Выполнить проверку: сумма мольных долей компонентов системы должна быть равна единице.

$$x_{\text{C}_2\text{H}_2} + x_{\text{N}_2} + x_{\text{HCN}} = 0,43 + 0,43 + 0,14 = 1.$$

### 5.3. ЗАДАЧИ ДЛЯ РЕШЕНИЯ

#### 5.3.1. ЗАДАЧИ НА РАСЧЕТ СТЕПЕНИ ПРЕВРАЩЕНИЯ ВЕЩЕСТВА

1. Вычислить степень диссоциации четырехоксида азота на оксид азота (IV) по реакции  $\text{N}_2\text{O}_4(\text{r}) = 2\text{NO}_2(\text{r})$ , если при температуре  $50^\circ\text{C}$  и давлении  $0,93$  атм. константа равновесия равна  $0,44$ .
2. При  $2400$  К для реакции  $2\text{H}_2\text{O}(\text{r}) = 2\text{H}_2(\text{r}) + \text{O}_2(\text{r})$   $\lg K_p = -2,41$ . При каком давлении степень диссоциации водяного пара уменьшится в два раза, если вначале давление равнялось  $507$  гПа?
3. При  $49,7^\circ\text{C}$  и  $348$  гПа  $\text{N}_2\text{O}_4$  диссоциирует на  $63\%$  согласно уравнению  $\text{N}_2\text{O}_4(\text{r}) = 2\text{NO}_2(\text{r})$ . Определить при каком давлении степень диссоциации при указанной температуре будет равна  $50\%$ .
4. Определить степень диссоциации фосгена по реакции  $\text{COCl}_2(\text{r}) = \text{CO}(\text{r}) + \text{Cl}_2(\text{r})$ , если при температуре  $600^\circ\text{C}$  и давлении  $1,36$  атм. величина константы равновесия равна  $5,8$ .
5. Определить степень диссоциации молекулы йода на атомы, если при температуре  $527^\circ\text{C}$  и давлении  $0,5$  атм. константа равновесия равна  $0,042$ .
6. При  $494^\circ\text{C}$  и  $990$  гПа степень диссоциации оксида азота (IV) на оксид азота (II) и кислород составляет  $56,5\%$ . Вычислить давление, при котором степень диссоциации равна  $80\%$ .
7. Вычислить степень диссоциации  $\text{N}_2\text{O}_4$  по реакции  $\text{N}_2\text{O}_4(\text{r}) = 2\text{NO}_2(\text{r})$  при температуре  $50^\circ\text{C}$  и давлении  $34800$  Па, если константа равновесия равна  $0,4$ .
8. Вычислить степень диссоциации хлорида фосфора (V) на хлорид фосфора (III) и хлор при температуре  $230^\circ\text{C}$  и давлении  $8,104 \cdot 10^5$  Па, если константа равновесия равна  $3,00$ .
9. Вычислить давление, при котором степень диссоциации фосгена на угарный газ и хлор при температуре  $600^\circ\text{C}$  составит  $10\%$ , если константа равновесия равна  $5,8$ .
10. Вычислить давление, при котором степень диссоциации  $\text{N}_2\text{O}_4$  на оксид азота (IV) при температуре  $27^\circ\text{C}$  составит  $40\%$ , если константа равновесия равна  $0,042$ .
11. Вычислить степень диссоциации  $\text{N}_2\text{O}_4$  на оксид азота (IV) при температуре  $27^\circ\text{C}$  и атмосферном давлении, если константа равновесия равна  $0,042$ .
12. Вычислить степень диссоциации хлорида фосфора (V) на хлорид фосфора (III) и хлор при температуре  $212^\circ\text{C}$  если константа равновесия равна  $0,042$  при условии, что  $9,65$  г хлорида фосфора (V) при указанной температуре занимают объем  $2,64$  л.
13. Вычислить давление, при котором степень диссоциации  $\text{N}_2\text{O}_4$  на оксид азота (IV) при температуре  $50^\circ\text{C}$  составляет  $92\%$ , если константа равновесия равна  $0,2$ .
14. При  $49,7^\circ\text{C}$  и  $348$  гПа  $\text{N}_2\text{O}_4$  диссоциирует на  $63\%$  по уравнению  $\text{N}_2\text{O}_4(\text{r}) = 2\text{NO}_2(\text{r})$ . Вычислить степень диссоциации при той же температуре и давлении  $125$  гПа.
15. При  $830^\circ\text{C}$  и  $1013$  гПа степень диссоциации сероводорода  $2\text{H}_2\text{S}(\text{r}) = 2\text{H}_2(\text{r}) + \text{S}_2(\text{r})$  равна  $8,7\%$ . Определить константу равновесия  $K_p$  этой реакции.

16. При 1500 К и 1013 гПа степень диссоциации  $\text{CO}_2$  на угарный газ и кислород равна 0,1 %. Определить константу равновесия и рассчитать степень диссоциации  $\text{CO}_2$  при давлении  $202,6 \cdot 10^3$  гПа, пренебрегая малыми значениями  $\alpha$  по сравнению с единицей в  $(1 - \alpha)$  и  $(1 + \alpha/2)$ .

17. Вычислить степень диссоциации иодоводорода на водород и йод при температуре 444 °С и давлении 20 атм., если константа равновесия равна 50. При каком давлении степень диссоциации составит 20 %?

18. Вычислить степень диссоциации молекулы брома на атомы при температуре 1000 К и атмосферном давлении, если величина константы равновесия равна 0,04.

19. Вычислить степень диссоциации молекулы хлора на атомы при температуре 1000 К и атмосферном давлении, если величина константы равновесия равна 0,14.

20. При 727 °С константа равновесия диссоциации оксида серы (VI) на оксид серы (IV) и кислород равна 3,461. Определить, под каким давлением степень диссоциации  $\text{SO}_3$  составит 20 %?

21. При каком давлении степень превращения оксида серы (IV) в оксид серы (VI) по реакции  $2\text{SO}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)} = 2\text{SO}_{3(g)}$  составит 95 % при температуре 700 °С и константе равновесия 0,29.

22. Вычислить давление, при котором степень диссоциации хлорида фосфора (V) на хлорид фосфора (III) и хлор составит 10 % при температуре 230 °С, если константа равновесия равна 3,0.

23. Вычислить общее давление в равновесной газовой смеси, при котором степень превращения метана по реакции  $\text{CH}_{4(g)} + \text{CO}_{2(g)} = 2\text{CO}_{(g)} + 2\text{H}_{2(g)}$  при 1100 К составит 30 %, если константа равновесия равна 287,2.

24. Вычислить степень превращения метана при по реакции  $\text{CH}_{4(g)} + \text{CO}_{2(g)} = 2\text{CO}_{(g)} + 2\text{H}_{2(g)}$ , при температуре 900 К и давлении 1 атм., если константа равновесия равна 0,52.

25. Вычислить степень дегидрирования этана при температуре 1000 К и давлении 1 атм., если константа равновесия равна 0,32.

26. Вычислить выход этилена при дегидрировании этана при температуре 1200 К и давлении 1 атм., если константа равновесия равна 5,9.

27. Вычислить общее давление в равновесной газовой смеси, при котором степень диссоциации этана на этилен и водород при 1100 К составит 65 %; константа равновесия равна 1,6.

28. Вычислить общее давление в системе, при котором выход цианистого водорода, образующегося при реакции ацетилена и азота, при температуре 900 К составит 35 %; константа равновесия равна 0,03.

29. Вычислить общее давление в равновесной газовой системе, при котором выход оксида серы (VI), образующегося при окислении оксида серы (IV) кислородом при температуре 900 К и давлении 0,5 атм. составит 60 %; константа равновесия равна 48.

30. Вычислить степень диссоциации этанола на этилен и воду при температуре 500 К и давлении 1 атм., если константа равновесия равна 88,5.

### 5.3.2. ЗАДАЧИ НА РАСЧЕТ РАВНОВЕСНОГО СОСТАВА ГАЗОВОЙ СМЕСИ

1. Рассчитать выход  $\text{NO}$  и равновесный состав газовой смеси после протекания реакции  $\text{N}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)} = 2\text{NO}_{(g)}$  при 2400 °С, если константа равновесия равна 0,0035, а объемная доля азота в исходной газовой смеси составила 60 %.

2. Рассчитать равновесный состав после взаимодействия 1 моль  $\text{SO}_2$  и 2 моль  $\text{Cl}_2$  по реакции  $\text{SO}_{2(g)} + \text{Cl}_{2(g)} = \text{SO}_2\text{Cl}_{2(g)}$  при температуре 102 °С и давлении 1,5 атм., если константа равновесия равна 0,002.

3. Рассчитать равновесный состав газовой смеси после реакции  $\text{C}_{(г)} + \text{CO}_{2(г)} = \text{CO}_{(г)}$ , протекающей при температуре 1000 °С и давлении 46,6 атм., если константа равновесия равна 120,7.

4. Рассчитать выход эфира и равновесный состав смеси, полученной в результате взаимодействия 1 моль кислоты и 2 моль спирта по реакции  $\text{CH}_3\text{COOH}_{(г)} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(г)} = \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5_{(г)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)}$ , протекающей при температуре 110 °С и атмосферном давлении, если константа равновесия равна 4.

5. Для реакции  $\text{CO}_{(г)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)} = \text{H}_{2(г)} + \text{CO}_{2(г)}$ , протекающей при температуре 660 °С константа равновесия равна 1. Рассчитать какие объемные доли CO и H<sub>2</sub>O должна содержать исходная смесь газов, смеси, чтобы в состоянии равновесия объемная доля CO<sub>2</sub> составила 20% и объемная доля водорода составила 20 %.
6. Вычислить равновесный состав газовой смеси после разложения 1 моль иодоводорода по реакции  $2\text{HI}_{(г)} = \text{H}_{2(г)} + \text{I}_{2(г)}$ , протекающей при температуре 444 °С и давлении 2 атм., если константа равновесия равна 50.
7. Рассчитать равновесный состав смеси, образующейся по реакции  $\text{CO}_{(г)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)} = \text{CO}_{2(г)} + \text{H}_{2(г)}$  при 660 °С и давлении 1,2 атм., если константа равновесия равна 1,0, а исходная смесь угарного газа и паров воды содержала объемную долю CO 20 %.
8. Рассчитать константу равновесия реакции  $\text{CH}_{4(г)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)} = \text{CO}_{(г)} + 3\text{H}_{2(г)}$ , протекающей при температуре 1100 К и давлении 1 атм., если для реакции взято по 1 моль исходных веществ, а объемная доля водорода в равновесной смеси составила 72 %.
9. Рассчитать константу равновесия реакции  $4\text{HCl}_{(г)} + \text{O}_{2(г)} = 2\text{H}_2\text{O}_{(г)} + \text{Cl}_{2(г)}$ , протекающей при температуре 480 °С и давлении 0,95 атм., если для реакции взято 4,9 моль HCl и 5,1 моль O<sub>2</sub>, а степень превращения HCl составила 76,0 %.
10. Газовую смесь, содержащую мольную долю CO 45 %, водорода 35 % и паров воды 20 % нагрели до температуры 1400 °С для проведения реакции  $\text{CO}_{2(г)} + \text{H}_{2(г)} = \text{CO}_{(г)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)}$ . Рассчитать равновесный состав, если константа равновесия составила величину 2,21.
11. Определить равновесный состав, образующийся по реакции  $\text{H}_{2(г)} + \text{Cl}_{2(г)} = 2\text{HCl}_{(г)}$  из 2 л водорода и 3 л хлора, если константа равновесия равна 1.
12. Определить равновесный состав реакции  $\text{CO}_{(г)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)} = \text{CO}_{2(г)} + \text{H}_{2(г)}$ , протекающей при 700 °С, если в исходной смеси мольная доля CO составила 40 %, паров воды 60 %, а константа равновесия реакции равна 1,37.
13. Вычислить константу равновесия реакции  $2\text{CO}_{(г)} + 2\text{H}_{2(г)} = \text{CH}_{4(г)} + \text{CO}_{2(г)}$  при температуре 1000 К и давлении 20 атм., если в равновесной смеси газов объемная доля метана 22,2 %, углекислого газа 31,8 %, водорода 25,8 % и угарного газа 20,2 %.
14. Вычислить выход CO по реакции  $\text{C}_{(г)} + \text{CO}_{2(г)} = 2\text{CO}_{(г)}$  при температуре 800 °С и давлении 1 атм., если константа равновесия равна 86.
15. Определить равновесный состав смеси для реакции  $\text{CO}_{(г)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)} = \text{CO}_{2(г)} + \text{H}_{2(г)}$  Если известно, что при 930,5 К константа равновесия равна 1, а до начала реакции были смешаны 3 моль CO и 4 моль H<sub>2</sub>O.
16. Вычислить равновесный состав газовой смеси при димеризации 230 г двуокиси азота (NO<sub>2</sub>) в четырехокись (N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) при температуре 400 К и давлении 2 атм.; константа равновесия 0,03.
17. Вычислить равновесный состав газовой смеси при диссоциации 0,3 кг четырехокиси азота (N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) на двуокись (NO<sub>2</sub>) при температуре 400 К и давлении 2 атм.; константа равновесия 50.
18. Вычислить равновесный состав газовой смеси при диссоциации 100 г сероводорода на водород и серу при температуре 1000 К и давлении 2 атм.; константа равновесия равна  $5,2 \cdot 10^{-5}$ .
19. Найти состав равновесной газовой смеси, образующейся при диссоциации 50 г азота (IV) на оксид азота (II) и кислород при 800 К и давлении 1 атм.; константа равновесия равна 2,22.
20. Вычислить парциальное давление окиси углерода в процессе восстановления оксида железа (III) по реакции:  $\text{CO}_{(г)} + \text{Fe}_2\text{O}_{3(г)} = \text{FeO}_{(г)} + \text{CO}_{2(г)}$  при температуре 1000 К и общем давлении в системе 4 атм.; константа равновесия равна 95.
21. Вычислить равновесный состав газовой смеси при диссоциации 81 г иодистого водорода на водород и йод при температуре 600 К и давлении 2 атм.; константа равновесия равна 0,007.
22. Вычислить равновесный состав газовой смеси, образующейся при синтезе фосгена из стехиометрического соотношения оксида углерода (II) и хлора при температуре 800 К и давлении 1 атм.; константа равновесия равна 0,91.

23. Вычислить равновесный состав газовой смеси, образующейся при диссоциации 12,3 л  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  на оксид серы (IV) и хлор при температуре 400 К и давлении 1 атм.; константа равновесия равна 0,48.

24. Вычислить равновесный состав газовой смеси, образующейся при диссоциации 1 моль трехоксида серы на оксид серы (IV) и кислород при температуре 1100 К и давлении 3 атм.; константа равновесия равна 2,36.

25. Вычислить равновесный состав газовой смеси, образующейся при взаимодействии 50 л водорода и 50 л йода при температуре 900 К и давлении 1 атм.; константа равновесия равна 35.

26. Вычислить равновесный состав газовой смеси, образующейся при диссоциации 2 моль циановодорода на ацетилен и азот при температуре 1100 К и давлении 1 атм.; константа равновесия равна 14.

27. Вычислить равновесный состав газовой смеси, образующейся при взаимодействии стехиометрических количеств метана и углекислого газа при температуре 1000 К и давлении 1 атм.; константа равновесия равна 17.

28. Вычислить равновесный состав газовой смеси при образовании  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  при взаимодействии эквимолярных количеств (по 2 моль)  $\text{SO}_2$  и  $\text{Cl}_2$  при температуре 400 К и давлении 2 атм.; константа равновесия равна 2,1.

29. Вычислить равновесный состав газовой смеси, образующейся при диссоциации 100 л фосгена на угарный газ и хлор, при температуре 900 К и давлении 1 атм.; константа равновесия 6,12.

30. Вычислить равновесный состав газовой смеси, образующейся при синтезе цианистого водорода из 26 г ацетилена и 28 г азота при температуре 1100 К и давлении 1 атм.; константа равновесия равна 0,07.

## 6. ДВУХКОМПОНЕНТНЫЕ ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ ЖИДКОСТЬ-ТВЕРДОЕ

### 6.1. КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

#### 6.1.1. ОБЩАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Диаграммы состояния конденсированных систем описывают межфазные равновесия а) между жидкостью и твердым веществом – процессы плавления, растворения, кристаллизации, образования или разрушения химических соединений; б) между разными твердыми фазами - процессы изменения кристаллической структуры вещества или полиморфные превращения, образования твердых растворов. Уравнение правила фаз Гиббса записывается в следующем виде:

$$S = K - F + 1,$$

где  $S$  – число степеней свободы;  $K$  – число компонентов;  $F$  – количество фаз.

Диаграммы состояния конденсированных систем обычно изображаются в изобарических координатах. По оси абсцисс указан состав системы в мольных или массовых долях (процентах) по компоненту  $B$ . По осям ординат указана шкала температур. По линиям  $A$  и  $B$  показаны температурные точки, характерные для чистых веществ: температуры плавления и полиморфных превращений.

#### 6.1.2. ПОРЯДОК РАССМОТРЕНИЯ ДИАГРАММЫ

1. Перечертить диаграмму, соблюдая топологию, в заданном масштабе.
2. Дать общую характеристику диаграммы. При наличии химических соединений вывести их формулу.
3. Отметить линию ликвидуса, линию солидуса, линии растворимости компонентов; написать равновесия на линиях. Составить равновесия на линиях эвтектики и перитектики.
4. Обозначить поля диаграммы греческими или римскими цифрами.
5. Указать фазовый состав полей диаграммы. Начинать следует с определения полей, содержащих одну фазу. Поля, содержащие две фазы находятся обычно между однофазными элементами диаграммы.

6. Описать значимые точки диаграммы (точки плавления компонентов, точки эвтектик, точки перитектик, точки полиморфных превращений и др.): указать температуру, состав, уравнение равновесия.

7. Рассмотреть свойства систем, заданных соответствующими фигуративными точками и заполнить таблицу

Точка	Исходный состав, % B	Кол-во фаз в точке	Наименование фаз	Состав каждой фазы, % B	Относительное кол-во фаз, %	Температура кристаллизации		Число степеней свободы
						$T_H$	$T_K$	

### 6.1.3. ТИПОВЫЕ ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ

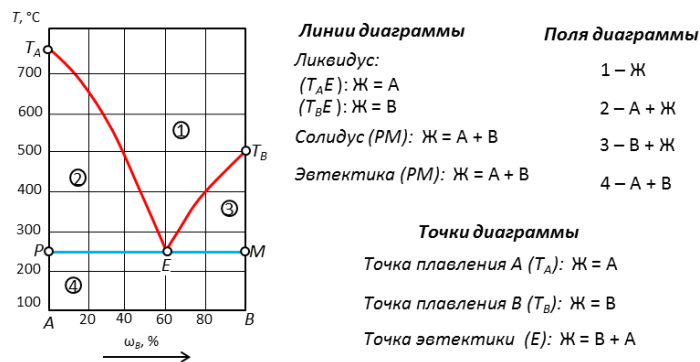


Рис. 16. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы с одной точкой эвтектики.

**Общая характеристика диаграммы.** Есть: неограниченная растворимость компонентов в жидкой фазе. Нет: химических соединений, твердых растворов, полиморфных превращений.

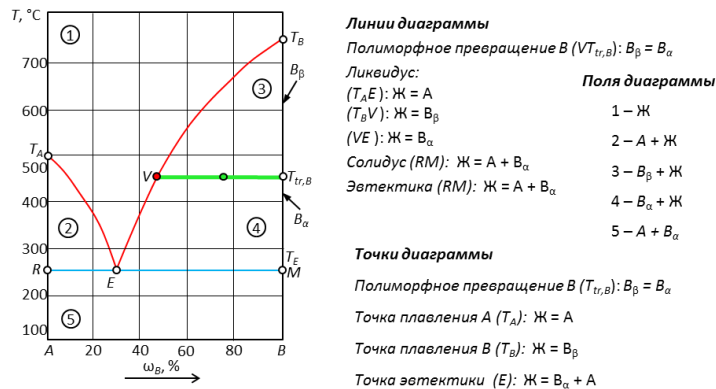


Рис. 17. Диаграмма с полиморфным превращением компонента B

Наличие полиморфного превращения обозначается горизонтальной линией ( $V-T_{tr,B}$ ). Начало линии идет от того вещества, которое меняет кристаллическую решетку (от вещества B). Выше линии превращения – одна кристаллическая модификация, ниже – другая.



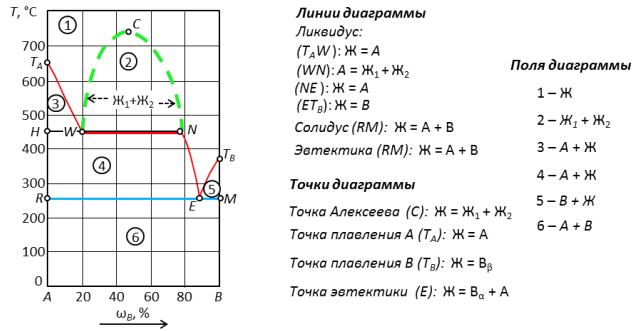


Рис. 18. Диаграмма с ограниченной растворимостью жидкостей

Наличие области ограниченной растворимости жидкостей и их расслаивания на две фазы обозначают пунктирной линией, расположенной выше ликвидуса. Изотерма (WN) показывает начало расслаивания при нагревании системы. Точка Алексева (С) показывает условия, при которых существует одна жидкая фаза.

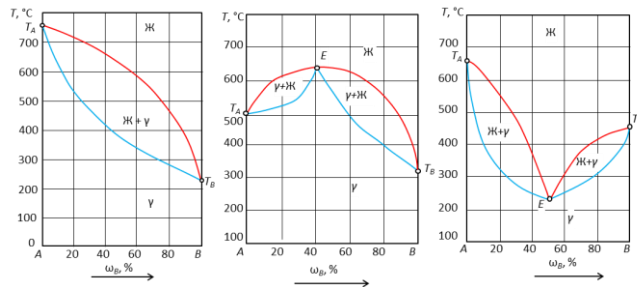


Рис. 19. Диаграммы состояния с твердыми растворами замещения.

Диаграммы просты. Состоят из линий ликвидуса и солидуса. Могут иметь экстремальные точки, а могут и не иметь.

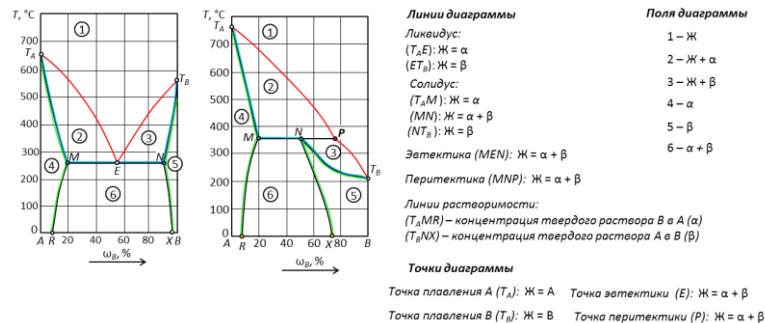


Рис. 20. Диаграммы с твердыми растворами внедрения.

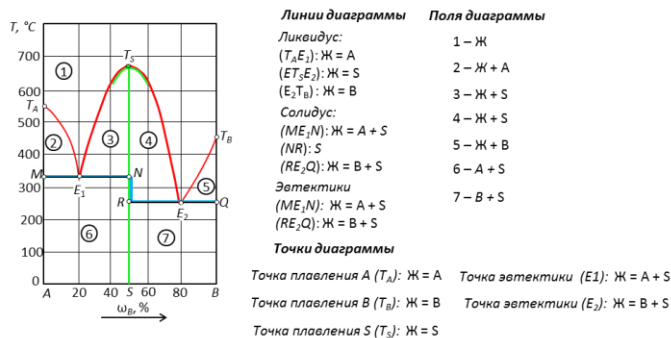


Рис. 21. Диаграмма с химическим соединением постоянного состава, которое плавится без разложения (конгруэнтно).

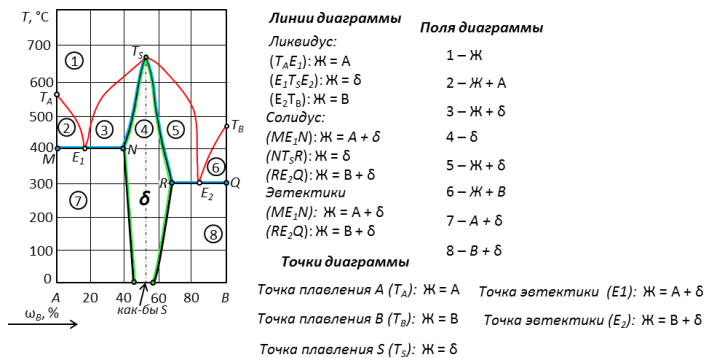


Рис. 22. Диаграмма с дальтонидом, который плавится без разложения

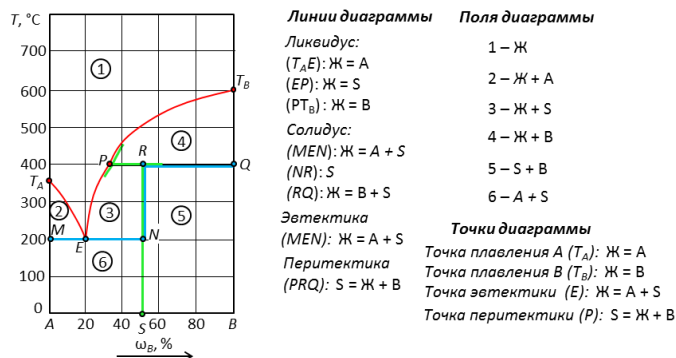


Рис. 23. Химическое соединение постоянного состава, которое плавится с разложением.

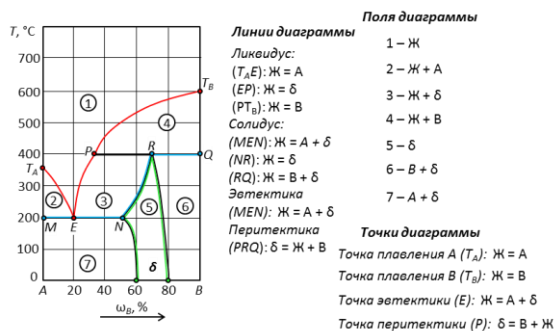


Рис. 24. Химическое соединение переменного состава, которое плавится с разложением. Обозначается на диаграммах как область состава  $\delta$ , ограниченная линией перитектики.

### 6.2.2. ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

**Пример 11.** Прочсть диаграмму состояния системы «медь – магний».

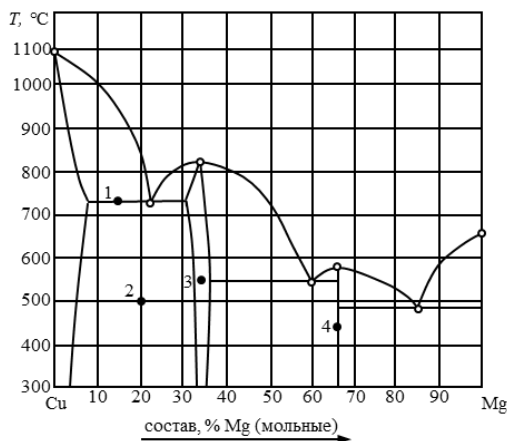


Рис. 16. Диаграмма состояния медь-магний.

**Решение.** 1. Дать общую характеристику диаграммы состояния.

Температура плавления (кристаллизации) чистой меди  $T_{Cu} = 1083^{\circ}C$ , а магния  $T_{Mg} = 650^{\circ}C$ . В расплавленном состоянии эти металлы неограниченно растворимы и образуют одну жидкую фазу. Магний кристаллизуется из двухкомпонентного расплава в чистом виде, а медь – в виде твердого раствора  $\alpha$ , область существования которого ограничена пределами от 0 до 5 % Mg и в котором «хозяином» кристаллической решетки является медь. Кристаллические модификации компонентов не меняются.

Медь и магний образуют два химических соединения, плавящиеся без разложения (конгруэнтно). Первое из них содержит от 30 до 37 % магния, плавится при температуре  $819^{\circ}C$ . Второе химическое соединение  $S_2$  плавится при  $568^{\circ}C$ , имеет постоянный стехиометрический состав, содержит 65 % Mg.

**Вывод формул химических соединений.** Точке плавления соединения  $S_1$  ( $\delta$ ) отвечает мольная доля магния 34 %. Допускают, что количество вещества химического соединения один моль, тогда  $n_{Mg} = 0,34$  моль,  $n_{Cu} = 0,66$  моль.  $n_{Mg} : n_{Cu} = 0,34 : 0,66 = 1 : 1,94$ , следовательно, формула химического соединения  $S_1$  ( $\delta$ ) –  $Cu_2Mg$ .

Точке плавления соединения  $S_2$  отвечает мольная доля магния 66 %. Допускают, что  $n_{S_2} = 1$  моль, тогда  $n_{Mg} = 0,66$  моль,  $n_{Cu} = 0,34$  моль.  $n_{Mg} : n_{Cu} = 0,66 : 0,34 = 1,94 : 1$  –  $Mg_2Cu$ .

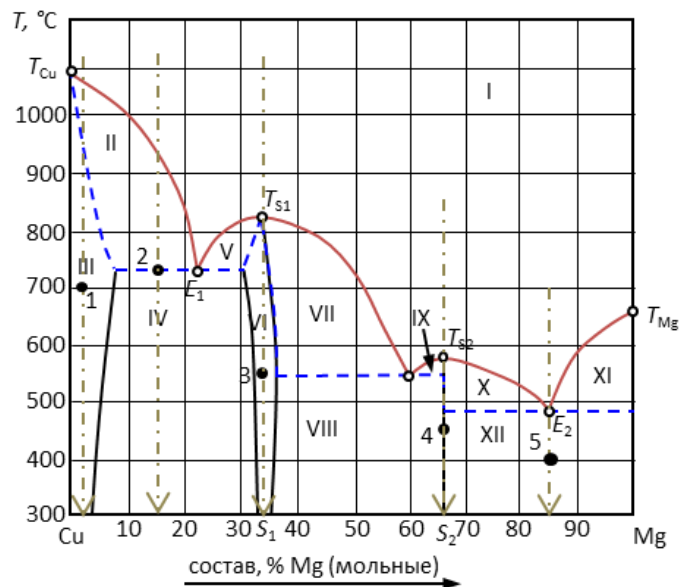


Рис. 17. Решение примера 1.

2. Пронумеровать поля диаграммы и дать их наименование.

I – расплав (Ж); II – Ж +  $\alpha$ ; III – твердый раствор внедрения магния в меди ( $\alpha$ ); IV –  $\alpha$  +  $\delta$ ; V –  $\delta$  + Ж; VI –  $\delta$ ; VII –  $\delta$  + Ж; VIII –  $\delta$  +  $S_2$ ; IX – Ж +  $S_2$ ; X – Ж +  $S_2$ ; XI – Ж + Mg; XII – Mg +  $S_2$ .

3.

№	Состав, % В	Кол-во фаз	Наименование фаз	Состав каждой фазы, %В	Относит. кол-во каждой фазы, %	Т крист.		F
						$T_n$	$T_k$	
1	3	1	$\alpha$	3	100	1090	950	2-1+1=2
2	15	3	$\alpha$	8	Ж= $\delta$ = $\alpha$	930	730	2-3+1=0
			Ж	21				
			$\delta$	30				
3	33	1	$\delta$	33	100	820	820	2-1+1=2

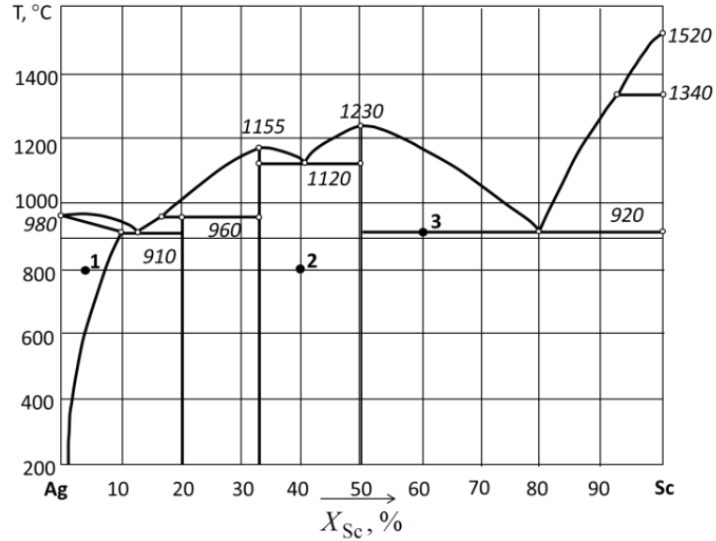
4	65	1	S <sub>2</sub>	65	100	580	580	2-1+1=2
5	85	2	S <sub>2</sub>	65	43	490	490	2-2+1=1
			Mg	100	57			

Расчет точки 5

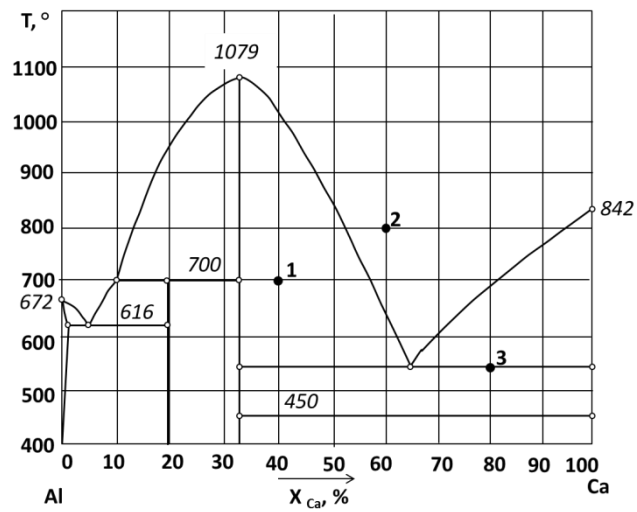
$$\omega_{S_2} = \frac{100 - 85}{100 - 65} \cdot 100\% = 43\%; \quad \omega_{Mg} = \frac{85 - 65}{100 - 65} \cdot 100\% = 57\%$$

### 6.2.3. ЗАДАЧИ ДЛЯ РЕШЕНИЯ

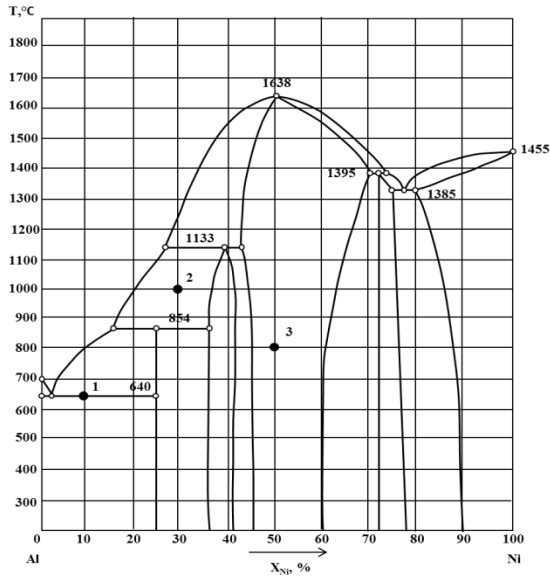
1.



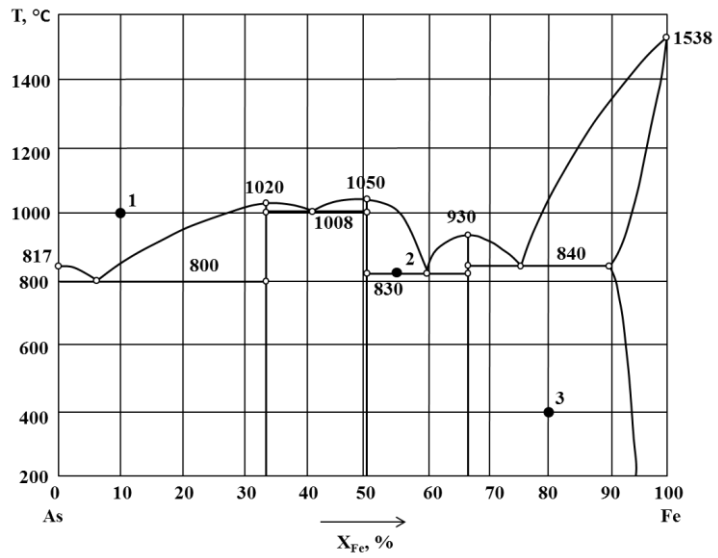
2.



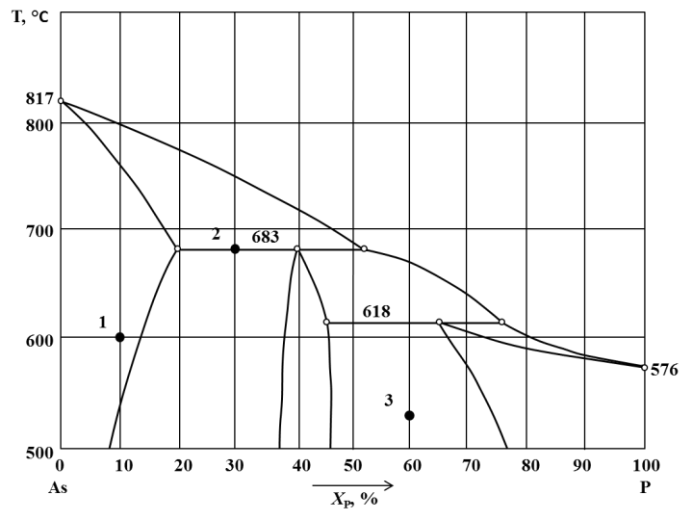
3.



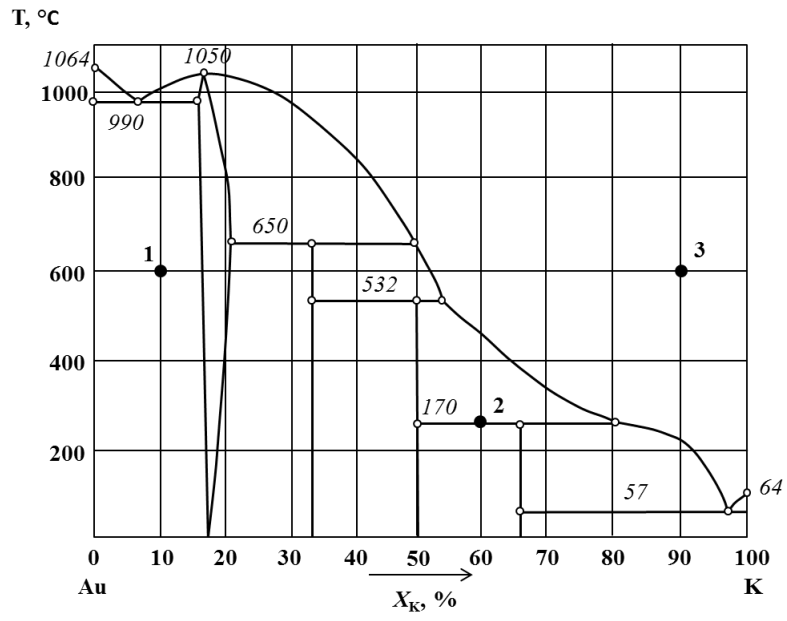
4.



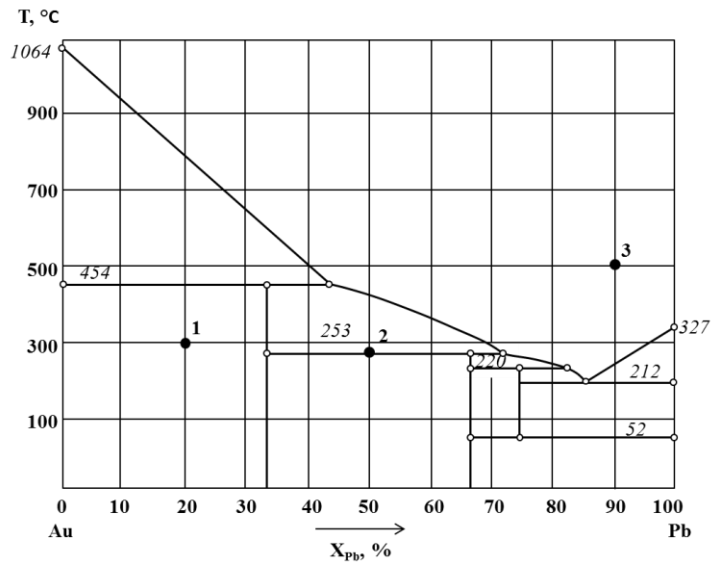
5.



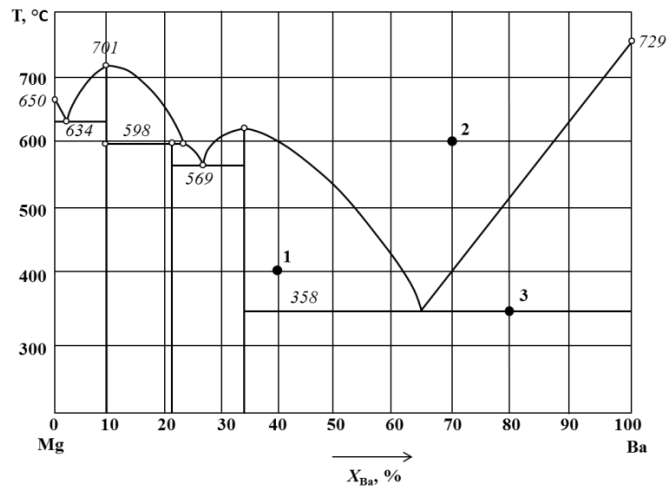
6.



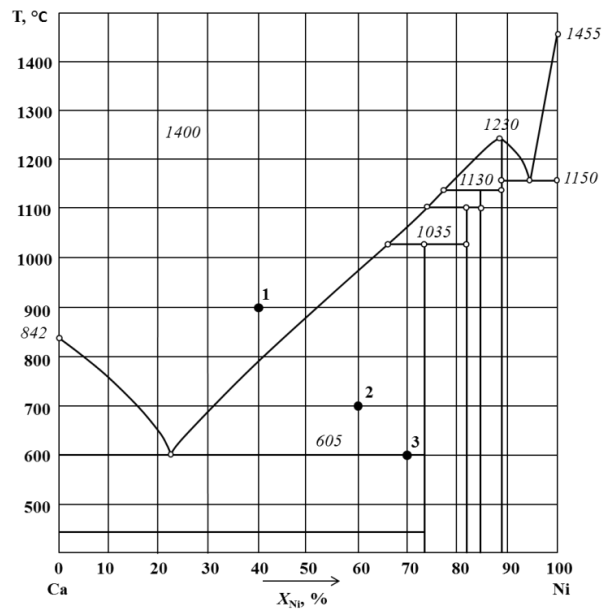
7.



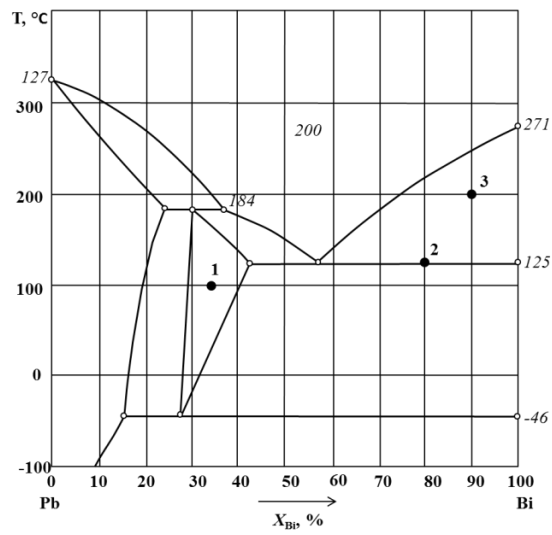
8.



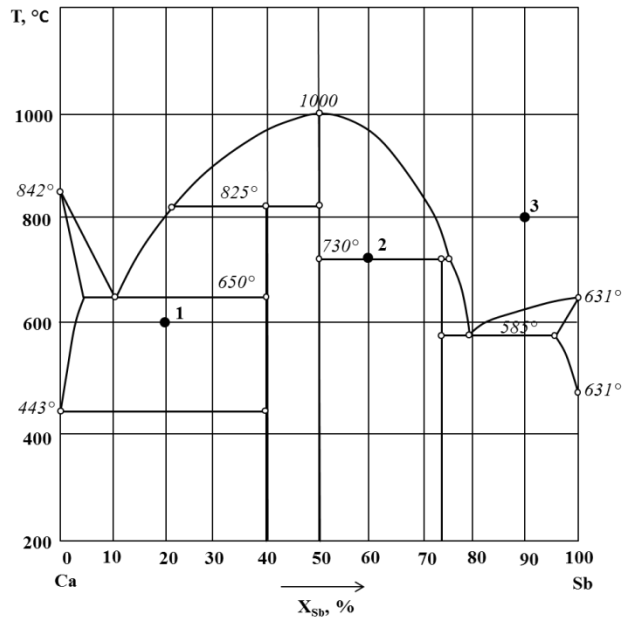
9.



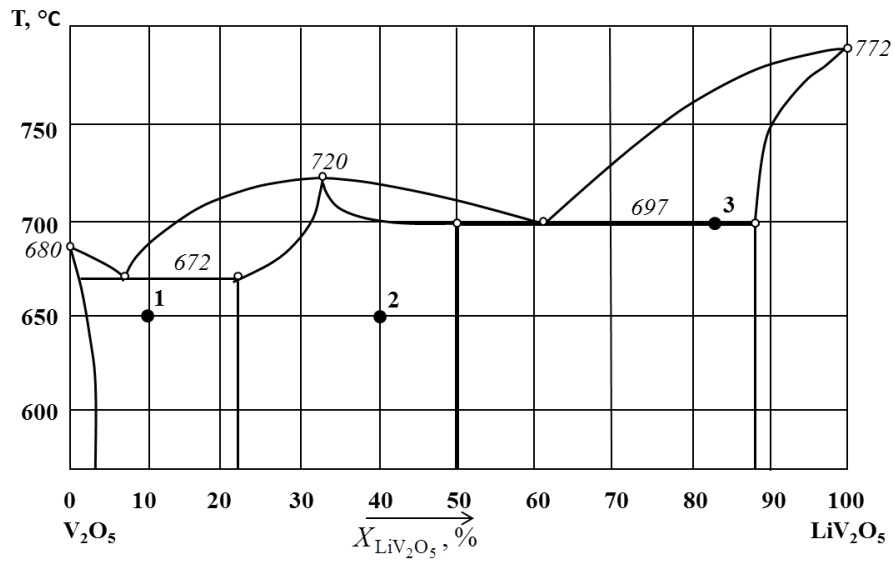
10.



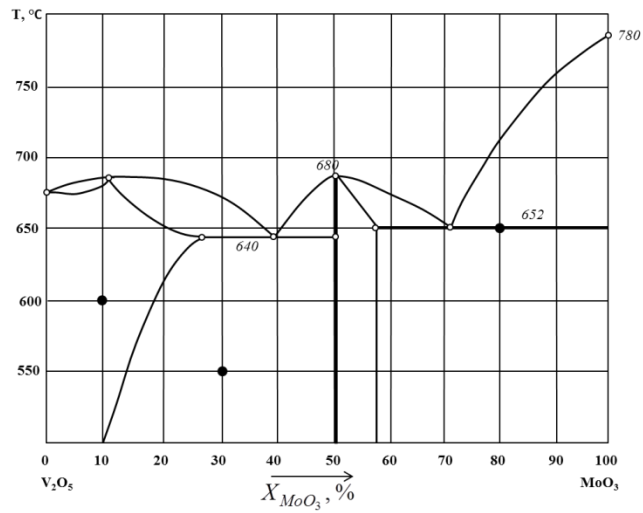
11.



12.

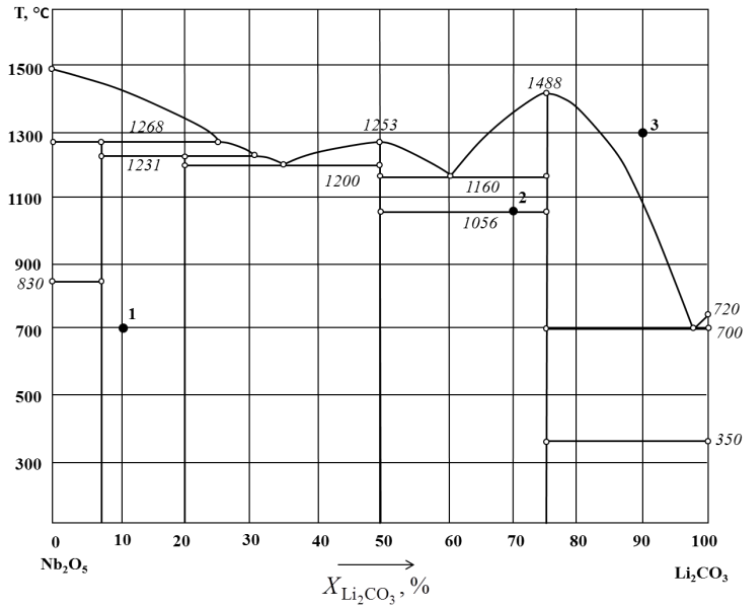


13.

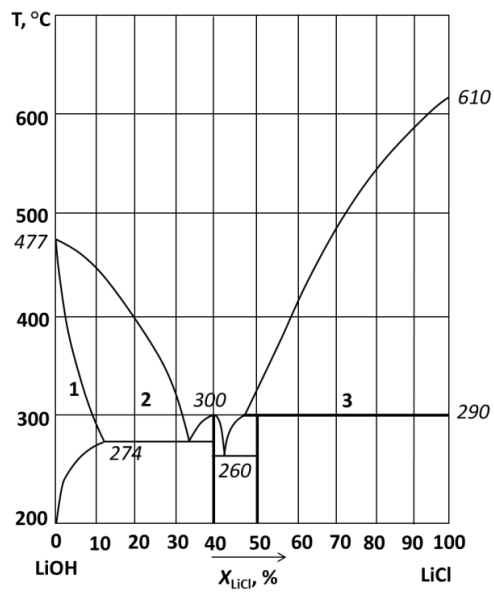


14.

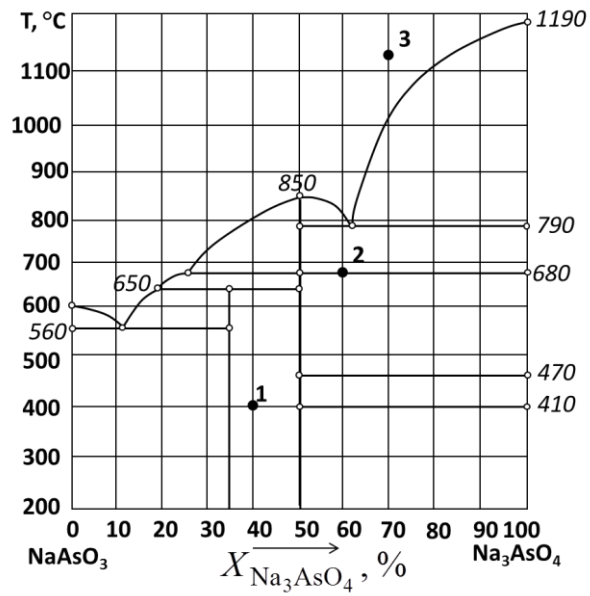




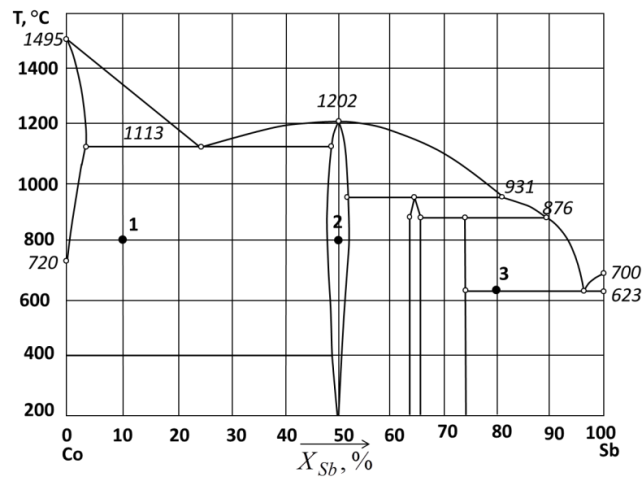
15.



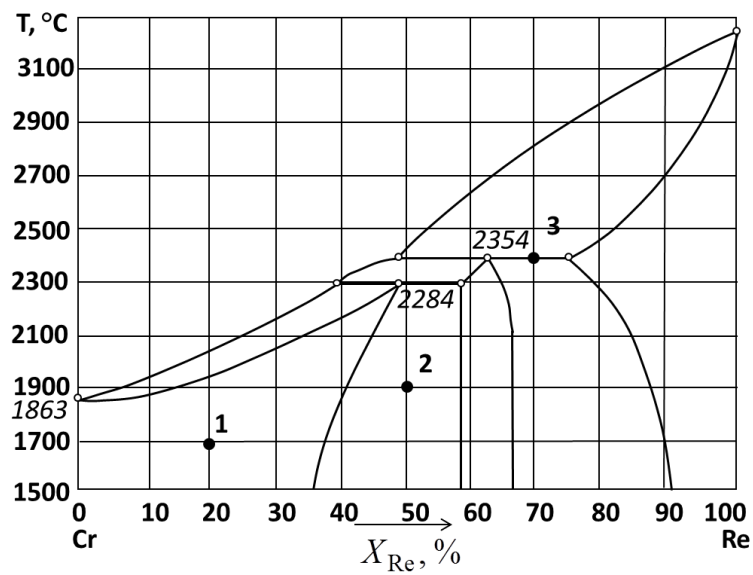
16.



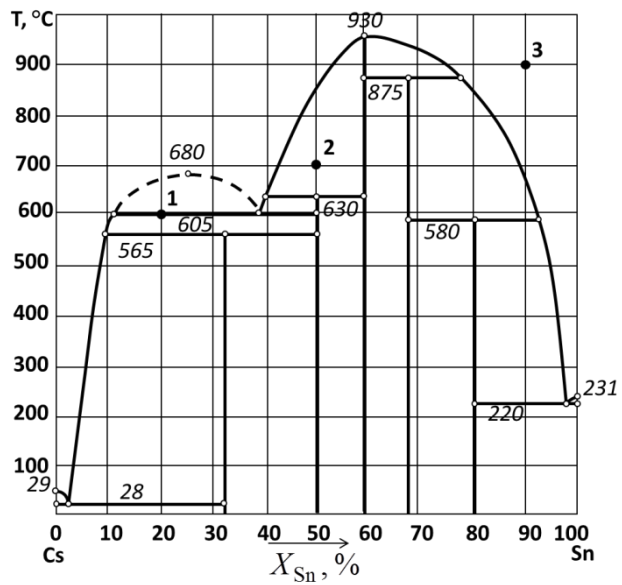
17.



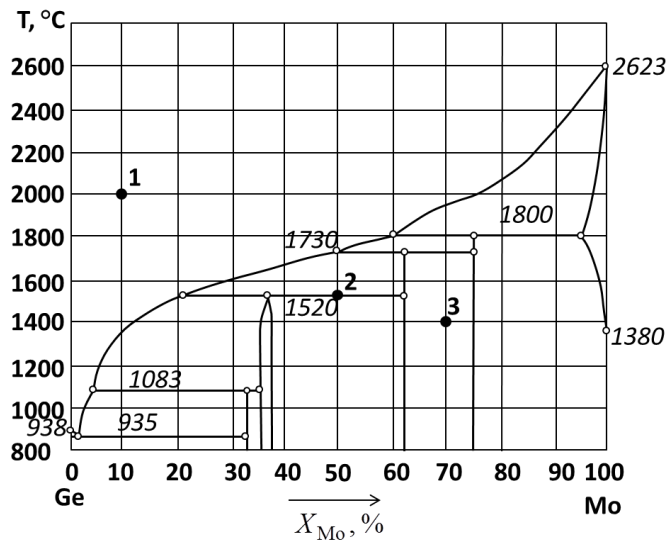
18.



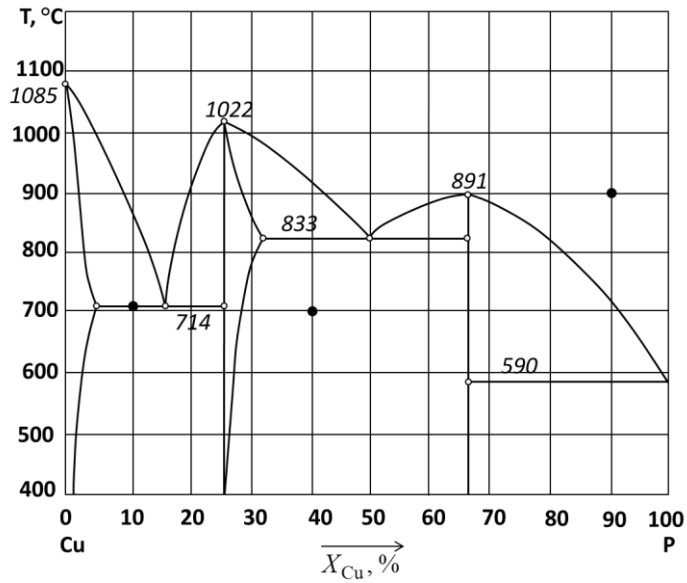
19.



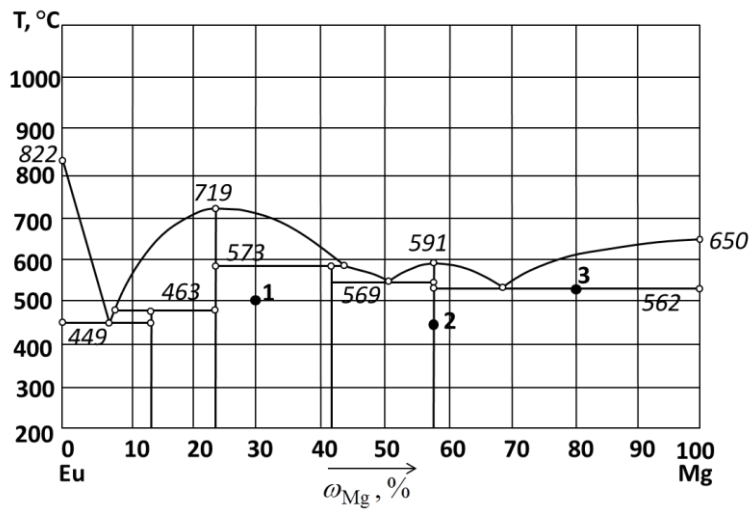
20.



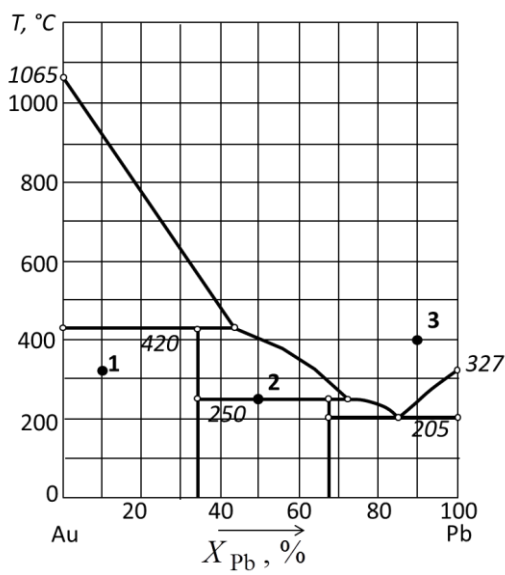
21.



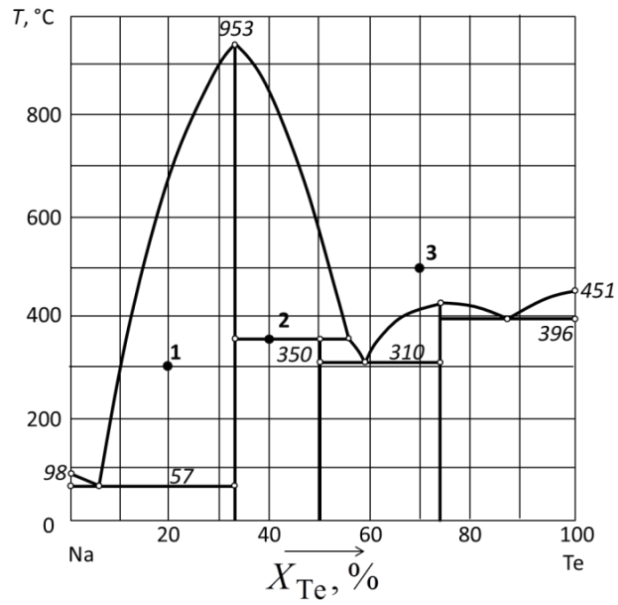
22.



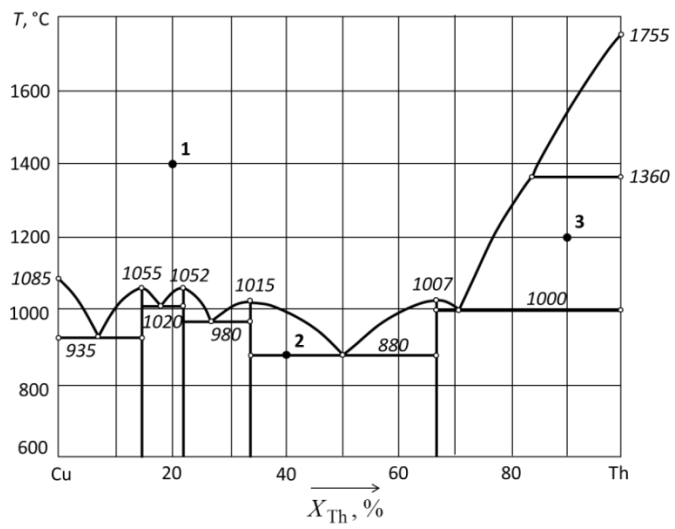
23.



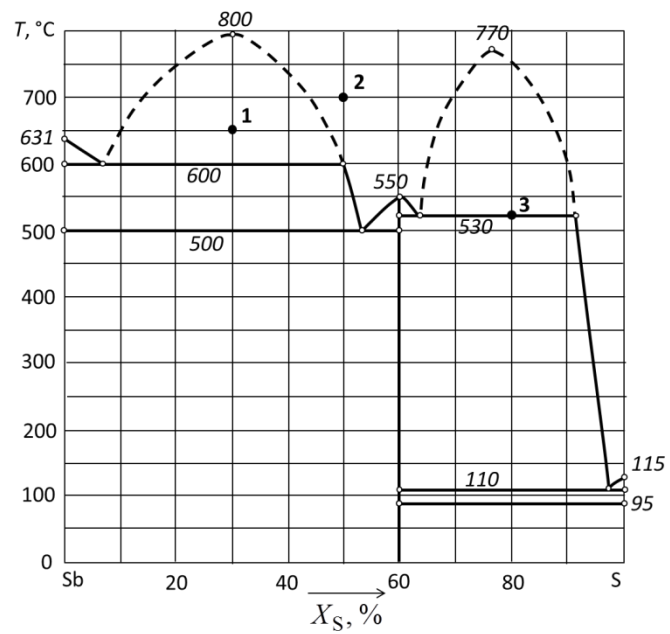
24.



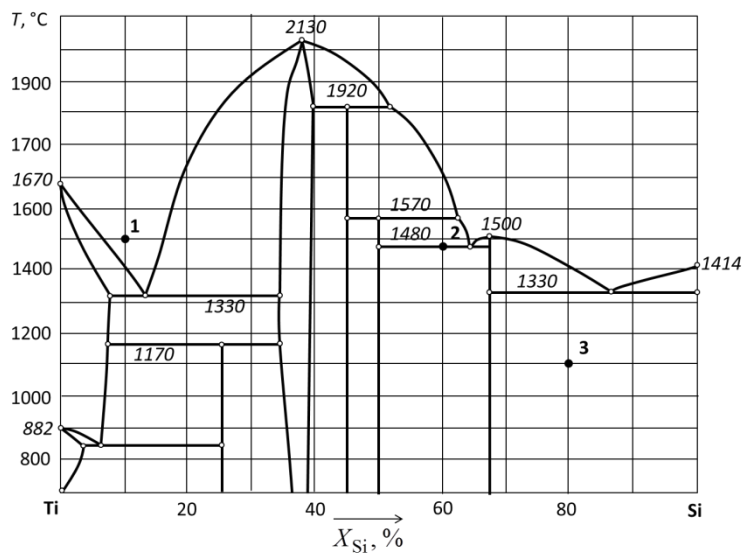
25.



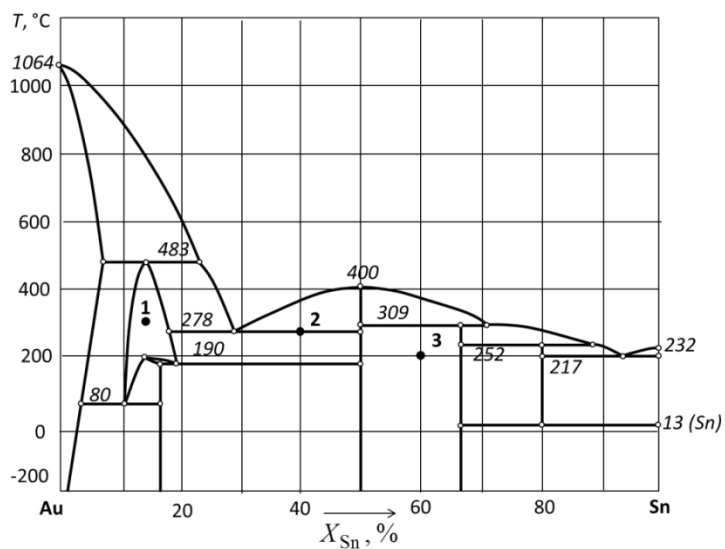
26.



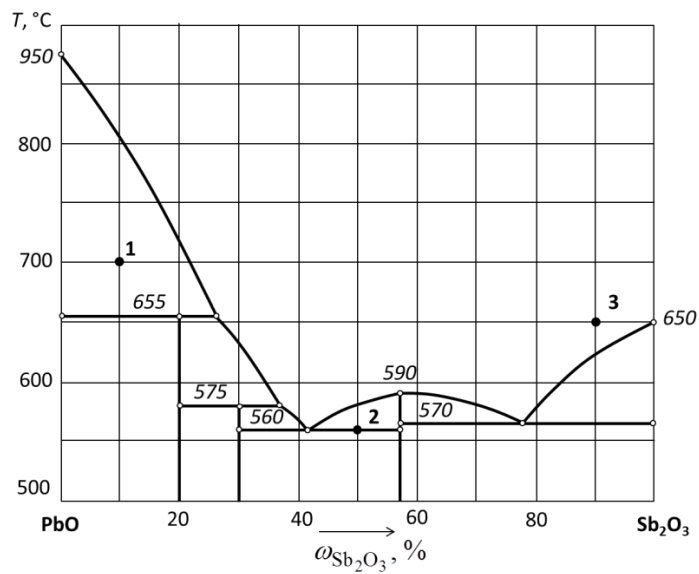
27.

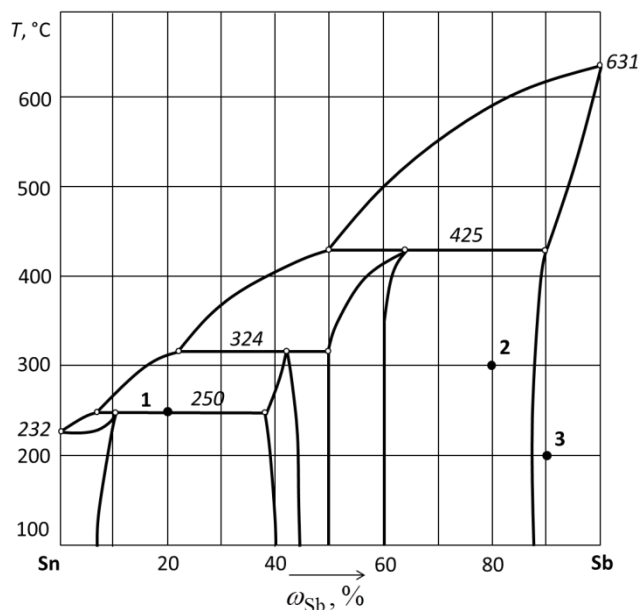


28.



29.





## 7.2. ТРЕХКОМПОНЕНТНЫЕ ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ ЖИДКОСТЬ-ТВЕРДОЕ

### 7.2.1. КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

#### 7.2.1.1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Состав трехкомпонентных систем, т.е. концентрация компонентов, графически изображается на плоскости. С этой целью обычно используют равносторонний треугольник, называемый концентрационным. **В вершины треугольника** проецируются точки плавления компонентов.

**На стороны треугольника** проецируются все геометрические элементы бинарных систем. На этих линиях стрелками указывают направление падения температуры, а числами - температуры, отвечающие точкам двойных эвтектик.

**На внутреннюю плоскость** треугольника проецируются все геометрические элементы диаграммы состояния трехкомпонентной системы. На проекциях всех линий стрелками указывают направление падения температуры, а числами - температуры, соответствующие точкам безвариантных равновесий в системе и точкам плавления химических соединений.

**Состав системы определяют следующим образом.** Выбирают точку внутри треугольника (точка  $P$ ). Проводят через эту точку две прямые, параллельные двум сторонам треугольника, например,  $(mn)$  и  $(kl)$ . Линия  $(mn)$  проходит через стороны треугольника, идущие от вершины « $A$ », следовательно, она определяет концентрацию компонента  $A$  – точка пересечения со стороной  $AC$  или  $AB$ . Линия  $(kl)$  проходит через стороны треугольника, идущие от вершины « $C$ », следовательно, она определяет концентрацию компонента  $C$  – точка пересечения со стороной  $CA$  или  $CB$ . Содержание третьего компонента можно определить по разности или провести еще одну линию, параллельную стороне  $AC$  – линия  $(rt)$ , пересекающая стороны треугольника, идущие из вершины  $B$  – она будет определять концентрацию компонента  $B$  в точке пересечения со стороной  $BA$  или  $BC$ .

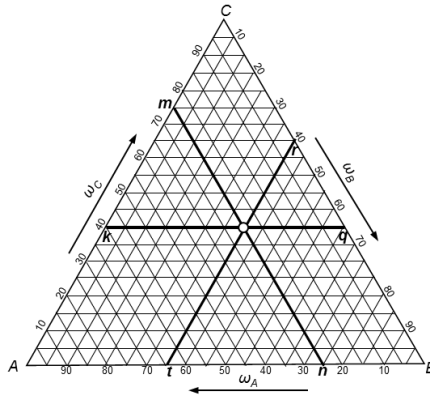


Рис. 18. Определение состава системы по треугольнику Розебома.

Относительное количество фаз в точке заданного состава определяется по **правилу рычага**. Для определения относительного количества фаз следует выбрать точку на диаграмме состояния и от «хозяина поля» провести ноду или луч через заданную точку (рис. 49).

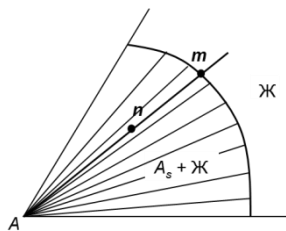


Рис. 19. Применение правила рычага.

Точка пересечения с линией поля диаграммы покажет состав жидкой фазы. Пока идет кристаллизация «хозяина поля» соотношение концентраций двух других компонентов будет оставаться величиной постоянной. Количество жидкой фазы определяется длиной отрезка  $[An]$ ; количество твердого вещества – длиной отрезка  $[mn]$ :

$$\omega_{\text{Ж}} = \frac{|An|}{|Am|} \cdot 100\% ;$$

$$\omega_A = \frac{|nm|}{|Am|} \cdot 100\% .$$

#### 7.8.1.2. ПОРЯДОК РАССМОТРЕНИЯ ТРЕХКОМПОНЕНТНОЙ ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ КОНДЕНСИРОВАННОЙ СИСТЕМЫ

1. Перечертить диаграмму, соблюдая топологию, в заданном масштабе.
2. Дать общую характеристику диаграммы.
3. Обозначить все поля диаграммы греческими или римскими цифрами.
4. Обозначить все значимые точки диаграммы: двойные и тройные эвтектики, двойные и тройные реакционные точки, точки химических соединений.
5. Вывести формулу химического соединения, если оно присутствует на диаграмме.
6. Указать фазовый состав всех полей диаграммы.
7. Указать процессы, протекающие на граничных линиях и в значимых точках диаграммы.
8. Построить развертки диаграммы по всем сторонам треугольника.
9. Показать направления падения температуры по сторонам треугольника и граничным линиям.
10. Показать пути кристаллизации для заданных фигуративных точек диаграммы.
11. Рассмотреть свойства систем, заданных соответствующими фигуративными точками



Точка	Общий состав системы, %			Кол-во фаз в точке	Наименование фаз	Состав каждой фазы, %			Относительное кол-во фаз, %	Число степеней свободы
	A	B	C			A	B	C		

### 7.8.1.3. НЕКОТОРЫЕ ТИПОВЫЕ ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ

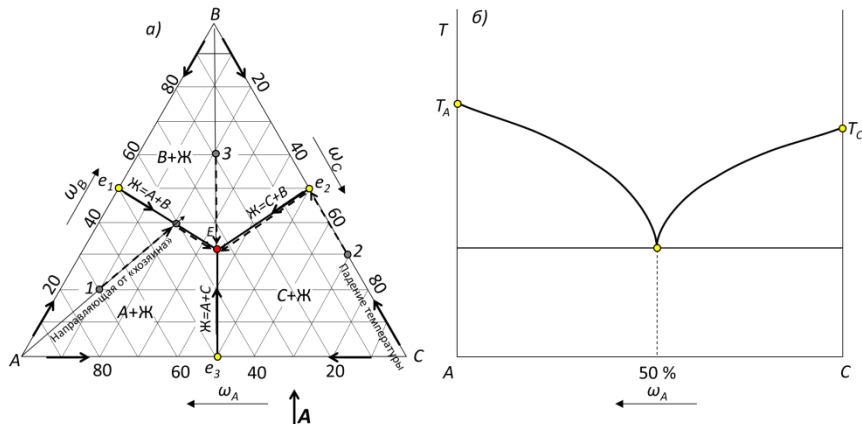


Рис. 19. Диаграмма состояния трехкомпонентной конденсированной системы с одной тройной точкой эвтектики (а) и развертка к ней (б).

Области полей диаграммы ограничены линиями, называемыми граничными линиями, на которых происходит совместная кристаллизация двух компонентов соседних полей, т.е. на граничной линии в равновесии находятся три фазы и система обладает одной степенью свободы.

На сторонах треугольника показаны точки двойных эвтектик, в которых происходит совместная кристаллизация двух компонентов, по приведенным ниже уравнениям равновесий:

- $e_1: Ж = A + B;$
- $e_2: Ж = B + C;$
- $e_3: Ж = A + C.$

В центре концентрационного треугольника показана точка тройной эвтектики  $E$ , в которой происходит завершение процесса кристаллизации по уравнению:  $Ж = A + B + C$ . Температуре точки тройной эвтектики является самой низкой в системе.

Кристаллизация системы заданного состава (фигуративная точка 1 на диаграмме рис. 19-а) протекает по направляющей от «хозяина поля» в направлении общего снижения температуры: от точки по направляющей до граничной линии и по граничной линии по стрелке до точки тройной эвтектики.

Кристаллизация точки, расположенной на стороне треугольника (точка 2, рис. 19-а), протекает в направлении падения температуры к точке двойной эвтектики и, далее, к точке тройной эвтектики.

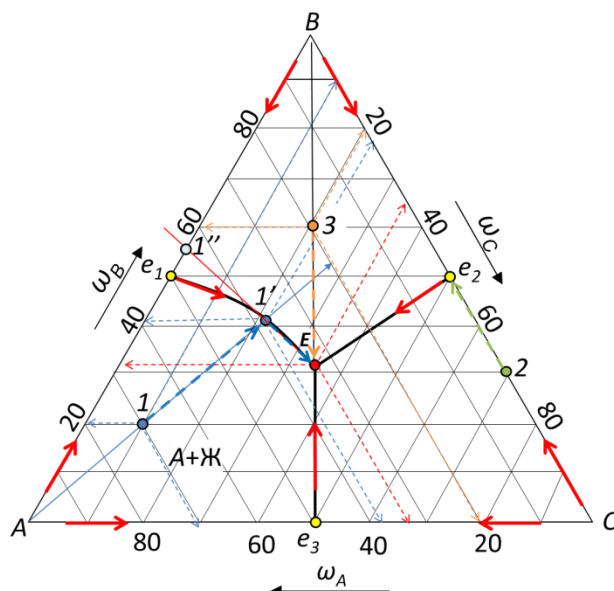


Рис. 20. Иллюстрация к характеристике отдельных точек диаграммы

Характеристика отдельных фигуративных точек диаграммы

Точка	Общий состав системы, %			Кол-во фаз в точке	Наименование фаз	Состав каждой фазы, %			Относительное кол-во фаз, %	Число степеней свободы
	A	B	C			A	B	C		
1	70	20	10	2	A	100	0	0	50	3-2+1=2
					Ж	38	42	20	50	
1'	40	40	20	3	Ж	35	30	35	52	3-3+1=1
					A	100	0	0	21,6	
					B	0	0	100	26,4	
E	35	30	35	4	Ж	35	30	35	Ж=A+B+C	3=3-4+1=0
					A	100	0	0	70	
					B	0	100	0	20	
2	0	30	70	2	Ж (по e <sub>2</sub> )	0	50	50	60	3-2+1=2
					C	0	0	100	40	
e <sub>2</sub>	0	50	50	3	Ж	35	30	35	Ж=B+C	
B	0	100	0							
3	20	60	20	3	Ж	35	30	35	57	
					B	0	100	0	43	

**Точка 1**

Состав жидкости по точке 1''; массовая доля фаз - по направляющей - нода от А до 1'.

$$\omega_{ж} = \frac{|A-1|}{|A-1'|} \cdot 100\% = \frac{100-70}{100-40} \cdot 100\% = \frac{30}{60} \cdot 100\% = 50\%$$

$$\omega_A = \frac{|1-1'|}{|A-1'|} \cdot 100\% = \frac{70-40}{100-40} \cdot 100\% = \frac{30}{60} \cdot 100\% = 50\%$$

**Точка 1'.** Состав жидкости – по точке E.

Нода от E через 1' к стороне АВ. На рисунке – луч от E к точке 1''. Числа – по стороне «В»

$$\omega_{ж} = \frac{|1''-1'|}{|1''-E|} \cdot 100\% = \frac{55-42}{55-30} \cdot 100\% = \frac{13}{25} \cdot 100\% = 52\%$$

$$\omega_{A+B} = \frac{|1' - E|}{|1'' - E|} \cdot 100\% = \frac{42 - 30}{55 - 30} \cdot 100\% = \frac{12}{25} \cdot 100\% = 48\%$$

Относительное количество кристаллов *A* и *B* определяется правилом рычага с использованием стороны треугольника АВ:

Массовая доля кристаллов *A* от общей массы твердой фазы определяется отрезком [B-1']:

$$\omega_A' = \frac{|B - 1''|}{|A - B|} \cdot 100\% = \frac{100 - 55}{100} \cdot 100\% = 45\% ;$$

Тогда, если принять массу системы 100 г – 100 %, то масса твердой составляющей будет 48 г,

$$m_{A+B} = 48 \text{ г}$$

следовательно, масса кристаллов А

$$m_A = \frac{\omega_A}{100} \cdot m_{A+B} = \frac{45}{100} \cdot 48 = 21,6 \text{ г} .$$

и их массовая доля от общей массы системы

$$\omega_A = \frac{m_A}{m_\Sigma} \cdot 100\% = \frac{21,6}{100} \cdot 100 = 21,6\%$$

Массовая доля кристаллов *B* определяется отрезком [1''-A]:

$$\omega_B' = \frac{|1'' - A|}{|A - B|} \cdot 100\% = \frac{55 - 0}{100} \cdot 100\% = 55\% .$$

следовательно, масса кристаллов В

$$m_B = \frac{\omega_B}{100} \cdot m_{A+B} = \frac{55}{100} \cdot 48 = 26,4 \text{ г} .$$

и их массовая доля от общей массы системы

$$\omega_B = \frac{m_B}{m_\Sigma} \cdot 100\% = \frac{26,4}{100} \cdot 100 = 26,4\%$$

**Точка Е (для точки 1!!!!).** Массовые доли компонентов в твердой фазе соответствуют составу точки 1 (общий состав при кристаллизации меняться не может; количество компонентов в смеси постоянно). Для жидкой фазы – эвтектическое равновесие.

**Точка 2.** Состоит из компонентов В и С. Кристаллизуется С. Состав жидкости – по  $e_2$ . Правило рычага применяют по стороне треугольника:

$$\omega_{Ж} = \frac{|C - 2|}{|C - e_2|} \cdot 100\% = \frac{100 - 70}{100 - 50} \cdot 100 = \frac{30}{50} \cdot 100 = 60\%$$

$$\omega_C = \frac{|2 - e_2|}{|C - e_2|} \cdot 100\% = \frac{70 - 50}{100 - 50} \cdot 100 = \frac{20}{50} \cdot 100 = 40\%$$

**Точка  $e_2$ .** Двухкомпонентная эвтектика.

**Точка 3.** Состав жидкости – по точке Е.

Правило рычага применяют по ноде от вершины В к Е:

$$\omega_{Ж} = \frac{|B - 3|}{|B - E|} \cdot 100\% = \frac{100 - 60}{100 - 30} \cdot 100 = \frac{40}{70} \cdot 100 = 57\%$$

$$\omega_B = \frac{|3-E|}{|B-E|} \cdot 100\% = \frac{60-30}{100-30} \cdot 100 = \frac{30}{70} \cdot 100 = 43\%$$

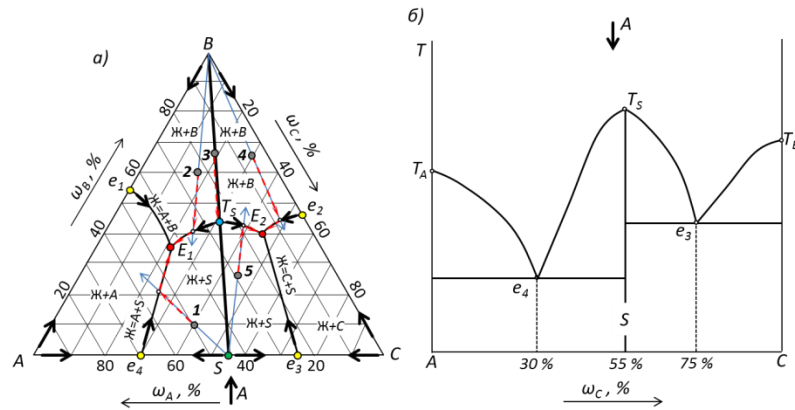


Рис. 21. Диаграмма состояния трехкомпонентной конденсированной системы с одним двойным химическим соединением, плавящимся без разложения (а) и развертка по линии AC (б).

Два компонента *A* и *C* образуют двойное химическое соединение *S*, плавящееся, инконгруэнтно. Характерным признаком такого типа соединений является расположение соединительной линии вне поля кристаллизации соединения. Поля диаграммы содержат по две фазы.

Точки двойных эвтектик  $e_1$ ,  $e_2$  и  $e_3$  на диаграмме показывают составы жидких фаз, насыщенных двумя твердыми веществами, кристаллизация которых описывается равновесиями, характерными и для линий двойных эвтектик:

точка  $e_1$  и линия  $e_1E$ :  $Ж = A + S$  ;

точка  $e_2$  и линия  $e_2E$ :  $Ж = A + B$  ;

точка  $e_3$  и линия  $e_3P$ :  $Ж = B + C$  .

В точках и на линиях двойных эвтектик системы имеет одну степень свободы.

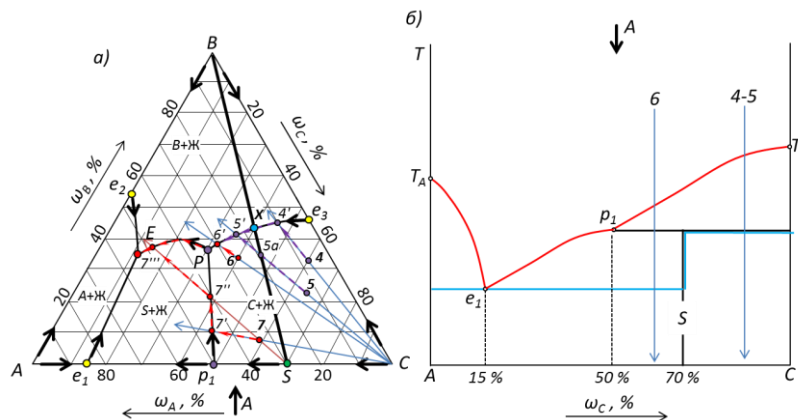


Рис. 22. Диаграмма состояния трехкомпонентной конденсированной системы с одним двойным химическим соединением, плавящимся с разложением

На граничной линии  $PE$  реализуется трехфазное равновесие:  $Ж_{P-E} = B + S$  , система имеет одну степень свободы. Линия  $p_1P$  называется реакционной. Показывает состав жидкости, способной реагировать с компонентом *C*, образуя химическое соединение *S* по перитектической реакции  $Ж_P + C = S$  . Точка *P* диаграммы называется реакционной, так как при температуре, отвечающей этой точке, протекает фазовая реакция  $Ж_P + C = S + B$  .

Если исходный состав сплавов находится в треугольнике  $ABS$ , то их кристаллизация заканчивается в точке тройной эвтектики  $E$ , где при постоянной температуре ( $F = 3 + 1 - 4 = 0$ ) протекает процесс кристаллизации тройной эвтектики до исчезновения жидкой фазы:  $Ж_E = A + B + S$ . Следует отметить, что при кристаллизации системы, состав которой отвечает точке 1 (поле химического соединения), направляющая идет от «хозяина поля», т.е. от точки  $S$ .

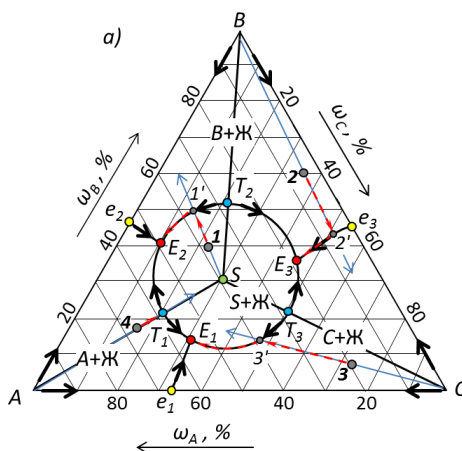


Рис. 23. Трехкомпонентная система с одним тройным соединением, плавящимся без разложения.

Компоненты системы образуют одно тройное химическое соединение  $S$  с конгруэнтной точкой плавления. Характерным признаком такого соединения является расположение химического соединения в своем поле.

Соединительные линии  $AS$ ,  $BS$  и  $CS$  проходят через поле химического соединения и делят эту диаграмму на три треугольника:  $ASC$ ,  $ASB$  и  $BSC$ . Каждый из них представляет простейшую подсистему с одной точкой тройной эвтектики:  $E_1$ ,  $E_2$  и  $E_3$ . В точках  $T_1$ ,  $T_2$  и  $T_3$  температуры на граничных линиях максимальны и уменьшаются в обе стороны от этих точек.

### 7.8.2. ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

**Пример 12.** Прочсть диаграмму состояния системы.

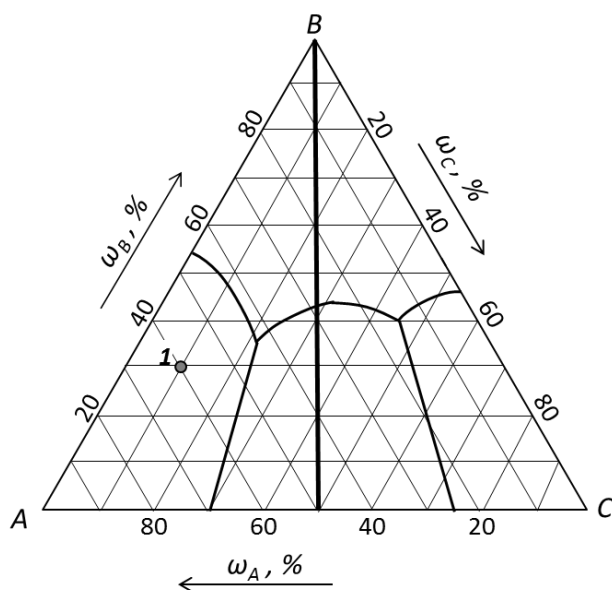


Рис. 24. Трехкомпонентная диаграмма состояния

**Решение.** 1. Общая характеристика диаграммы: диаграмма состояния трехкомпонентной конденсированной системы с одним двойным химическим соединением, плавящимся без разложения; полиморфные превращения отсутствуют. Компоненты системы неограниченно растворимы друг в друге в жидком состоянии и полностью не растворимы в твердой фазе.

2. Нумерация полей диаграммы и значимые точки диаграммы показаны на рис. 25.

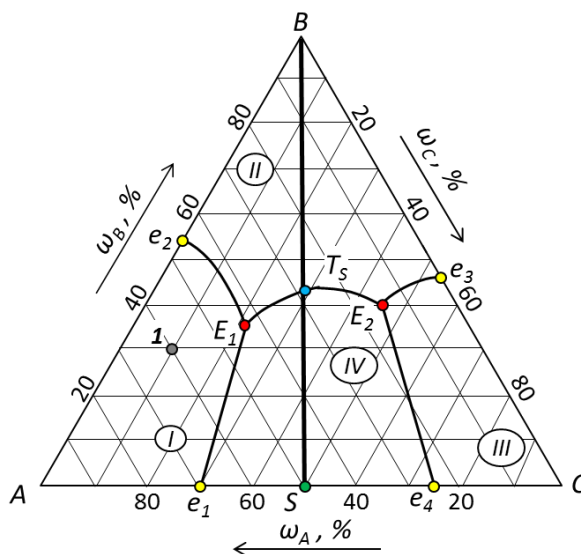


Рис. 25. Диаграмма состояния с обозначенными полями и значимыми точками.

3. Вывод формулы химического соединения. Химическое соединение содержит 50 % компонента A и 50 % компонента C. Принять массу химического соединения равной 100 г – 100 %. Тогда масса компонента A равна 50 г, компонента C – 50 г. Найти количество вещества каждого из компонентов:

Соотнести полученное число моль как простые целые числа:

4. Расшифровка фазового состава полей диаграммы. В поле I происходит кристаллизация компонента A, следовательно здесь в равновесии находятся кристаллы A и жидкая фаза. В поле II происходит кристаллизация компонента B, следовательно в равновесии будут кристаллы B и жидкая фаза. В поле III кристаллизуется компонент C; в равновесии будут кристаллы C и жидкая фаза. В поле IV кристаллизуется вещество S; в равновесии кристаллы S и жидкая фаза.

5. Процессы на граничных линиях. На линии двойной эвтектики  $e_1E_1$  происходит кристаллизация A и S; уравнение равновесия:  $Ж = A + S$ . На линии двойной эвтектики  $e_2E_1$  происходит кристаллизация компонентов A и B; уравнение равновесия:  $Ж = A + B$ . На линии двойной эвтектики  $E_1E_2$  протекает кристаллизация B и S; уравнение равновесия:  $Ж = B + S$ . На линии двойной эвтектики  $e_3E_2$  идет кристаллизация B и C; уравнение равновесия:  $Ж = B + C$ . На линии двойной эвтектики  $e_4E_2$  идет кристаллизация C и S; уравнение равновесия:  $Ж = C + S$ .

Точками двойных эвтектик являются  $e_1, e_2, e_3, e_4$  и  $T_5$ . Уравнения равновесий в этих точках совпадают с равновесиями соответствующих линий двойных эвтектик. Например, равновесие в точке  $e_1$  совпадает с линией  $e_1E_1$ :  $Ж = A + S$ ; точке  $e_2$  соответствует линия  $e_2E_1$ :  $Ж = A + B$ , точке  $e_3$  – линия  $e_3E_2$ :  $Ж = B + C$ , точке  $e_4$  – линия  $e_4E_2$ :  $Ж = C + S$ ; равновесие в точке  $T_5$  совпадает с равновесием линии  $E_1E_2$ :  $Ж = B + S$ .

Точками тройных эвтектик являются  $E_1$  и  $E_2$ . Равновесие в точке  $E_1$ :  $Ж = A + B + S$ ; равновесие в точке  $E_2$ :  $Ж = B + C + S$ .

6. Построение разверток диаграммы показано на рис. 26.

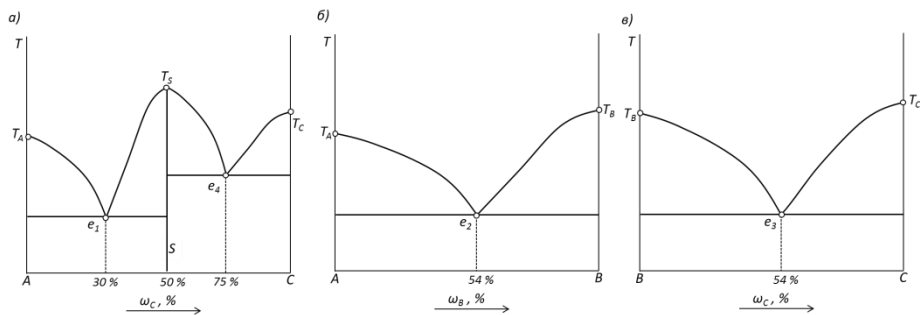


Рис. 26. Развертки к сторонам диаграммы: сторона AC (а) сторона AB (б) и сторона BC (в).

7. Направления падения температуры по сторонам и граничным линиям показаны на рис. 27.

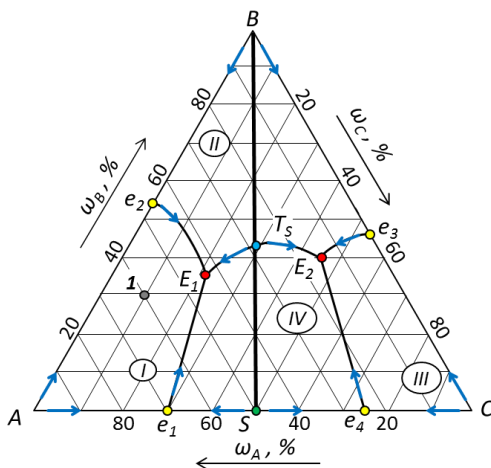


Рис. 27. Направления падения температуры.

8. Пути кристаллизации для фигуративных точек 1 – 5 показаны стрелками на рис. 28.

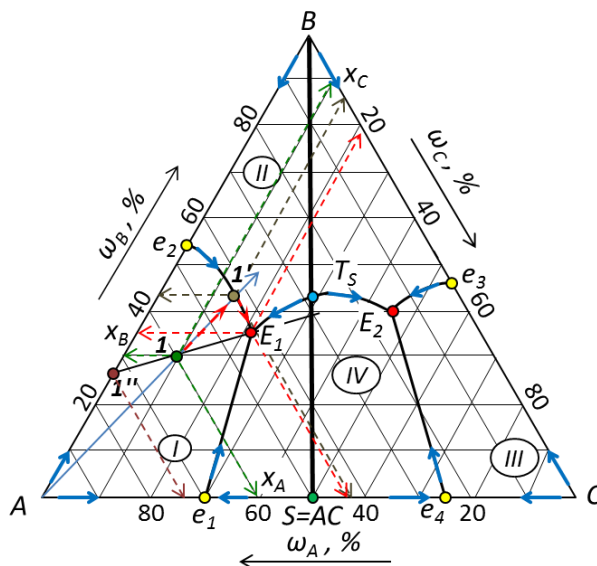


Рис. 28. Пути кристаллизации фигуративной точки, пояснения к заполнению таблицы и кривая охлаждения.

9. Расчет систем, заданных фигуративными точками.

Характеристика отдельных фигуративных точек диаграммы

Точка	Общий состав системы, %	Кол-во фаз	Наименован	Состав каждой фазы, %	Относительное	Число степеней
-------	-------------------------	------------	------------	-----------------------	---------------	----------------

	A	B	C	в точке	ие фаз	A	B	C	кол-во фаз, %	й свобод ы
1	60	30	10	2	Ж	43	43	14	70,2	2
					A	100	0	0	29,8	
1'	43	43	14	3	Ж	44	35	21	46,7	1
					A	100	0	0	30,4	
					B	0	100	0	22,9	
E <sub>1</sub>	44	35	21	4	Ж	Ж = A + B + S				0
					A	100	0	0	50	
					B	0	100	0	30	
					AC	50	0	50	20	

**Расчет точки 1.** Общий состав системы определяется по шкалам составов на сторонах треугольника. Точка 1 принадлежит полю I, следовательно в ней в равновесии находятся кристаллы A и жидкая фаза состава 1'. Относительное содержание каждой фазы определяется по правилу рычага:

доля жидкой фазы определяется длиной отрезка [A-1]:

$$\omega_{\text{Ж}}^1 = \frac{|A-1|}{|A-1'|} \cdot 100\% = \frac{100-60}{100-43} \cdot 100\% = 70,2\% ;$$

доля кристаллов A определяется длиной отрезка [1-1']:

$$\omega_A^1 = \frac{|1-1'|}{|A-1'|} \cdot 100\% = \frac{60-43}{100-43} \cdot 100\% = 29,8\% .$$

Если принять массу системы за 100 г, то масса жидкости составит 70,2 г, а масса кристаллов A  $m_A^1 = 29,8$  г.

**Расчет точки 1'.** Общий состав системы определяется по шкалам составов на сторонах треугольника. Точка 1' находится на линии двойной эвтектики  $e_2E_1$ . В равновесии находятся кристаллы компонентов A, B и жидкая фаза состава E<sub>1</sub>. Относительное содержание каждой фазы определяется по правилу рычага. Для этого следует провести ноду от точки E<sub>1</sub> через точку 1 до пересечения с линией состава бинарной системы AB, т.е. со стороной треугольника (точка 1'').

Доля жидкой фазы определяется длиной отрезка [1-1'']:

$$\omega_{\text{Ж}}^{1'} = \frac{|1''-1|}{|1''-E_1|} \cdot 100\% = \frac{74-60}{74-44} \cdot 100\% = 46,7\% ;$$

доля твердой фазы определяется длиной отрезка [1-E<sub>1</sub>]:

$$\omega_{A+B}^{1'} = \frac{|1-E_1|}{|1''-E_1|} \cdot 100\% = \frac{60-44}{74-44} \cdot 100\% = 53,3\% .$$

Относительное количество кристаллов A и B определяется правилом рычага с использованием стороны треугольника AB:

Массовая доля кристаллов A определяется отрезком [B-1'']:

$$\omega_A^{1'} = \frac{|B-1''|}{|A-B|} \cdot 100\% = \frac{100-43}{100} \cdot 100\% = 57\% ;$$

Массовая доля кристаллов B определяется отрезком [1''-A]:

$$\omega_B^{1'} = \frac{|1''-A|}{|A-B|} \cdot 100\% = \frac{43-0}{100} \cdot 100\% = 43\% .$$



Масса системы была принята за 100 г. Тогда после охлаждения точки 1' до температуры  $E_1$  масса жидкости составит 46,7 г, а масса твердой фазы 53,3 г. Массы компонентов  $A$  и  $B$  численно равны их массовой доле в системе:  $m_A = 0,57 \cdot 53,3 = 30,4$  г,  $m_B = 0,43 \cdot 53,3 = 22,9$  г.

**Расчет точки  $E_1$ .** В точке  $E_1$  система распадается на 4 фазы по уравнению равновесия:  $Ж = A + B + S$  интерес представляет состав твердой фазы, как результата окончательной кристаллизации системы, т.е. состояние системы при температуре чуть ниже, чем точка  $E_1$ . В твердую фазу полностью входят компоненты  $C$  (в составе химического соединения) и  $B$ . Для точки 1 компонент  $A$  находится в избытке по отношению к  $C$  и его масса распределяется между составом химического соединения и чистым веществом. Если условиться, что масса системы в целом равна 100 г и в составе химического соединения массовое отношение компонентов  $A$  и  $C$  составляет 1:1, то масса  $AC$

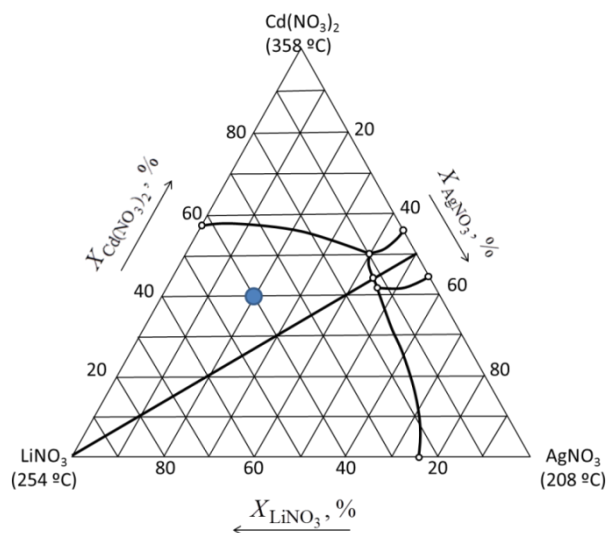
$$m_{AC} = m_A + m_C = 10 + 10 = 20 \text{ г},$$

и численно равна массовой доле химического соединения в составе твердой фазы; масса компонента  $A$ , составляющая отдельную фазу

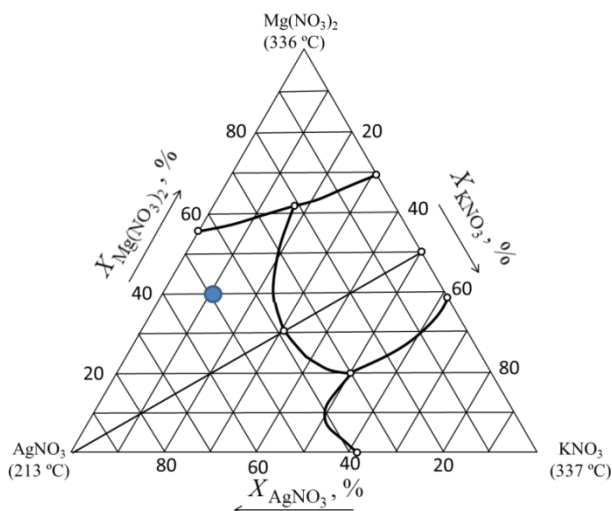
$$m_A^0 = m_A - m_C = 60 - 10 = 50 \text{ г или } 50 \text{ \%}.$$

### 7.8.3. ЗАДАЧИ ДЛЯ РЕШЕНИЯ

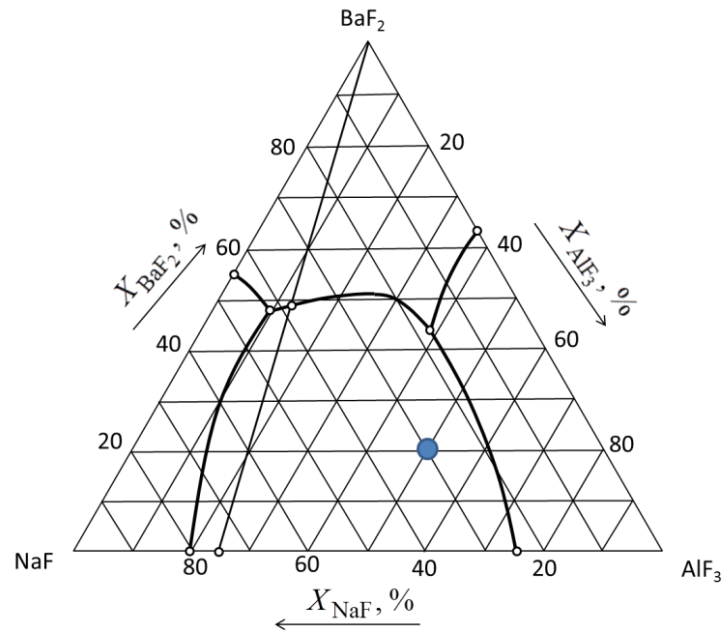
31.



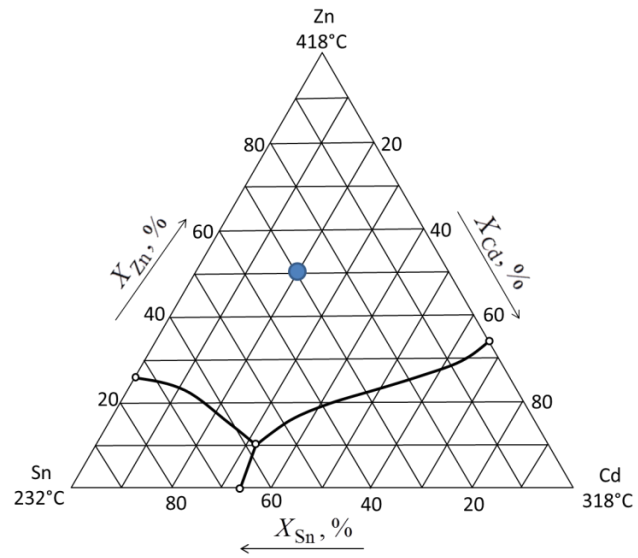
32.



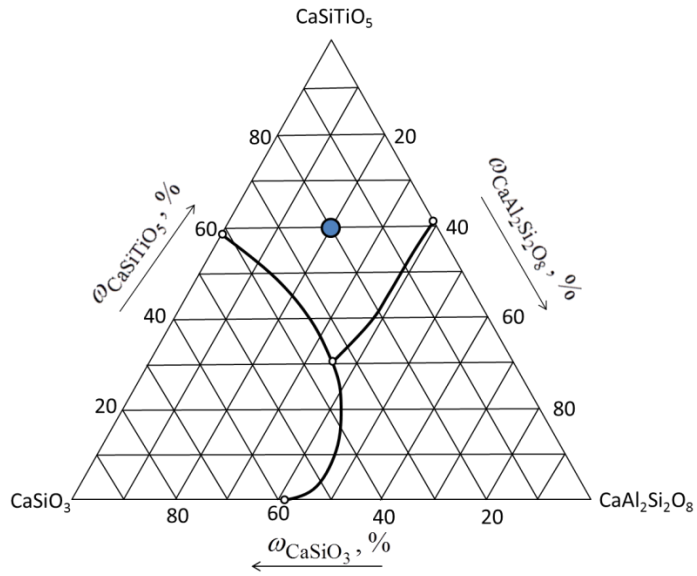
33.



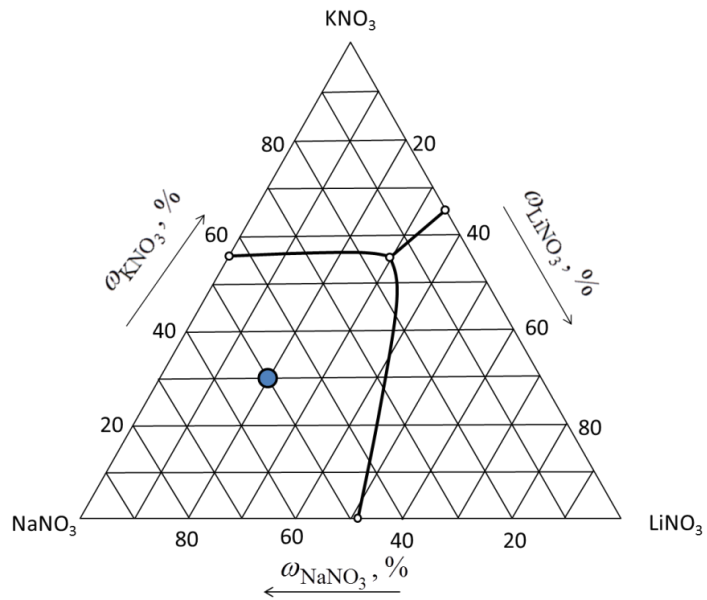
34.



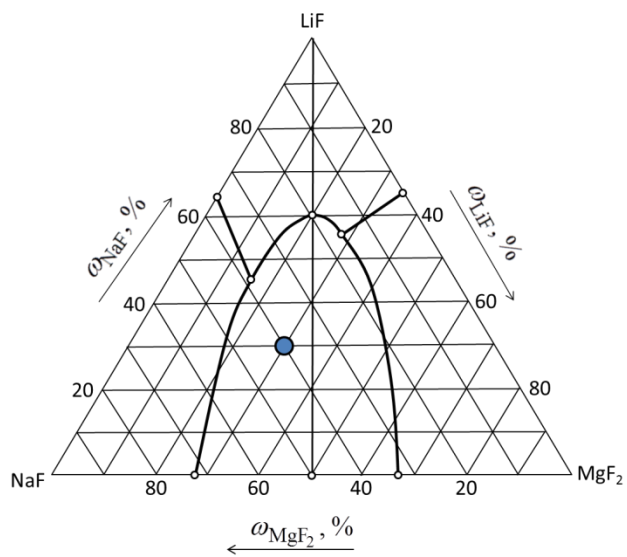
35.



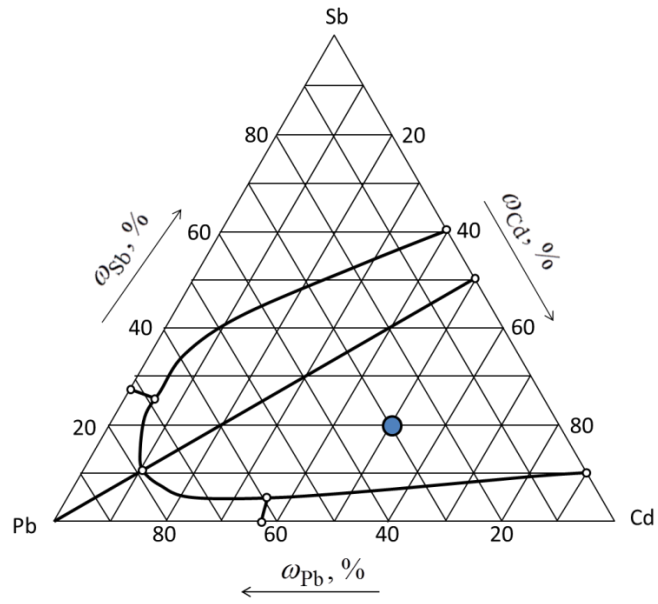
36.



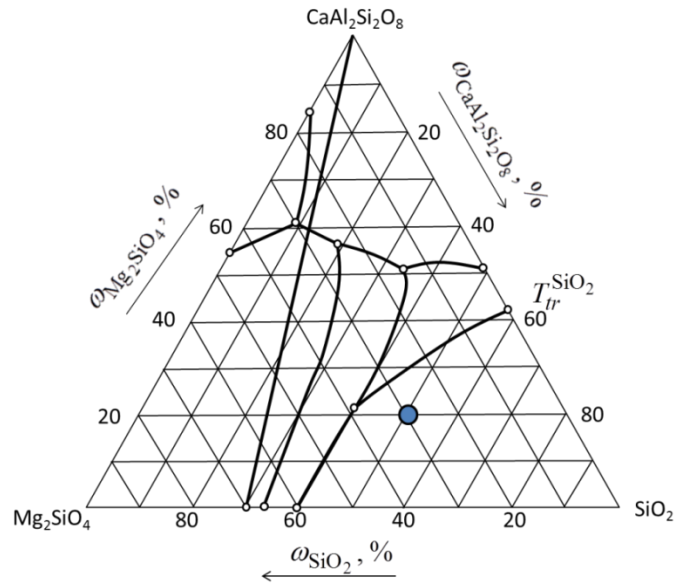
37.



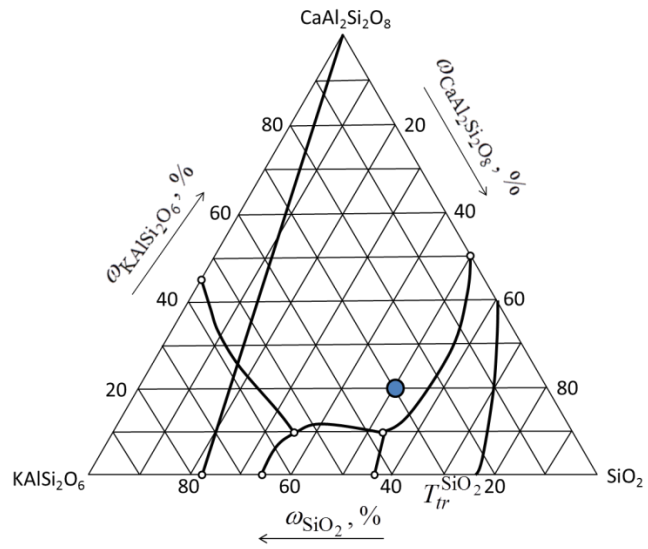
38.



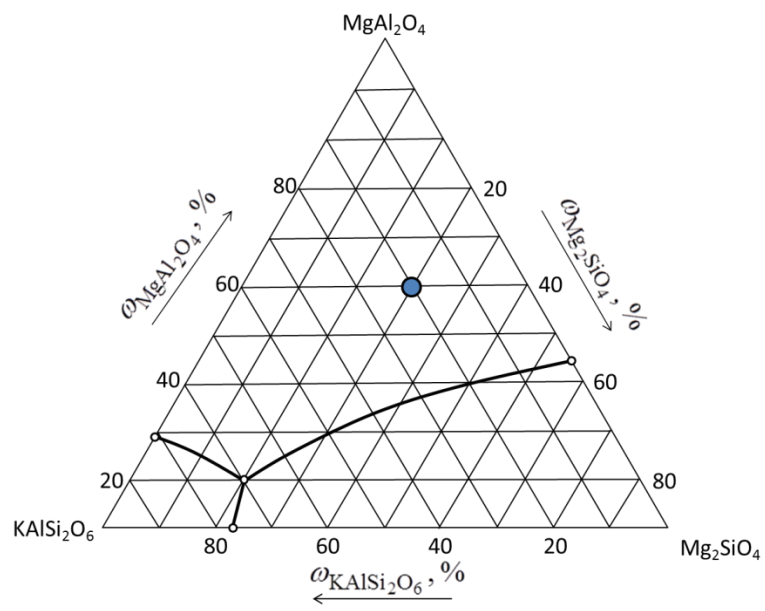
39.



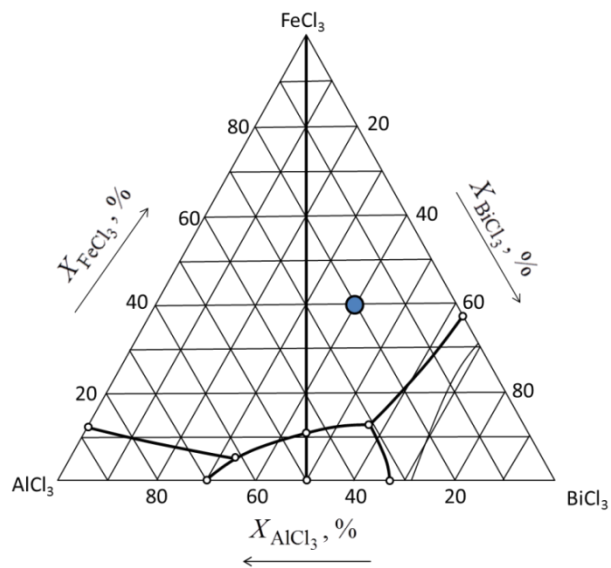
40.



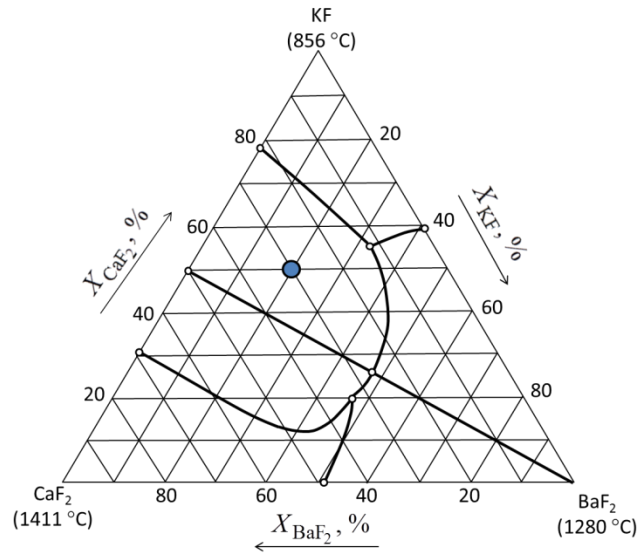
41.



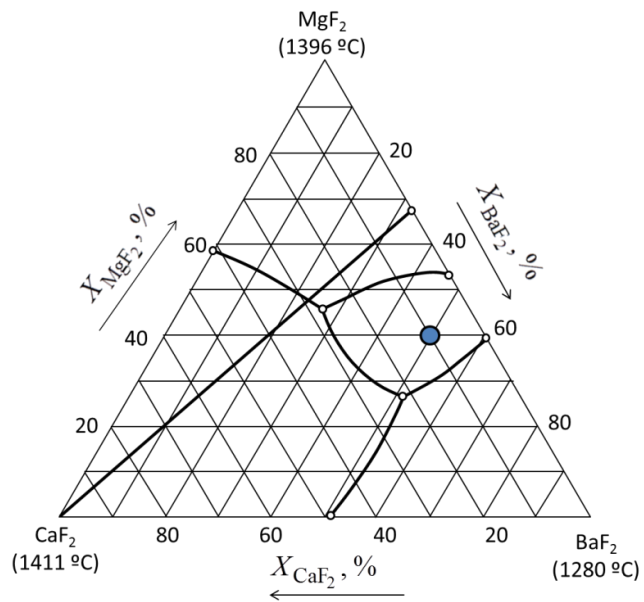
42.



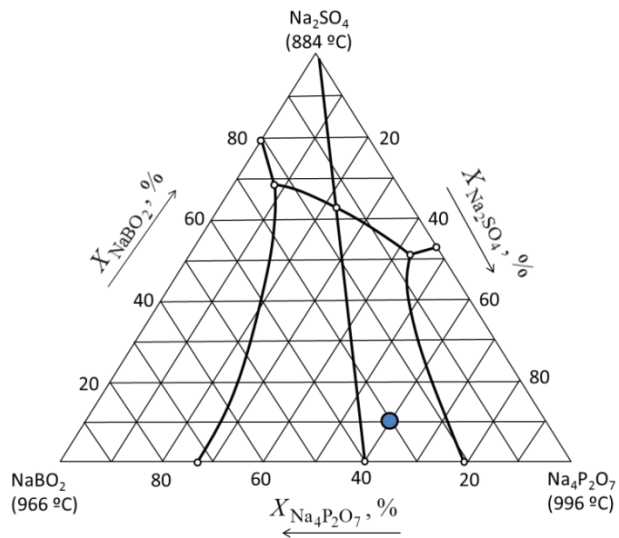
43.



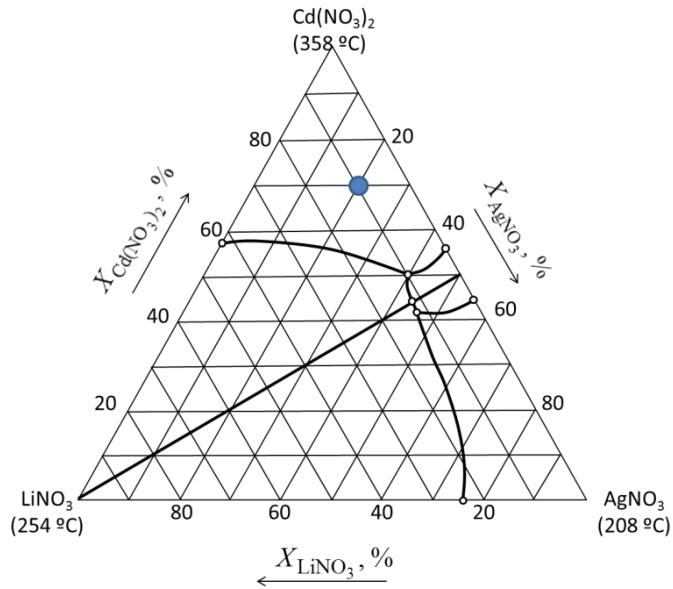
44.



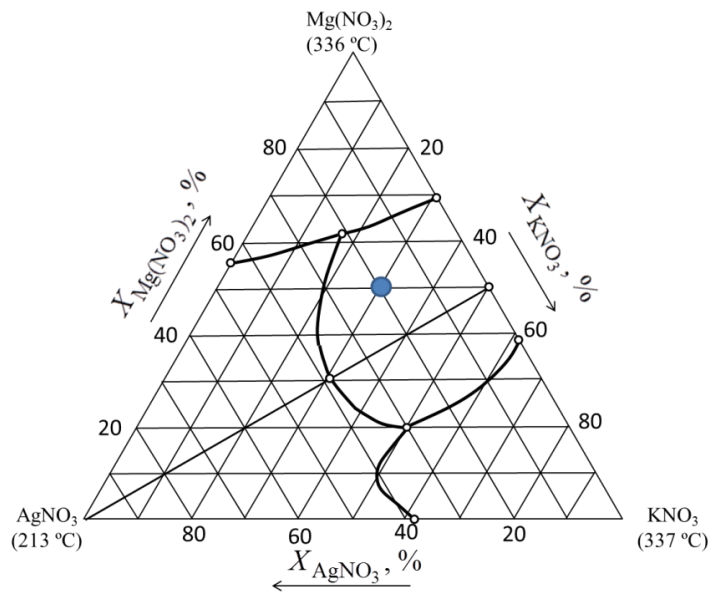
45.



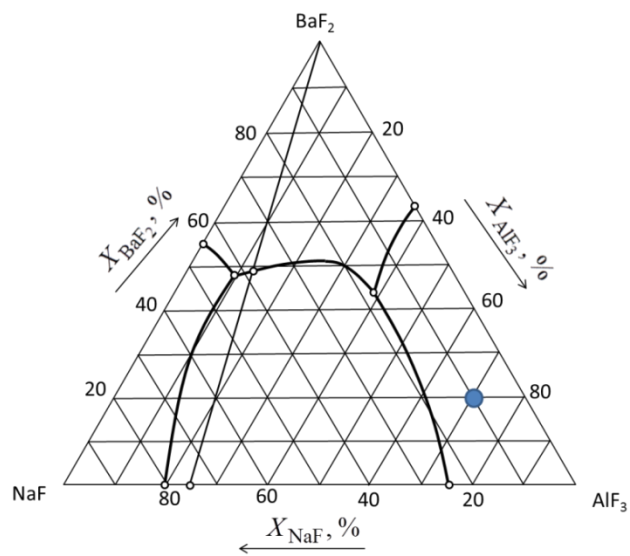
46.



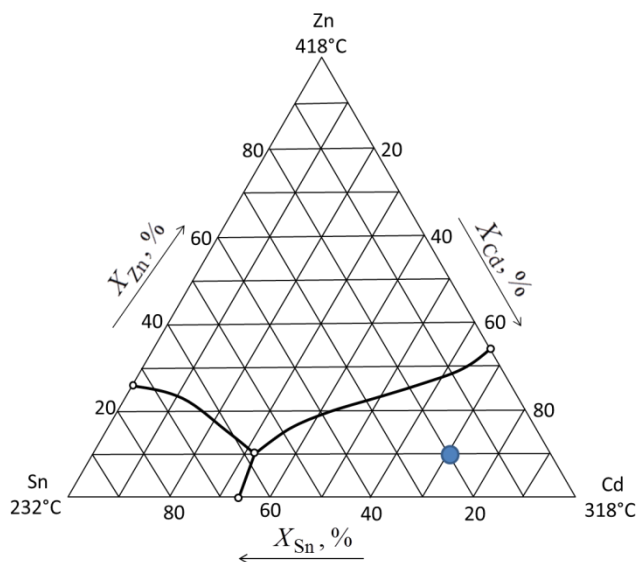
47.



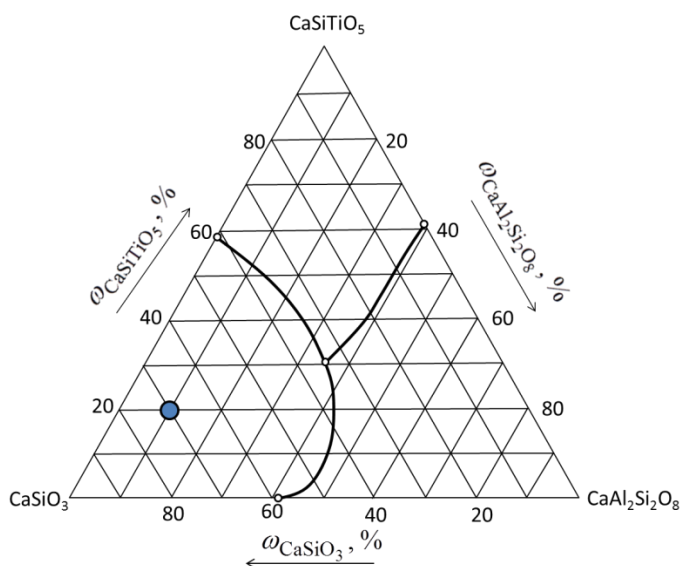
48.



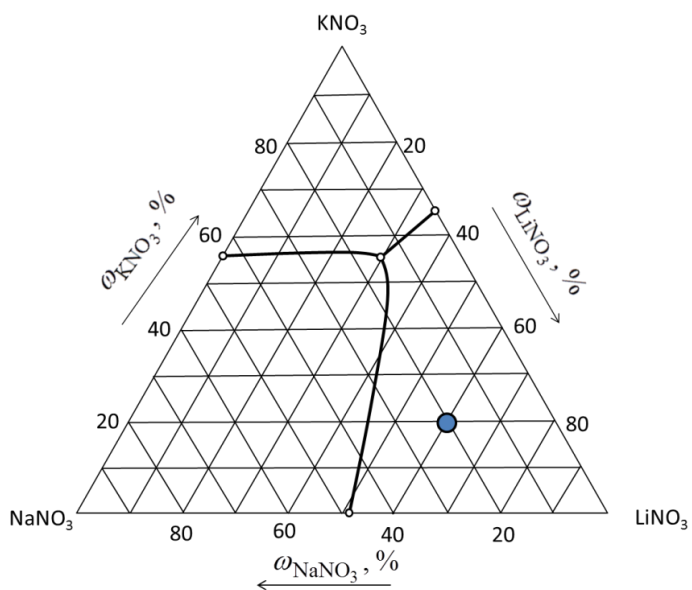
49.



50.

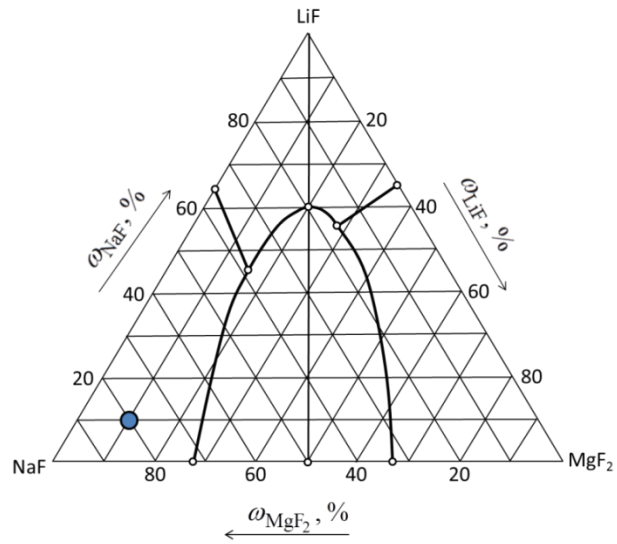


51.

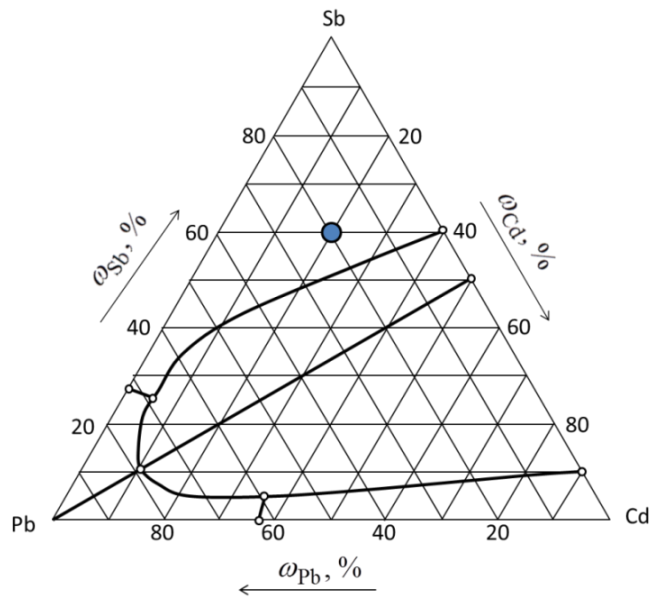




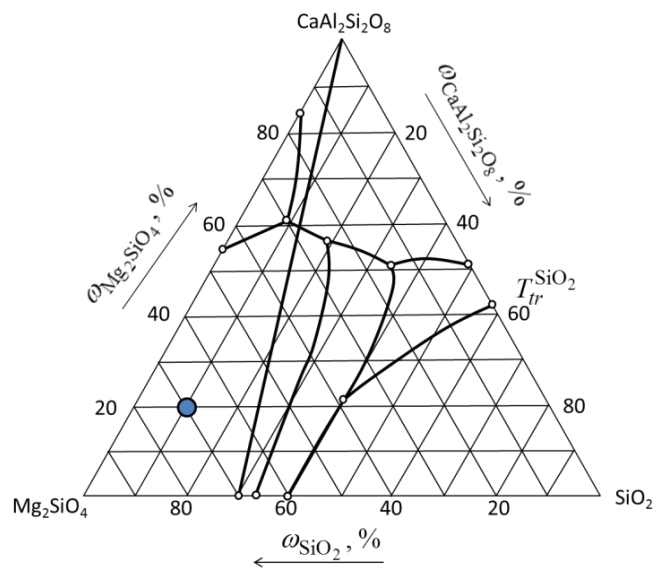
52.



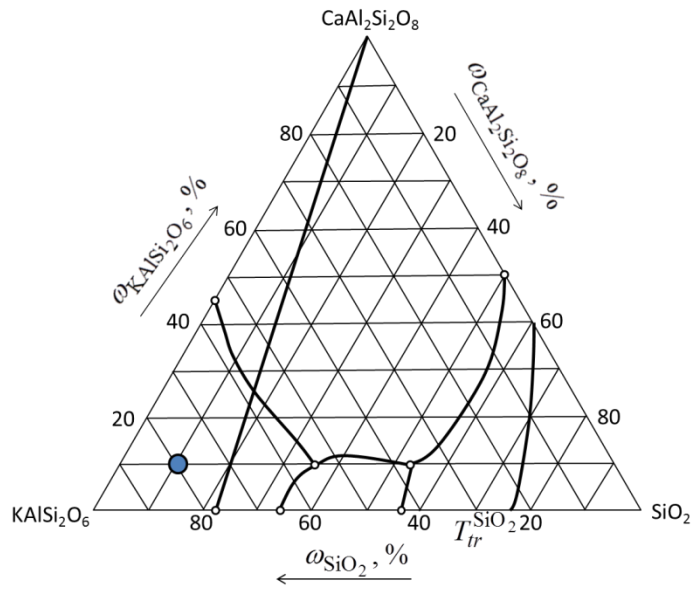
53.



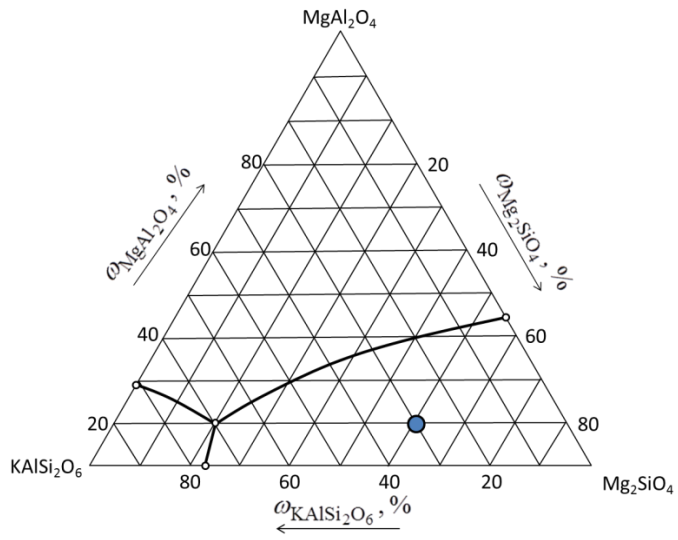
54.



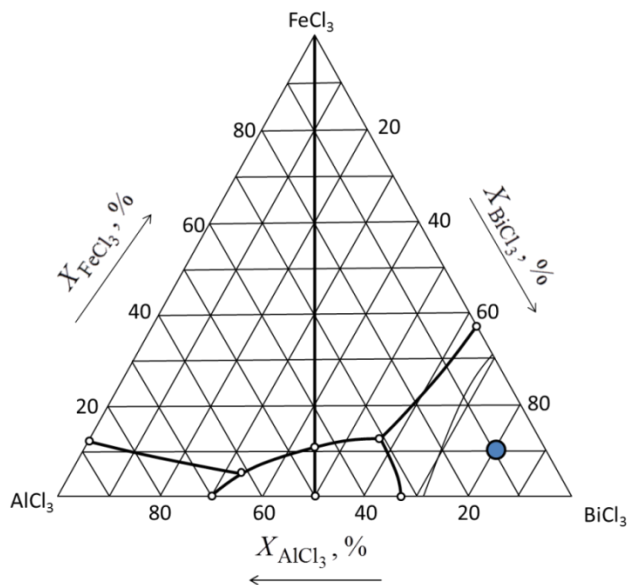
55.



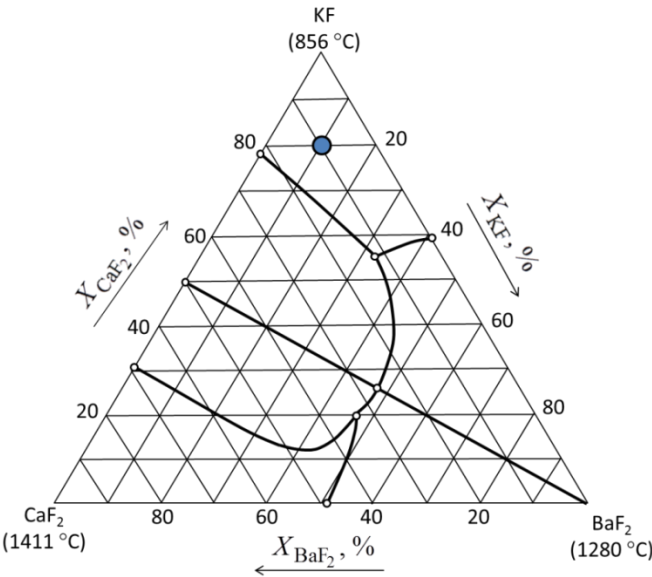
56.



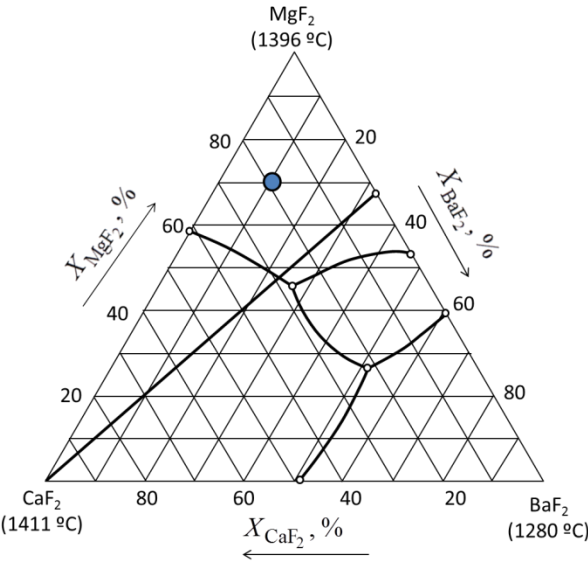
57.



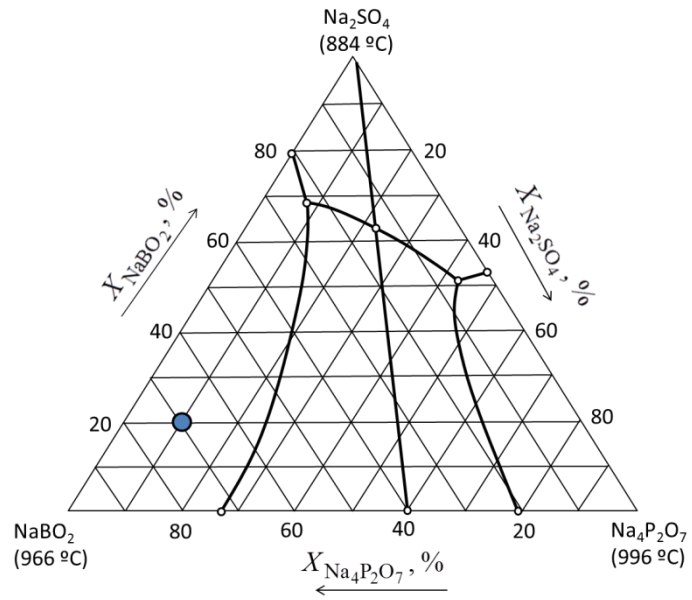
58.



59.



60.



## 8. ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ ВОДНО-СОЛЕВЫХ СИСТЕМ.

### 8.1. КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ.

#### 8.1.1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Водные растворы двух солей с одноименными ионами являются частным случаем трехкомпонентных систем: две соли с общим ионом не реагируют между собой, и система из двух солей и воды является трехкомпонентной.

При изучении последовательности кристаллизации этих солей при изотермическом испарении растворителя из раствора можно также использовать треугольные диаграммы состояния или диаграммы Шрайнемакера в прямоугольной системе координат. В последнем случае начало координат соответствует чистому растворителю. По осям откладываются в заданном масштабе концентрации каждой из солей, выраженные любым способом (грамм на 100 г воды, моль на 100 моль воды и др.), а также точки, соответствующие растворимости данной соли при данной температуре. Затем при построении диаграммы изучают изменение растворимости каждой из солей при совместном их присутствии в растворе в различных количествах. Полученные данные наносят на диаграмму.

Располагая такой диаграммой, можно определить состав ненасыщенных растворов, состав кристаллов, образующихся из сложного раствора данного состава, изменение состава раствора по мере кристаллизации солей, влияние температуры на последовательность кристаллизации и состав твердых фаз, а также зафиксировать образование в системе двойных солей или кристаллогидратов.

#### 8.1.2. ПОРЯДОК РАССМОТРЕНИЯ ТРЕХКОМПОНЕНТНОЙ ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ ВОДНО-СОЛЕВОЙ СИСТЕМЫ

1. Перечертить диаграмму, соблюдая топологию, в заданном масштабе.
2. Дать общую характеристику диаграммы.
3. Обозначить поля диаграммы греческими или римскими цифрами.
4. Обозначить все значимые точки диаграммы: точки растворимости компонентов системы, эвтонические точки, точки образования кристаллогидратов и др.
5. Указать фазовый состав полей диаграммы.
7. Указать процессы, протекающие на граничных линиях и в значимых точках диаграммы.
10. Показать пути кристаллизации для заданных фигуративных точек диаграммы.
11. Рассмотреть свойства систем, заданных соответствующими фигуративными точками:

	Общий состав системы, %		Количество фаз в точке	Наименование фаз	Состав каждой фазы, %		Относительное количество фаз, %	Число степеней свободы
	X	Y			X	Y		

#### 8.1.3. НЕКОТОРЫЕ ТИПОВЫЕ ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ

Простейшая диаграмма растворимости в воде двух солей с одноименным ионом без образования двойных солей и кристаллогидратов приведена на рис. 1. Граничные линии диаграммы делят ее на четыре поля.

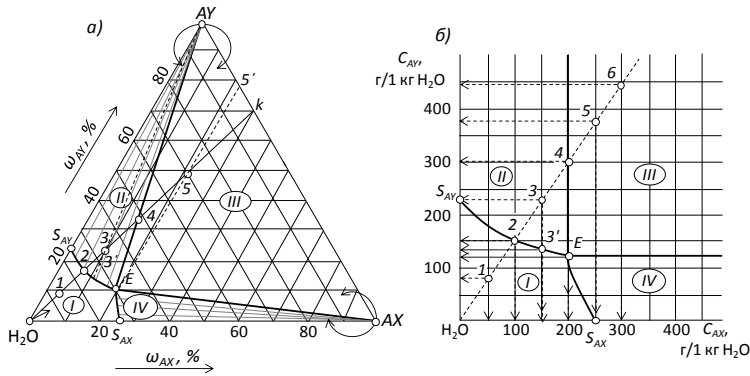


Рис. 1. Трехкомпонентная диаграмма растворимости двух солей с одноименным ионом в треугольнике Гиббса (а) и в прямоугольных координатах (б).

На диаграмме в треугольнике Гиббса (рис. 1-а) для расшифровки диаграммы может быть использован принцип преимущественной кристаллизации «хозяина» поля (показано стрелками). Тогда в поле I «хозяином» является вода и в этом поле, очевидно, присутствует ненасыщенный раствор обеих солей в воде. Для поля II «хозяином» является соль AY, следовательно, в данном поле присутствуют кристаллы AY и равновесная с ними жидкость – раствор, насыщенный по AY. Тогда линия  $S_{AY}-E$  является линией раствора, насыщенного по AY, т.е. линией растворимости соли AY в присутствии соли AX. Для поля IV «хозяином» является соль AX, следовательно в поле IV в равновесии будут находиться кристаллы AX и раствор, насыщенный по AX. Линия  $S_{AX}-E$  является линией растворимости соли AX в присутствии AY. Точки  $S_{AY}$  и  $S_{AX}$  на диаграмме выражают соответственно растворимость чистых солей AY и AX в воде. Исходящие из них линии характеризуют составы растворов, насыщенных одной из солей и не насыщенных другой. Точка пересечения этих линий E соответствует составу раствора, одновременно насыщенного обеими солями. Эта точка и соответствующая ей жидкость называются эвтоническими. Поле III диаграммы соответствует одновременному существованию находящегося в равновесии трех фаз: эвтонической жидкости, насыщенной двумя солями, и кристаллов этих солей.

Диаграмма растворимости двух солей с одноименным ионом в случае образования двойной соли по реакции  $AX + AY = AX \cdot AY$  показана на рис. 2.

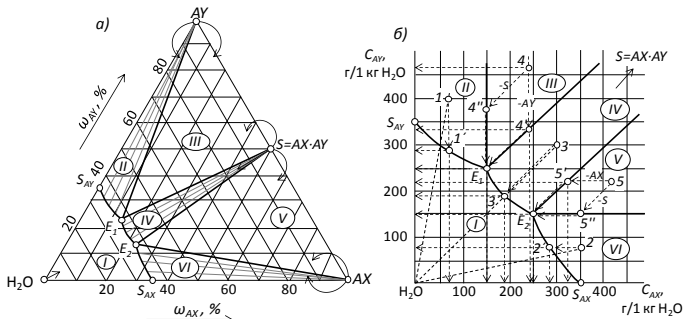


Рис. 2. Диаграмма растворимости двух солей с одноименным ионом и образованием двойной соли в треугольнике Гиббса (а) и в прямоугольных координатах (б).

Точки  $S_{AX}$  и  $S_{AY}$  показывают растворимость солей AY и AX в чистой воде. Линия  $S_{AX}-E_1$  показывает концентрацию растворов, насыщенных солью AY, а линия  $S_{AY}-E_2$  – насыщенных солью AX. Линия  $E_1-E_2$  соответствует концентрациям растворов, насыщенных относительно двойной соли  $AX \cdot AY$ . Поле I содержит одну фазу – ненасыщенный раствор солей AX и AY в воде. Состоянию двухфазного равновесия отвечают поле II – кристаллы AY и раствор состава  $S_{AY}-E_1$ , насыщенный относительно соли AY; поле IV – здесь идет образование осадка двойной соли из раствора состава  $E_1-E_2$ , насыщенного относительно  $AX \cdot AY$ ; поле VI – в равновесии находятся кристаллы вещества AX и насыщенный раствор состава  $S_{AX}-E_2$ . В полях III и V диаграммы в равновесии находятся три фазы. В поле III система состоит из кристаллов AY,  $AX \cdot AY$  и раствора, насыщенного этими солями, состав которого отвечает эвтонической точке  $E_1$ , а в поле V в равновесии находятся раствор, насыщенный солями AX и  $AX \cdot AY$ , состав которого соответствует другой эвтонической точке  $E_2$ , и кристаллы этих солей.

## 8.2. ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

**Пример 27.** Описать диаграмму состояния трехкомпонентной водно-солевой системы с одноименным ионом (рис. 3).

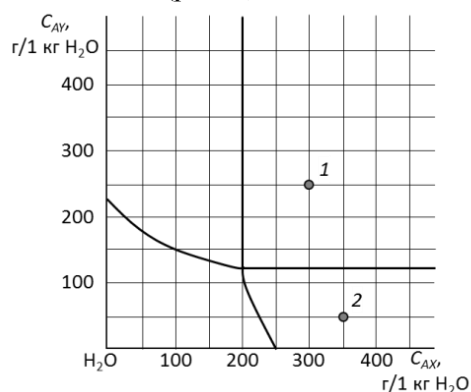


Рис. 3. Задание к примеру 27

**Решение.** 1. Описание диаграммы: на рисунке 3 показана диаграмма состояния трехкомпонентной водно-солевой системы, содержащей две соли с одноименным ионом. В системе отсутствует образование двойных солей и кристаллогидратов.

2. Разметка значимых точек и нумерация полей диаграммы показана на рис. 4.

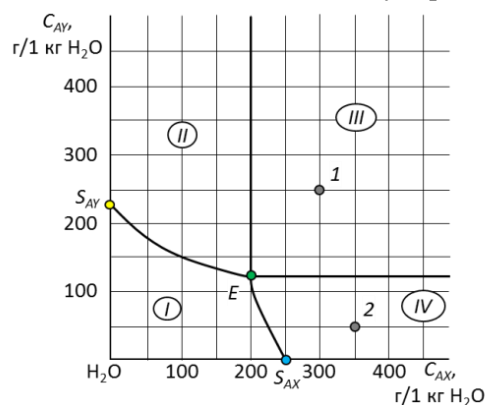


Рис. 4. Разметка диаграммы: поля, точки и линии

3. Поле I – однофазная система, содержит раствор, ненасыщенный по обоим компонентам. Двухфазным системам отвечают поля II и IV. В поле II в равновесии находятся кристаллы AY и раствор, насыщенный по AY. Состав раствора отвечает линии  $S_{AY}-E$ . На линии  $S_{AY}-E$  находится однофазная система – раствор, насыщенный относительно AY. В поле IV в равновесии находятся кристаллы AX и раствор, насыщенный по AX, концентрация которого меняется по линии  $S_{AX}-E$ . Линия  $S_{AX}-E$  – однофазная система, представленная раствором, насыщенным относительно AX. Трехфазному равновесию отвечает поле III, в котором из раствора состава E, насыщенного по обоим компонентам кристаллизуются AX и AY. В точке E существует однофазная система – эвтонический раствор.

4. Путь кристаллизации точек задается из начала координат и показан на рис. 5.

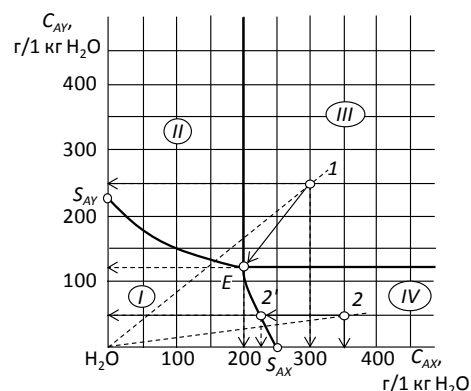


Рис. 5. Пути кристаллизации фигуративных точек и их графический расчет

Характеристика отдельных фигуративных точек диаграммы

№	Общий состав системы, %		Кол-во фаз в точке	Наименование фаз	Состав каждой фазы, %		Относительное кол-во фаз, %	Число степеней свободы
	AX	AУ			AX	AУ		
1	19,4	16,1	3	AX	100	0	6,5	1
				AУ	0	100	8,1	
				Ж <sub>E</sub>	20	12,5	85,5	
	Осадок (AX + AУ)				44,4	56,6	14,5	-
2	25,0	3,6	2	AX	100	0	8,9	2
				Ж <sub>2</sub>	17,6	3,9	91,1	

**Расчет точки 1.** В точке 1 система содержит 300 г AX, 250 г AУ и 1000 г H<sub>2</sub>O.

Массовая доля компонента AX в системе:

$$\omega_{AX} = \frac{m_{AX}}{m_{\Sigma}} \cdot 100\% = \frac{m_{AX}}{m_{AX} + m_{AУ} + m_{H_2O}} \cdot 100\% =$$

$$= \frac{300}{300 + 250 + 1000} \cdot 100\% = 19,4\%.$$

Массовая доля компонента AУ в системе:

$$\omega_{AУ} = \frac{m_{AУ}}{m_{\Sigma}} \cdot 100\% = \frac{m_{AУ}}{m_{AX} + m_{AУ} + m_{H_2O}} \cdot 100\% =$$

$$= \frac{250}{300 + 250 + 1000} \cdot 100\% = 16,1\%.$$

Масса кристаллов AX:

$$m_{AX} = m_{AX}^{\Sigma} - m_{AX}^{p-p} = 300 - 200 = 100 \text{ г} = |1 - E|$$

Масса кристаллов AУ:

$$m_{AУ} = m_{AУ}^{\Sigma} - m_{AУ}^{p-p} = 250 - 125 = 125 \text{ г} = |1 - E|$$

Массовая доля жидкой фазы состава E:

$$\omega_{p-p}^E = \frac{m_{p-p}^E}{m_{\Sigma}} \cdot 100\% = \frac{m_{AX}^E + m_{AУ}^E + m_{H_2O}}{m_{AX}^{\Sigma} + m_{AУ}^{\Sigma} + m_{H_2O}} \cdot 100\% =$$

$$= \frac{200 + 125 + 1000}{300 + 250 + 1000} \cdot 100\% = 85,5\%.$$

Массовая доля кристаллов AX в системе:

$$\omega_{AX} = \frac{m_{AX}}{m_{\Sigma}} \cdot 100\% = \frac{m_{AX}}{m_{AX}^{\Sigma} + m_{AУ}^{\Sigma} + m_{H_2O}} \cdot 100\% =$$

$$= \frac{100}{300 + 250 + 1000} \cdot 100\% = 6,5\%.$$

Массовая доля кристаллов AУ в системе:

$$\omega_{AУ} = \frac{m_{AУ}}{m_{\Sigma}} \cdot 100\% = \frac{m_{AУ}}{m_{AX}^{\Sigma} + m_{AУ}^{\Sigma} + m_{H_2O}} \cdot 100\% =$$

$$= \frac{125}{300 + 250 + 1000} \cdot 100\% = 8,1\%.$$

Массовая доля AX в растворе состава E:

$$\omega_{AX}^E = \frac{m_{AX}^E}{m_{p-p}^E} \cdot 100\% = \frac{m_{AX}^E}{m_{AX}^E + m_{AУ}^E + m_{H_2O}} \cdot 100\% =$$

$$= \frac{200}{200 + 125 + 1000} \cdot 100\% = 15,1\%.$$

Массовая доля AУ в растворе состава E:



$$\omega_{AY}^E = \frac{m_{AY}^E}{m_{p-p}^E} \cdot 100\% = \frac{m_{AY}^E}{m_{AX}^E + m_{AY}^E + m_{H_2O}} \cdot 100\% =$$

$$= \frac{125}{200+125+1000} \cdot 100\% = 9,4\%.$$

Массовая доля твердой фазы в системе:

$$\omega_{AX+AY} = \frac{m_{AX} + m_{AY}}{m_{\Sigma}} \cdot 100\% = \frac{m_{AX} + m_{AY}}{m_{AX}^{\Sigma} + m_{AY}^{\Sigma} + m_{H_2O}} \cdot 100\% =$$

$$= \frac{100+125}{300+250+1000} \cdot 100\% = 14,5\%.$$

Массовая доля AX в составе осадка:

$$\omega_{AX}^{TB} = \frac{m_{AX}^{TB}}{m_{\Sigma}^{TB}} \cdot 100\% = \frac{m_{AX}^{TB}}{m_{AX}^{TB} + m_{AY}^{TB}} \cdot 100\% = \frac{100}{100+125} \cdot 100\% = 44,4\%$$

Массовая доля AY в составе осадка:

$$\omega_{AY}^{TB} = \frac{m_{AY}^{TB}}{m_{\Sigma}^{TB}} \cdot 100\% = \frac{m_{AY}^{TB}}{m_{AX}^{TB} + m_{AY}^{TB}} \cdot 100\% = \frac{125}{100+125} \cdot 100\% = 55,6\%$$

**Расчет точки 2.** В точке 2 система содержит 350 г AX, 50 г AY и 1000 г H<sub>2</sub>O.

Массовая доля компонента AX в системе:

$$\omega_{AX} = \frac{m_{AX}}{m_{\Sigma}} \cdot 100\% = \frac{m_{AX}}{m_{AX} + m_{AY} + m_{H_2O}} \cdot 100\% =$$

$$= \frac{350}{350+50+1000} \cdot 100\% = 25\%.$$

Массовая доля компонента AY в системе:

$$\omega_{AY} = \frac{m_{AY}}{m_{\Sigma}} \cdot 100\% = \frac{m_{AY}}{m_{AX} + m_{AY} + m_{H_2O}} \cdot 100\% =$$

$$= \frac{50}{350+50+1000} \cdot 100\% = 3,6\%.$$

Масса кристаллов AX:

$$m_{AX} = m_{AX}^{\Sigma} - m_{AX}^{p-p} = 350 - 225 = 125 \text{ г} = |2 - 2'|$$

Массовая доля твердой фазы:

$$\omega_{AX} = \frac{m_{AX}}{m_{\Sigma}} \cdot 100\% = \frac{m_{AX}}{m_{AX}^{\Sigma} + m_{AY} + m_{H_2O}} \cdot 100\% =$$

$$= \frac{125}{350+50+1000} \cdot 100\% = 8,9\%.$$

Массовая доля жидкой фазы состава 2':

$$\omega_{p-p}^{2'} = \frac{m_{p-p}^{2'}}{m_{\Sigma}} \cdot 100\% = \frac{m_{AX}^{2'} + m_{AY} + m_{H_2O}}{m_{AX}^{\Sigma} + m_{AY} + m_{H_2O}} \cdot 100\% =$$

$$= \frac{225+50+1000}{350+50+1000} \cdot 100\% = 91,1\%.$$

Массовая доля AX в растворе 2':

$$\omega_{AX}^{2'} = \frac{m_{AX}^{2'}}{m_{p-p}^{2'}} \cdot 100\% = \frac{m_{AX}^{2'}}{m_{AX}^{2'} + m_{AY} + m_{H_2O}} \cdot 100\% =$$

$$= \frac{225}{225+50+1000} \cdot 100\% = 17,6\%.$$

Массовая доля AY в растворе 2':

$$\omega_{AY}^{2'} = \frac{m_{AY}}{m_{p-p}^{2'}} \cdot 100\% = \frac{m_{AY}}{m_{AX}^{2'} + m_{AY} + m_{H_2O}} \cdot 100\% =$$

$$= \frac{50}{225 + 50 + 1000} \cdot 100\% = 3,9\%$$

### 8.3. ЗАДАЧИ ДЛЯ РЕШЕНИЯ

1. Описать диаграмму состояния трехкомпонентной водно-солевой системы с одноименным ионом (рис. 6), состав которой задан фигуративной точкой 1.

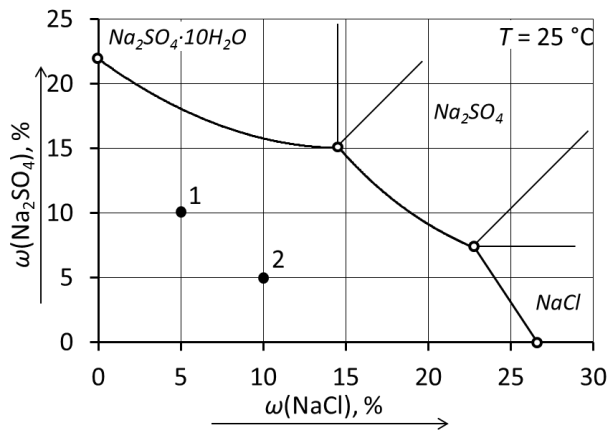


Рис. 6. Диаграмма состояния сульфат натрия – хлорид натрия – вода, полученная при температуре 25 °С.

2. Описать диаграмму состояния трехкомпонентной водно-солевой системы с одноименным ионом (рис. 7), состав которой задан фигуративной точкой 1.

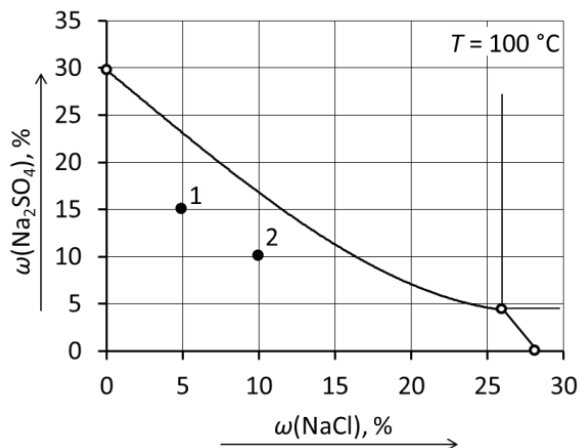


Рис. 7. Диаграмма состояния сульфат натрия – хлорид натрия – вода, полученная при температуре 100 °С.

3. Описать диаграмму состояния трехкомпонентной водно-солевой системы с одноименным ионом (рис. 8), состав которой задан фигуративной точкой 1.

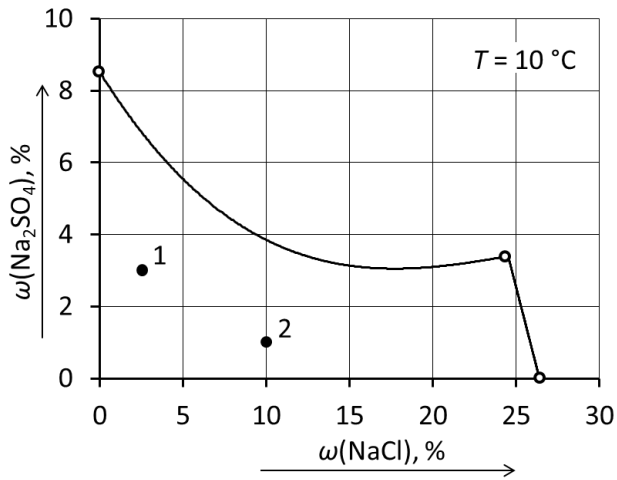


Рис. 8. Диаграмма состояния сульфат натрия – хлорид натрия – вода, полученная при температуре 10 °С.

4. Описать диаграмму состояния трехкомпонентной водно-солевой системы с одноименным ионом (рис. 9), состав которой задан фигуративной точкой 1.

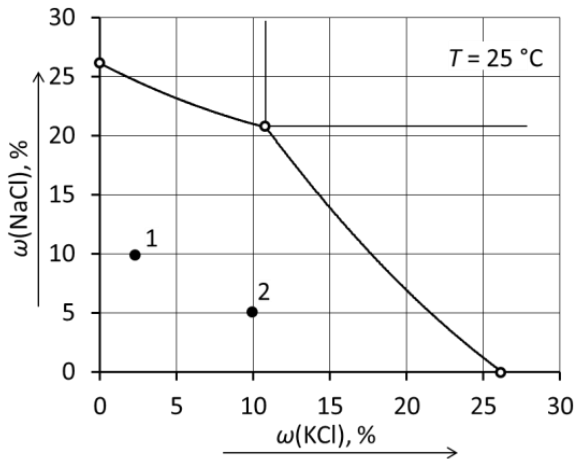


Рис. 9. Диаграмма состояния хлорид натрия – хлорид калия – вода, полученная при температуре 25 °С.

5. Описать диаграмму состояния трехкомпонентной водно-солевой системы с одноименным ионом (рис. 10), состав которой задан фигуративной точкой 1.

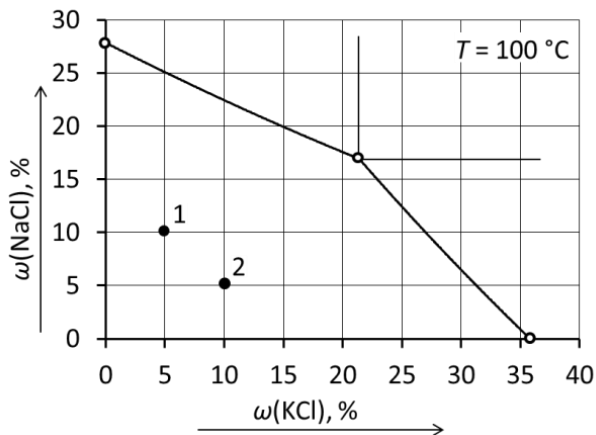


Рис. 10. Диаграмма состояния хлорид натрия – хлорид калия – вода, полученная при температуре 100 °С.

6. Описать диаграмму состояния трехкомпонентной водно-солевой системы с одноименным ионом (рис. 11), состав которой задан фигуративной точкой 1.

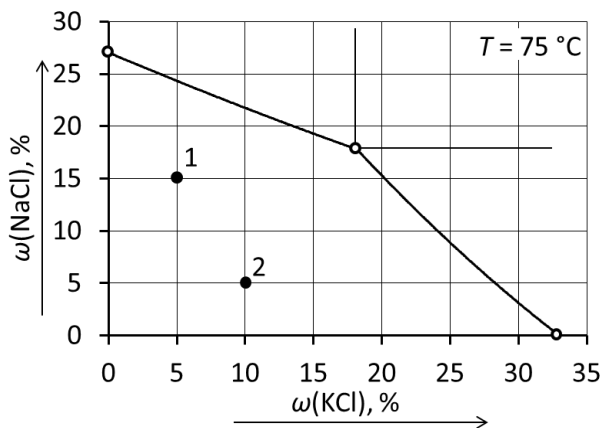


Рис. 11. Диаграмма состояния хлорид натрия – хлорид калия – вода, полученная при температуре 75 °С.

7. Описать диаграмму состояния трехкомпонентной водно-солевой системы с одноименным ионом (рис. 12), состав которой задан фигуративной точкой 1.

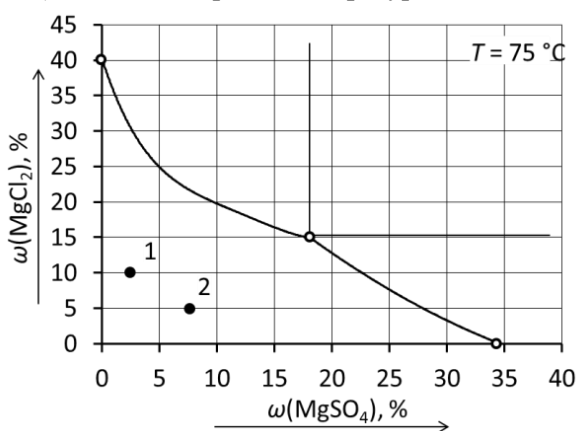


Рис. 12. Диаграмма состояния хлорид магния – сульфат магния – вода, полученная при температуре 75 °С.

8. Описать диаграмму состояния трехкомпонентной водно-солевой системы с одноименным ионом (рис. 13), состав которой задан фигуративной точкой 1.

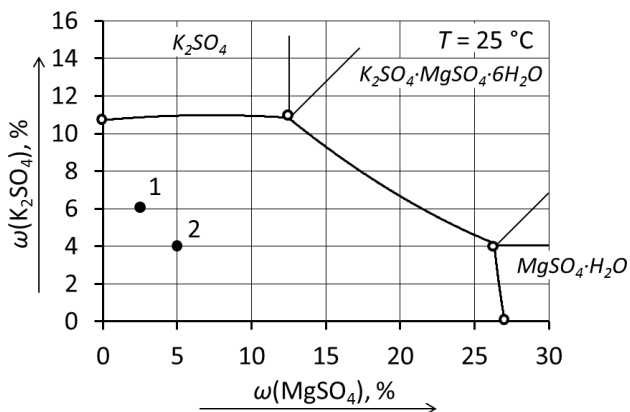


Рис. 13. Диаграмма состояния хлорид магния – сульфат магния – вода, полученная при температуре 25 °С.

9. Описать диаграмму состояния трехкомпонентной водно-солевой системы с одноименным ионом (рис. 14), состав которой задан фигуративной точкой 1.

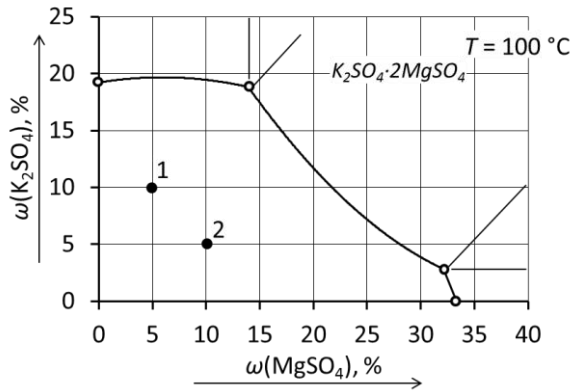


Рис. 14. Диаграмма состояния сульфат калия – сульфат магния – вода, полученная при температуре 100 °С.

10. Описать диаграмму состояния трехкомпонентной водно-солевой системы с одноименным ионом (рис. 15), состав которой задан фигуративной точкой 1.

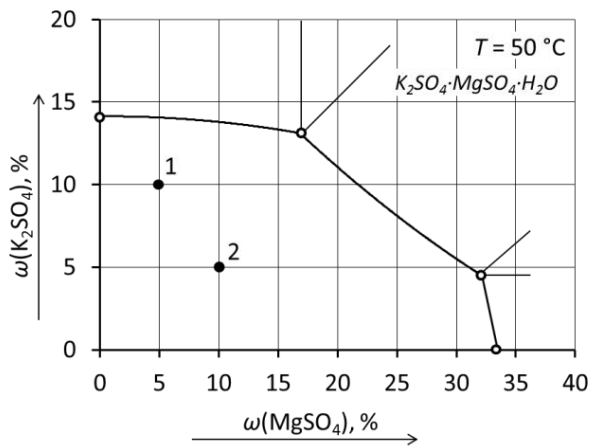


Рис. 15. Диаграмма состояния сульфат калия – сульфат магния – вода, полученная при температуре 50 °С.

11. Описать диаграмму состояния трехкомпонентной водно-солевой системы с одноименным ионом (рис. 16), состав которой задан фигуративной точкой 1.

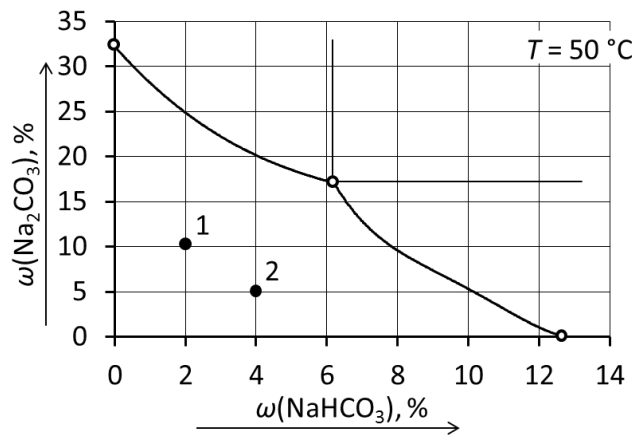


Рис. 16. Диаграмма состояния карбонат натрия – гидрокарбонат натрия – вода, полученная при температуре 50 °С.

12. Описать диаграмму состояния трехкомпонентной водно-солевой системы с одноименным ионом (рис. 17), состав которой задан фигуративной точкой 1.

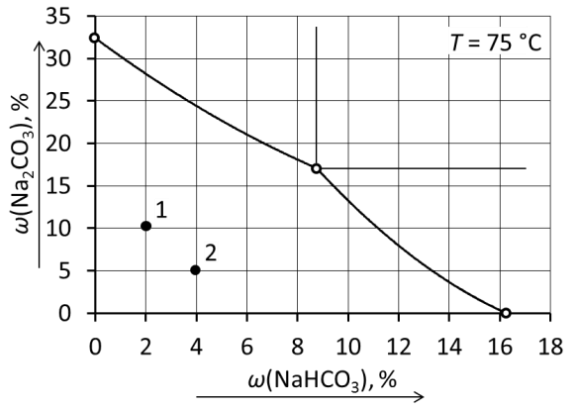


Рис. 17. Диаграмма состояния карбонат натрия – гидрокарбонат натрия – вода, полученная при температуре 75 °С.

13. Описать диаграмму состояния трехкомпонентной водно-солевой системы с одноименным ионом (рис. 18), состав которой задан фигуративной точкой 1.

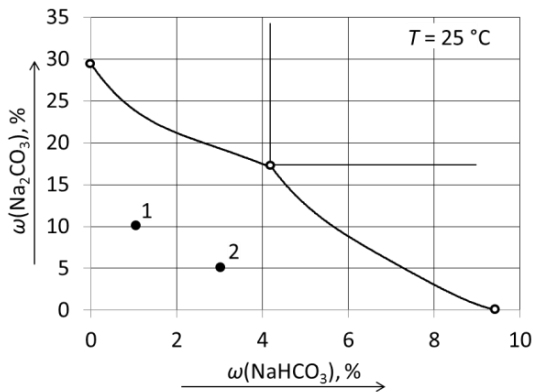


Рис. 18. Диаграмма состояния карбонат натрия – гидрокарбонат натрия – вода, полученная при температуре 25 °С.

14. Описать диаграмму состояния трехкомпонентной водно-солевой системы с одноименным ионом (рис. 19), состав которой задан фигуративной точкой 1.

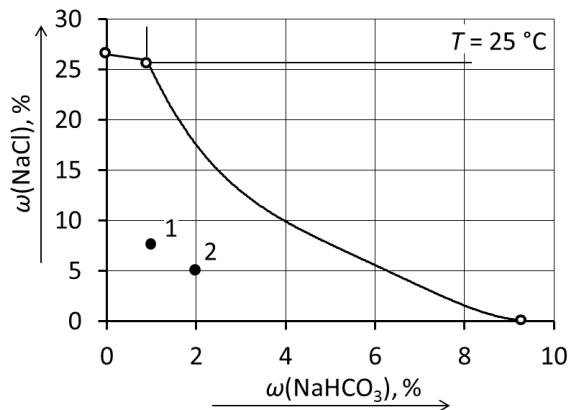


Рис. 19. Диаграмма состояния хлорид натрия – гидрокарбонат натрия – вода, полученная при температуре 25 °С.

15. Описать диаграмму состояния трехкомпонентной водно-солевой системы с одноименным ионом (рис. 20), состав которой задан фигуративной точкой 1.

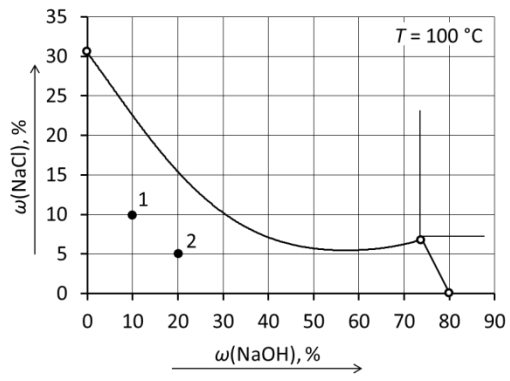


Рис. 20. Диаграмма состояния хлорид натрия – гидроксид натрия – вода, полученная при температуре 100 °С.

## СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	2
1 Содержание разделов дисциплины.....	2
1.1 Общие сведения .....	2
1.2 Лекционный курс .....	2
1.3 Лабораторный практикум.....	3
1.4 Семинарские занятия .....	4
1.5 Домашние задания .....	5
2. Разминка.....	5
2.1 Краткие теоретические сведения.....	5
2.2 Примеры решения задач.....	5
2.3 Задачи для решения .....	6
3. Расчет термодинамических параметров химических реакций.....	7
3.1. Краткие теоретические сведения.....	7
3.2. Примеры решения задач.....	8
3.3. Задачи для решения .....	10
4. Расчет константы равновесия при заданной температуре.....	12
4.1. Краткие теоретические сведения.....	12
4.2. Примеры решения задач.....	12
4.3. Задачи для решения .....	15
5. Расчет состава равновесной газовой смеси.....	17
5.1. Краткие теоретические сведения.....	17
5.2. Примеры решения задач.....	17
5.3. Задачи для решения .....	20
6. Двухкомпонентные диаграммы состояния жидкость-твердое.....	23
6.1. Краткие теоретические сведения.....	23
7.2. Трехкомпонентные диаграммы состояния жидкость-твердое.....	39
8. Фазовые диаграммы водно-солевых систем .....	61
8.1. Краткие теоретические сведения .....	61
8.2. Примеры решения задач.....	63
8.3. Задачи для решения .....	66
Содержание .....	72