

Министерство образования и науки Российской Федерации  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
Национальный минерально-сырьевой университет (Горный)

Кафедра общей и физической химии

## **МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ СТУДЕНТОВ**

**ПО УЧЕБНОЙ ДИСЦИПЛИНЕ**

**«ХИМИЯ, ЧАСТЬ 2 - ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ»**

**Направление подготовки** 131000 «Нефтегазовое дело»

**Профиль подготовки:** «\_\_\_\_\_»

**Квалификация (степень) выпускника:** бакалавр

**Специальное звание:** бакалавр-инженер

**Форма обучения:** очная

Санкт-Петербург  
2015

# 1. ОБЩАЯ ПРОГРАММА ДИСЦИПЛИНЫ

## 1.1. НАЗНАЧЕНИЕ ДИСЦИПЛИНЫ

Вторая часть дисциплины «Химия» предусматривает изучение отдельных разделов физической химии: термодинамика, кинетика, фазовые равновесия и основных понятий коллоидной химии. Результатом должно стать умение оценить термодинамические и кинетические условия протекания химических реакций, равновесие в гомогенных и гетерогенных системах, равновесные концентрации веществ, влияние различных факторов протекание химической реакции. Навык в выполнении простейших термодинамических и кинетических расчетов. Умение составить материальный и тепловой баланс физико-химического процесса.

## 1.2. ТЕМЫ ЛЕКЦИОННЫХ ЗАНЯТИЙ

№ п/п	Наименование раздела дисциплины	Содержание раздела
1.	Основы химической термодинамики	Предмет и задачи термодинамики, ее значение. Первое начало термодинамики. Понятие об энтальпии. Теплоемкость. Расчет тепловых эффектов химических реакций. Закон Гесса. Зависимость теплового эффекта реакции от температуры, закон Кирхгофа. Второе начало термодинамики. Понятие об энтропии. Учение о химическом сродстве. Термодинамические потенциалы Гельмгольца и Гиббса, их вычисление. Определение направления протекания химических реакций. Третье начало термодинамики.
2.	Химическое равновесие	Парциальные молярные величины. Химический потенциал. Понятие об активности и фугитивности. Химическое равновесие. Константа равновесия. Влияние внешних условий на равновесие. Принцип Ле-Шателье. Выбор условий проведения реакции. Вычисление константы равновесия при различных температурах по уравнению изобары реакции, по приведенным энергиям Гиббса и по методу Тёмкина-Шварцмана.
3.	Фазовые равновесия и свойства растворов	Основные понятия: фаза, составляющее вещество и компонент системы, термодинамические степени свободы. Правило фаз Гиббса. Уравнение Клапейрона-Клаузиуса, его использование для расчета фазовых равновесий в однокомпонентных системах. Свойства растворов. Диаграммы состояния двухкомпонентных систем неконденсированных систем.
4.	Химическая кинетика	Формальная кинетика. Порядок реакции и способы его определения. Зависимость скорости реакции от температуры, энергия активации, её определение.
5.	Коллоидная химия	Классификация дисперсных систем. Молекулярно-кинетические и оптические свойства дисперсных систем. Термодинамика дисперсных систем. Поверхностное натяжение, его измерение и зависимость от температуры. Смачивание. Капиллярные явления. Фундаментальное адсорбционное уравнение Гиббса. Адсорбция на поверхности раздела фаз жидкость-газ. Поверхностная активность веществ. Строение поверхностного слоя. Изотерма адсорбции Лэнгмюра. Адсорбция ионов. Образование и строение двойного электрического слоя. Электрокинетический потенциал, его зависимость от ионной силы раствора. Электрокинетические явления. Устойчивость дисперсных систем.

### 1.3. ТЕМЫ СЕМИНАРСКИХ ЗАНЯТИЙ

Семинарские занятия проводятся в часы лабораторных занятий. На семинарских занятиях 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.

№	Тема	Раздел домашнего задания
	Применение первого начала термодинамики для идеальных газов	
1	Расчет количества теплоты (с расходом теплоносителя) и теплового эффекта химической реакции при обычных условиях и заданной температуре	
2	Расчет энергии Гиббса при заданной температуре	
3	Расчет константы равновесия при заданной температуре (метод приведенной энергии Гиббса, метод Темкина-Шварцмана)	
4	Расчет выхода химической реакции	
5	Подготовка к контрольной работе	-
6	Контрольная работа	-
7	Диаграммы состояния неконденсированных двухкомпонентных систем	

### 1.4. КОНТРОЛЬНАЯ РАБОТА

На выполнение контрольной работы отводится два академических часа. Контрольная работа должна быть датирована, подписана студентом и представлена преподавателю для проверки. Если 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. Неправильно выполненное задание контрольной работы подлежит переписке в часы консультаций преподавателя после сдачи работы над ошибками. Контрольная работа охватывает объем знаний по расчету константы равновесия и равновесного состава реакционной газовой смеси

#### ПРИМЕР КОНТРОЛЬНОЙ РАБОТЫ

Вычислить степень превращения оксида азота (IV) в четырехокись ( $N_2O_4$ ) по реакции  $2NO_{2(g)} = N_2O_{4(g)}$  при температуре 400 К и давлении 0,1 атм.

### 1.5. ТЕМЫ ДОМАШНИХ ЗАДАНИЙ

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

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 задачи и краткое условие 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.

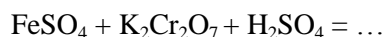
№	Тема
1	Разминка!
2	Основы химической термодинамики
2.1	Первый закон термодинамики
2.2	Расчет термодинамических параметров химических реакций

2.3	Расчет количества теплоты и теплоносителя для нагревания вещества
3	Расчет термодинамических параметров химических реакций
4	Расчет константы равновесия при заданной температуре
5	Расчет равновесного состояния химической реакции
6	Двухкомпонентные диаграммы состояния жидкость-газ
7	Трехкомпонентные диаграммы «жидкость-твердое»
8	Трехкомпонентные водно-солевые системы

## 2. РАЗМИНКА!

### ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ ПО ТЕМЕ «ОВР»

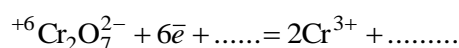
**Пример 1.** Составить электронную схему и закончить уравнение реакции:



*Решение.* 1. Степени окисления изменяются у железа  $\text{Fe}^{+2}$  и хрома  $\text{Cr}^{+6}$ . Окислителем является  $\text{Cr}^{+6}$  в составе дихромат-иона. В кислой среде хром восстанавливается до катиона  $\text{Cr}^{3+}$ . Восстановителем является катион железа  $\text{Fe}^{+2}$ . Железо окисляется до катиона  $\text{Fe}^{3+}$ .

2. Составляют полу-реакцию восстановления хрома.

2.1. Записывают исходный ион, продукт реакции и электроны, принимающие участие в реакции восстановления хрома



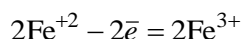
2.2. Из кислорода в составе дихромат-иона образуют воду и уравнивают кислород



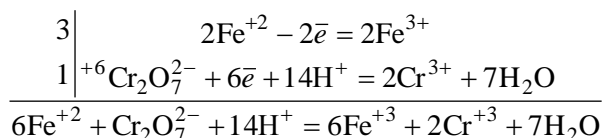
2.3. Реакция протекает в кислой среде, поэтому для баланса по водороду используют катионы  $\text{H}^+$ :



3. Составляют полу-реакцию окисления железа. В сернокислой среде продуктом окисления железа будет сульфат железа (III). Поэтому расчет ведут на два иона железа

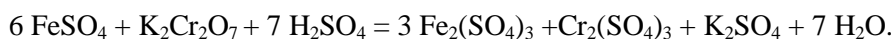


4. Окончательно с учетом баланса электронов



Результатом является сокращенное ионное уравнение с «готовыми» коэффициентами реакций.

5. Составляют молекулярное уравнение реакции

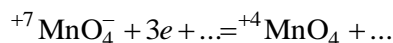


**Пример 2.**  $\text{KMnO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \dots$

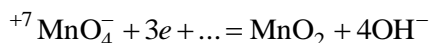
*Решение.* 1. Окислителем является марганец (VII) в составе перманганат-иона  $^{+7}\text{MnO}_4^-$ . В нейтральной среде перманганат-ион восстанавливается до оксида марганца (IV) –  $\text{MnO}_2$ . Восстановителем является сера (IV) в составе сульфит-иона  $^{+4}\text{SO}_3^{2-}$ , которая окислится до серы (VI) в составе сульфат-иона  $^{+6}\text{SO}_4^{2-}$ .

2. Составляют полу-реакцию восстановления марганца

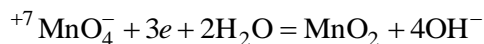
2.1. Записывают исходный ион, продукт реакции и электроны, принимающие участие в реакции



2.2. Из кислорода в составе перманганат-иона образуют гидроксил-ион и уравнивают кислород перманганат-иона и гидроксил-иона

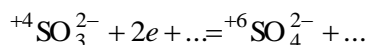


2.3. В нейтральной среде водород берут от молекулы воды и уравнивают полу-реакцию

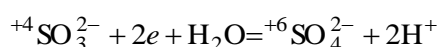


3. Составляют полу-реакцию восстановления сульфит-иона

3.1. Записывают исходный ион, продукт реакции и электроны, принимающие участие в реакции

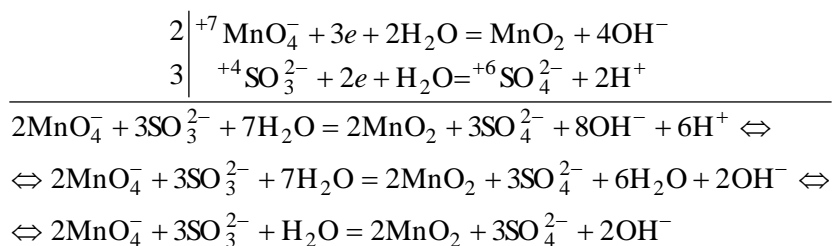


3.2. Кислород для баланса берут от молекулы воды; «лишние» атомы водорода образуют катионы водорода.



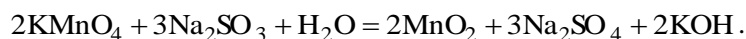
**Примечание:** в нейтральной среде в качестве продуктов реакции можно образовать как  $\text{H}^+$ , так и  $\text{OH}^-$ .

4. Суммируют полу-реакции с учетом баланса электронов



и получают сокращенное ионное уравнение.

5. Составляют молекулярное уравнение реакции

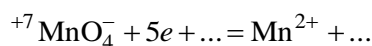


**Пример 3.**  $\text{KMnO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \dots$

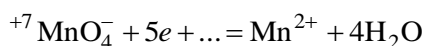
1. Окислителем является марганец (VII) в составе перманганат-иона  $^{+7}\text{MnO}_4^-$ . В кислой среде перманганат-ион восстанавливается до катиона марганца (II) –  $\text{Mn}^{2+}$ . Восстановителем является сера (IV) в составе сульфит-иона  $^{+4}\text{SO}_3^{2-}$ , которая окислится до серы (VI) в составе сульфат-иона  $^{+6}\text{SO}_4^{2-}$ .

2. Составляют полу-реакцию восстановления марганца

2.1. Записывают исходный ион, продукт реакции и электроны, принимающие участие в реакции



2.2. Из кислорода в составе перманганат-иона образуют воду и уравнивают кислород перманганат-иона и гидроксил-иона

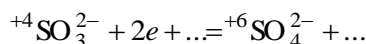


2.3. В кислой среде водород берут в виде катиона  $\text{H}^+$  и уравнивают полу-реакцию

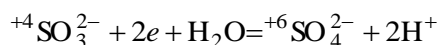


3. Составляют полу-реакцию восстановления сульфит-иона

3.1. Записывают исходный ион, продукт реакции и электроны, принимающие участие в реакции

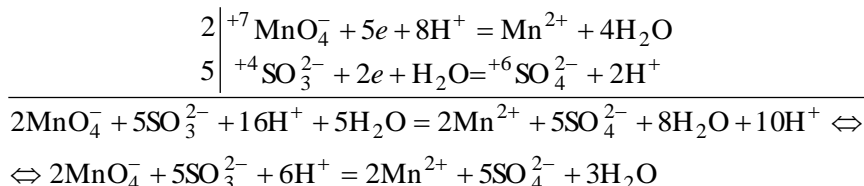


3.2. Кислород для баланса берут от молекулы воды; «лишние» атомы водорода образуют катионы водорода:



**Примечание:** в кислой среде в качестве продуктов реакции можно образовать  $\text{H}^+$ , либо  $\text{H}_2\text{O}$ .

4. Суммируют полу-реакции с учетом баланса электронов



и получают сокращенное ионное уравнение.

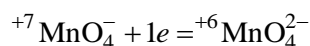
5. Составляют молекулярное уравнение реакции



**Пример 4.**  $\text{KMnO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{KOH} = \dots$

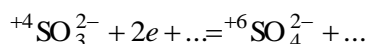
1. Окислителем является марганец (VII) в составе перманганат-иона  $^{+7}\text{MnO}_4^-$ , который в щелочной среде восстанавливается манганат-иона  $^{+6}\text{MnO}_4^{2-}$ . Восстановителем является сера (IV) в составе сульфит-иона  $^{+4}\text{SO}_3^{2-}$ , которая окислится до серы (VI) в составе сульфат-иона  $^{+6}\text{SO}_4^{2-}$ .

2. Составляют полу-реакцию восстановления марганца



3. Составляют полу-реакцию восстановления сульфит-иона

3.1. Записывают исходный ион, продукт реакции и электроны, принимающие участие в реакции

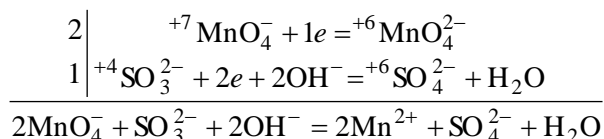


3.2. Кислород для баланса берут от гидроксил-иона; атомы водорода образуют воду:



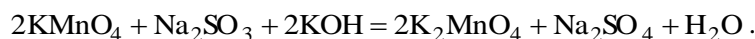
**В щелочной среде в качестве продуктов реакции можно образовать  $\text{OH}^-$ , либо  $\text{H}_2\text{O}$ .**

4. Суммируют полу-реакции с учетом баланса электронов



и получают сокращенное ионное уравнение.

5. Составляют молекулярное уравнение реакции



## 2.1. НАПИСАТЬ В МОЛЕКУЛЯРНОЙ И ИОННО-МОЛЕКУЛЯРНОЙ ФОРМАХ УРАВНЕНИЯ РЕАКЦИЙ

1. Нитрат свинца (II) + иодид калия.	16. Азотистая кислота + гидроксид аммония.
2. Сульфид калия + серная кислота.	17. Сероводород + гидроксид аммония.
3. Карбонат калия + соляная кислота.	18. Гидрокарбонат натрия + соляная кислота.

4. Сульфат меди (II) + гидроксид натрия.	19. Хлорид железа (III) + гидроксид калия.
5. Карбонат кальция + соляная кислота.	20. Ацетат свинца + сульфат натрия.
6. Сульфит натрия + серная кислота.	21. Гидросульфат калия + серная кислота.
7. Бромид алюминия + нитрат серебра.	22. Нитрат цинка + избыток гидроксида натрия.
8. Сульфид натрия + серная кислота.	23. Гидроксид кальция + оксид углерода (IV).
9. Сульфид железа (II) + соляная кислота.	24. Нитрат бария + сульфат натрия.
10. Формиат калия + азотная кислота.	25. Хлорид бария + сульфат алюминия.
11. Хлорид аммония + гидроксид кальция.	26. Нитрат свинца + сульфат железа (III).
12. Соляная кислота + гидроксид бария.	27. Сульфат хрома (III) + гидроксид аммония.
13. Плавиковая кислота + гидроксид калия.	28. Карбонат натрия + ортофосфорная кислота.
14. Гидроксид железа (III) + азотная кислота.	29. Нитрат дигидроксовисмута + азотная кислота.
15. Уксусная кислота + гидроксид аммония	30. Хлорид гидроксомагния + соляная кислота.

**2.2. ЗАКОНЧИТЬ И УРАВНЯТЬ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНУЮ РЕАКЦИЮ МЕТОДОМ ПОЛУ-РЕАКЦИЙ**

31.  $\text{MnO}_2 + \text{KClO}_3 + \text{KOH} = \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{KCl} + \dots$
32.  $\text{SO}_2 + \text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4 + \dots$
33.  $\text{Mn}(\text{OH})_2 + \text{Cl}_2 + \text{KOH} = \text{MnO}_2 + \text{KCl} + \dots$
34.  $\text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{Cl}_2 = \text{KMnO}_4 + \dots$
35.  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{O}_2 + \dots$
36.  $\text{H}_2\text{S} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{S} + \dots$
37.  $\text{FeSO}_4 + \text{KClO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{KCl} + \dots$
38.  $\text{CuCl}_2 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CuCl} + \dots$
39.  $\text{CrCl}_3 + \text{Br}_2 + \text{KOH} = \text{K}_2\text{CrO}_4 + \dots$
40.  $\text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{H}_2\text{SO}_4 + \dots$
41.  $\text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_3 = \dots$
42.  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HIO}_3 = \text{I}_2 + \dots$
43.  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \dots$
44.  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{SO}_2 + \dots$
45.  $\text{NaCrO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{NaOH} = \text{Na}_2\text{CrO}_4 + \dots$
46.  $\text{HBr} + \text{HBrO}_3 = \text{Br}_2 + \dots$
47.  $\text{HClO} + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{HCl} + \dots$
48.  $\text{HgI}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{I}_2 + \dots$
49.  $\text{KMnO}_4 + \text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{MnO}_2 + \dots$
50.  $\text{H}_2\text{MnO}_4 = \text{HMnO}_4 + \text{MnO}_2 + \dots$
51.  $\text{MnSO}_4 + \text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{HMnO}_4 + \dots$
52.  $\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{Cl}_2 + \text{KOH} = \text{KClO}_3 + \dots$
53.  $\text{MnSO}_4 + \text{NaBiO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{разб.}) = \dots$
54.  $\text{MnSO}_4 + \text{PbO}_2 + \text{HNO}_3 = \text{HMnO}_4 + \dots$
55.  $\text{Ca}(\text{ClO}_2)_2 + \text{NaI} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \dots$
56.  $\text{NaClO} + \text{Na}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{разб.}) = \dots$
57.  $\text{NaClO}_3 + \text{MnO}_2 + \text{NaOH} = \text{Na}_2\text{MnO}_4 + \dots$
58.  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{CrCl}_3 + \text{KOH} = \text{K}_2\text{CrO}_4 + \dots$
59.  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{KMnO}_4 = \text{MnO}_2 + \dots$
60.  $\text{H}_2\text{S} + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O} = \dots$

### 2.3. СОСТАВИТЬ МОЛЕКУЛЯРНОЕ И ИОННОЕ УРАВНЕНИЯ ГИДРОЛИЗА СОЛИ ДЛЯ ОБЫЧНЫХ УСЛОВИЙ

61. $(\text{ZnOH})_2\text{SO}_4$	71. $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	81. $\text{NaAlO}_2$
62. $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	72. $\text{K}_2\text{SiO}_3$	82. $\text{NaClO}_4$
63. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	73. $\text{K}_2\text{SO}_3$	83. $\text{NaCN}$
64. $\text{AlCl}_3$	74. $\text{KCN}$	84. $\text{NH}_4\text{Cl}$
65. $\text{CdCl}_2$	75. $\text{KHCO}_3$	85. $\text{NiSO}_4$
66. $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$	76. $\text{MnCl}_2$	86. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$
67. $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$	77. $\text{Na}_2\text{CO}_3$	87. $\text{Rb}_3\text{PO}_4$
68. $\text{CrCl}_3$	78. $\text{Na}_2\text{S}$	88. $\text{SbCl}_3$
69. $\text{Cs}_2\text{SO}_4$	79. $\text{Na}_2\text{SiO}_3$	89. $\text{SnCl}_2$
70. $\text{CsF}$	80. $\text{Na}_3\text{PO}_4$	90. $\text{SnSO}_4$

### 2.4. РЕШИТЬ ЗАДАЧУ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАСЧЕТОВ ПО УРАВНЕНИЮ РЕАКЦИИ

91. При синтезе аммиака израсходовано 22,4 мл азота (н. у.). Сколько аммиака может быть при этом теоретически получено?

92. При сжигании 3 кг каменного угля получили 5,3 м<sup>3</sup> CO<sub>2</sub> (н. у.). Какова массовая доля углерода в данном образце каменного угля?

93. Какой объем воздуха (н. у.) потребуется для обжига пирита по реакции  $4\text{FeS}_2 + 11\text{O}_2 = 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{SO}_2$ , чтобы получить 1000 м<sup>3</sup> оксида серы (IV). Объемная доля кислорода в воздухе 21 %.

94. Вычислить, какой объем воздуха (н. у.) потребуется для обжига 2 т пирита, содержащего 92 % FeS<sub>2</sub>. Объемное содержание кислорода в воздухе – 21 %.

95. Какая масса раствора серной кислоты концентрацией 70 % потребуется для получения ортофосфорной кислоты из 200 кг по реакции  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{H}_3\text{PO}_4 + 3\text{CaSO}_4$ , фосфорита содержащего 70 % Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>?

96. Для получения оксида магния из металлического магния потребовалось 5 л воздуха, измеренных при температуре 27°C и давлении 1,3 атм. В воздухе содержится 21 % кислорода. Сколько оксида магния можно при этом получить?

97. Основной минерал, содержащий олово – касситерит (SnO<sub>2</sub>). Металлическое олово из него получают восстановлением коксом. При этом выделяется оксид углерода (IV). Какой объем оксида углерода выделится при восстановлении 3,02 кг касситерита, если процесс вести при температуре 127°C и давлении 1,5 атм?

98. Какой объем печных газов (25°C, 760 мм. рт. ст.), содержащих объемную долю сернистого газа (оксид серы (IV)) 10 %, получается при обжиге 1 т серного колчедана, содержащего 45 % серы, если при этом 1,6 % серы не сгорает?

99. При прокаливании доломита CaCO<sub>3</sub>·MgCO<sub>3</sub> образуется углекислый газ. Рассчитать объем углекислого газа, если процесс протекает при температуре 227°C и давлении 1,4 атм.

100. При действии воды на карбид кальция образовалось 50 л ацетилена, измеренных при температуре 17°C и давлении 1,5 атм. Какова масса полученного ацетилена?

101. При обжиге известняка образуются негашеная известь (CaO) и углекислый газ. Сколько известняка, содержащего 92 % карбоната кальция, потребуется для получения 112 л углекислого газа, измеренного при температуре 127°C и давлении 11 атм.?

102. Для производства серной кислоты взяли 224 л сернистого газа, измеренного при температуре 37°C и давлении 1,8 атм. Сколько серной кислоты при этом получится, если выход готового продукта составляет 80 % от теоретического?

103. При коррозии железа выделилось 0,422 л водорода, измеренного при 7°C и давлении 741 мм рт. ст. Определить, какое количество железа прородировало, если первоначально образуется соединение железа (II).

104. Какой объем углекислого газа необходимо отвести из печи при обжиге 1 т кальцита CaCO<sub>3</sub> при 800°C и давлении 800 мм рт. ст.?

105. Какой объем сернистого газа может быть получен при обжиге 1 т хвостов флотации сульфидных руд, содержащих 70 % пирита, если газ собирают в емкости под давлением 2 атм. при температуре 30°C? Реакция обжига пирита:  $4\text{FeS}_2 + 11\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{SO}_2$ .



106. Сульфид натрия получают в промышленности по реакции:  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2 \text{C} = \text{Na}_2\text{S} + 2 \text{CO}_2$ . Какой объем углекислого газа следует отвести из печи при получении 1 т сульфида натрия с содержанием чистого вещества 68 % при 1200°C и давлении 820 мм рт. ст.?

107. Горячий КОН реагирует с хлором по реакции:  $6 \text{KOH} + 3 \text{Cl}_2 \rightarrow 5 \text{KCl} + \text{KClO}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$ . Сколько КОН потребуется для взаимодействия с 0,8 л хлора (7°C и 98,64 кПа)?

108. При прокаливании пирита ( $\text{FeS}_2$ ) массой 20 т был получен оксид серы (IV) объемом 7000 м<sup>3</sup> (н.у.). Определить чистоту пирита и объем воздуха, необходимый для обжига пирита?

109. Сколько граммов кальция вступило в реакцию с водой, если объем выделившегося водорода при 25°C и 99,3 кПа равен 480 мл?

110. В электрической печи из 20 кг технического оксида кальция было получено 16 кг карбида кальция по реакции:  $\text{CaO} + 3 \text{C} = \text{CaC}_2 + \text{CO}$ . Определить массовую долю примесей в оксиде кальция и теоретический объем СО при температуре 546°C и давлении 101,3 кПа, а также массу необходимого углерода.

111. Хлороводород, образовавшийся при действии серной кислоты на 19 г безводного хлорида магния, пропустили в раствор, содержащий 10 г гидроксида калия. Раствор выпарили. Какое вещество, и в каком количестве при этом получилось?

112. При действии на 5,1 г плотного известняка избытком соляной кислоты выделилось 1,12 л  $\text{CO}_2$  (н.у.). Сколько процентов карбоната кальция содержится в данном известняке?

113. Для получения оксида магния из металлического магния потребовалось 5 л воздуха, измеренных при температуре 27°C и давлении 1,3 атм. В воздухе содержится 21 % кислорода. Сколько оксида магния можно при этом получить?

114. Составить уравнение реакции горения сероуглерода и вычислить измеренный при 100°C и 780 мм рт. ст. объем газообразных продуктов, которые получаются сжиганием 25 г  $\text{CS}_2$ .

115. Какая масса известняка, содержащего 90 % карбоната кальция, потребуется для получения 7 т негашеной извести ( $\text{CaO}$ )?

116. Какое вещество, и в каком количестве останется в избытке после смешения растворов, содержащих 15 г хлорида бария и 11 г сульфата натрия?

117. Смешаны два раствора, содержащие 8,55 г нитрата свинца (II) и 3,75 г соляной кислоты. Какое вещество, и в каком количестве останется в избытке?

118. Какое вещество, и в каком количестве останется в избытке в результате реакции между 14 г оксида кальция и 32 г азотной кислоты?

119. Какое вещество, и в каком количестве останется в избытке в результате реакции между 4 г оксида магния и 10 г серной кислоты?

120. Смешаны растворы, содержащие 17 г нитрата серебра и 15,9 г хлорида кальция. Какое вещество, и в каком количестве останется в избытке?

## 2.5. РЕШИТЬ ЗАДАЧУ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАСЧЕТОВ ПО УРАВНЕНИЮ РЕАКЦИИ

121. Какова нормальная концентрация раствора соляной кислоты, если на нейтрализацию ее раствора объемом 20 мл израсходовано 10 мл 0,2 н. раствора гидроксида бария?

122. Какой объем 0,5 н. раствора серной кислоты потребуется для осаждения всего бария в виде сульфата из раствора хлорида бария, содержащего 2,3 г бария?

123. Какова молярная концентрация серной кислоты, если на нейтрализацию 75 мл ее раствора было израсходовано 12,5 мл 0,2 н. калиевой щелочи?

124. Какова нормальность раствора нитрата серебра, если для осаждения в виде хлорида всего серебра, содержащегося в 100 мл раствора, потребовалось 50 мл 0,2 н. раствора соляной кислоты?

125. Какова нормальность серной кислоты, если на нейтрализацию 20 мл ее раствора потребовалось 31 мл 0,16 н. раствора щелочи?

126. Какой объем 0,3 н. раствора кислоты требуется для нейтрализации раствора содержащего 0,32 г гидроксида натрия в 40 мл?

127. Вычислить нормальность кислоты, если на нейтрализацию 50 мл ее раствора потребовалось 14 мл 0,2 н раствора щелочи.

128. Какая масса азотной кислоты содержалась в растворе, если на нейтрализацию его потребовалось 35 мл 0,4 н. раствора гидроксида натрия?

129. Какой объем 1 н. раствора едкого натра потребуется для полной нейтрализации 300 мл 0,1 М раствора серной кислоты?

130. Какой объем 0,1 н. едкого натра (NaOH) потребуется для осаждения меди в виде гидроксида из 20 мл раствора сульфата меди, в 1 л которого содержится 10 г меди?
131. Какой объем раствора, содержащего массовую долю соляной кислоты 10 %, плотностью 1,047 г/см<sup>3</sup> потребуется для нейтрализации раствора, содержащего 8,5 г гидроксида бария?
132. Какой объем раствора соды, содержащего в 1 л 21,2 г соли, надо добавить к 30 мл 0,2 н. раствора хлорида кальция для полного осаждения кальция в виде карбоната?
133. Какая масса гидроксида железа выпадет в осадок, если к 500 мл 0,2 н. раствора хлорида железа (III) добавить избыток щелочи?
134. Какая масса гидроксида калия содержится в 1 л раствора, если на нейтрализацию 20 мл этого раствора потребовалось 13 мл 0,2 н. раствора соляной кислоты?
135. Какой объем раствора нитрата серебра, содержащего 5 г/л серебра, надо добавить к 10 мл 0,2 н. раствора хлорида натрия, чтобы полностью удалить из раствора ионы хлора?
136. Какой объем 2 н. серной кислоты потребуется для превращения 1,56 г гидроксида алюминия в сульфат алюминия?
137. Какую массу карбоната кальция можно растворить в 100 мл раствора, содержащем массовую долю соляной кислоты 20,00 %, плотностью 1,1 г/см<sup>3</sup>?
138. Какой объем раствора, содержащего массовую долю соляной кислоты 10,2 %, плотностью 1,05 г/см<sup>3</sup> требуется для полного растворения 5 г цинка?
139. Вычислить массовую долю серной кислоты в ее растворе, если на нейтрализацию 20 мл раствора, содержащего массовую долю гидроксида калия 5,66 %, плотностью 1,053 г/см<sup>3</sup> пошло 12,1 мл раствора серной кислоты плотностью 1,052 г/см<sup>3</sup>.
140. Какой объем 0,5 н. раствора сульфата натрия надо прилить к 100 мл раствора, содержащего массовую долю хлорида бария 16 %, плотностью 1,156 г/см<sup>3</sup>, чтобы полностью осадить сульфат-ион?
141. Для осаждения в виде хлорида всего серебра, содержащегося в 100 мл раствора нитрата серебра, потребовалось 50 мл 0,2 н. раствора соляной кислоты. Какова нормальность раствора нитрата серебра?
142. На нейтрализацию 31 мл 0,16 н. раствора щелочи требуется 217 мл раствора серной кислоты. Чему равна нормальность раствора серной кислоты?
143. Какой объем 0,3 н. раствора кислоты требуется для нейтрализации раствора содержащего 0,32 г гидроксида натрия в 40 мл?
144. На нейтрализацию одного литра раствора, содержащего 1,4 г гидроксида калия, требуется 50 мл раствора кислоты. Вычислить нормальность раствора кислоты.
145. Какая масса азотной кислоты содержалась в растворе, если на нейтрализацию его потребовалось 35 мл 0,4 н. раствора гидроксида натрия?
146. Сколько миллилитров 1 н. раствора едкого натра потребуется для полной нейтрализации 300 мл 0,1 М раствора серной кислоты?
147. Сколько миллилитров 0,1 н. едкого натра (NaOH) потребуется для осаждения меди в виде гидроксида из 20 мл раствора сульфата меди, в 1 л которого содержится 10 г меди?
148. Сколько миллилитров 10 % соляной кислоты плотностью 1,047 г/см<sup>3</sup> потребуется для нейтрализации раствора, содержащего 8,5 г гидроксида бария?
149. Сколько миллилитров раствора соды, содержащего в 1 л 21,2 г соли, надо добавить к 30 мл 0,2 н. раствора хлорида кальция для полного осаждения кальция в виде карбоната?
150. Сколько граммов гидроксида железа выпадет в осадок, если к 500 мл 0,2 н. раствора хлорида железа (III) добавить избыток щелочи?

### 3. ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

#### 3.1. КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

Математическое выражение первого начала термодинамики в интегральной форме

$$Q = \Delta U + W,$$

где  $Q$  – тепловой эффект процесса,  $\Delta U$  – изменение внутренней энергии,  $W$  – работа.

Выражения для зависимости теплоты и работы от параметров системы – давления  $P$ , объема  $V$  и температуры  $T$  для основных состояний идеального газа приведены в таблице:

Процесс	Работа	Теплота	Уравнение состояния газа
Изотермический	$W = nRT \ln \frac{V_k}{V_i}$	$Q = nRT \ln \frac{P_i}{P_k}$	$PV = \text{const}$
Изохорный	$W = 0$	$Q = nC_V(T_k - T_i)$	$P/T = \text{const}$
Изобарный	$W = P(V_k - V_i)$	$Q = nC_P(T_k - T_i)$	$V/T = \text{const}$
Адиабатический	$W = nC_V(T_k - T_i)$	0	$VP^\gamma = \text{const}$ $TV^{1-\gamma} = \text{const}$ $\frac{1-\gamma}{T P^\gamma} = \text{const}$

**Примечание:**  $\gamma$  – коэффициент адиабаты,  $\gamma = C_P/C_V$

При изохорном процессе количество теплоты равно изменению внутренней энергии.

При изобарном процессе количество теплоты связано с изменением внутренней энергии уравнением:

$$Q_P = \Delta U + p\Delta V$$

и называется изменением энтальпии, которое обозначается символом  $\Delta H$ .

Выражение для взаимосвязи молярной теплоемкости идеальных газов при постоянном давлении  $C_P$  и при постоянном объеме  $C_V$  имеет вид:

$$C_P - C_V = R,$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная, равная  $8,31 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ .

Молярная теплоемкость идеального газа при постоянном объеме при сравнительно невысоких температурах равна

- а) для одноатомных молекул  $C_V = 3/2R$ ;
- б) для двухатомных и линейных многоатомных молекул  $C_V = 5/2R$ ;
- в) для нелинейных трехатомных и многоатомных молекул  $C_V = 3R$ .

При решении задач следует обращать внимание на размерности исходных и искомых величин. В рамках международной системы единиц (СИ) рекомендованы следующие размерности: для выражения объема –  $\text{м}^3$ , для температуры –  $\text{К}$ , для массы –  $\text{кг}$ , для энергии –  $\text{Дж}$ , для давления –  $\text{Па}$ .

Взаимосвязь между параметрами идеального газа и количеством вещества определяется уравнением Менделеева-Клапейрона

$$PV = nRT = \frac{m}{M} RT \cdot 10^3,$$

где  $n$  – количество вещества газа, моль;  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ ;  $T$  – температура,  $\text{К}$ ;  $m$  – масса газа,  $\text{кг}$ ;  $M$  – молярная масса газа,  $\text{г/моль}$ .

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.

Зависимость теплового эффекта реакции от температуры описывается уравнением

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

в котором под интегралом находится зависимость теплоемкости от температуры:

$$C_p^{\circ} = a + bT + c'T^{-2} + cT^2$$

Коэффициенты  $a, b, c, c'$  определяются эмпирически или на основании молекулярно-статистических расчетов и приводятся в справочной литературе.

Знак « $\Delta_r$ » указывает на изменение теплоемкости системы в процессе химической реакции:

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

для которого  $\Delta_r a$ ,  $\Delta_r b$  и  $\Delta_r c'$  (или  $\Delta_r c$  для органических соединений) вычисляются по закону Гесса.

При расчете тепловых эффектов химических реакций, протекающих в водных растворах, следует учитывать диссоциацию химических соединений. 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.

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.  $S_T^{\circ}$  – энтропия образования вещества, приведенная к стандартным условиям при температуре  $T$ .

Зависимость изменения энтропии химической реакции от температуры описывается уравнением:

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

Закон Гесса используют при вычислении общего количества теплоты, необходимого для нагревания (или выделяющегося при охлаждении) любой системы от  $T_1$  до  $T_2$  при  $P = \text{const}$ .

Частный случай 1 – нагревание вещества от обычной температуры до заданной без фазового превращения:

$$Q_p = n \int_{298}^{T_k} C_p(T) dT = n \int_{298}^{T_k} (a + bT + cT^2 + c'T^{-2}) dT$$

Частный случай 2 – нагревание вещества от обычной температуры до заданной с фазовым превращением:

$$Q_p = n \int_{298}^{T_r} C_p(T)_\alpha dT + \Delta_{\alpha \rightarrow \beta} H_{298}^0 + \int_{T_r}^{T_k} C_p(T)_\beta dT$$

Данные, необходимые для расчетов приводятся в справочниках термодинамических величин.

### 3.2. ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

**Пример 5.** Определить теплоту, работу и внутреннюю энергию при изобарном расширении 57,3 г азота от 0,05 до 0,1 м<sup>3</sup> при давлении 1 атм. и начальной температуре  $T_i = 25^\circ\text{C}$ .

**Решение.** 1. Определить количество вещества газа:

$$n = \frac{m}{M} = \frac{57,3}{28} = 2,046 \text{ моль.}$$

2. Вычислить теплоемкость азота при постоянном объеме. Молекула азота – двухатомная, линейная, следовательно,

$$C_V = 5/2R = 2,5 \cdot 8,31 = 20,775 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

3. Определить теплоемкость азота при постоянном давлении:

$$C_P = C_V + R = 20,775 + 8,31 = 29,085 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

4. Определить конечную температуру азота, пользуясь уравнением состояния газа при изобарном расширении  $V/T = \text{const}$ :

$$\frac{V_i}{T_i} = \frac{V_k}{T_k} \Rightarrow T_k = \frac{V_k}{V_i} T_i = \frac{0,1}{0,05} 298 = 596 \text{ K.}$$

5. Вычислить количество теплоты:

$$\Delta H = n C_P (T_k - T_i) = 2,046 \cdot 29,085 \cdot (596 - 298) = 17733,36 \text{ Дж.}$$

6. Определить работу расширения газа:

$$W = P(V_k - V_i) = 1,013 \cdot 10^5 \cdot (0,1 - 0,05) = 5065 \text{ Дж.}$$

7. Вычислить изменение внутренней энергии:

$$\Delta U = \Delta H - P\Delta V = \Delta H - P(V_k - V_i) = 17733,36 - 1,013 \cdot 10^5 \cdot (0,1 - 0,05) = 12668,36 \text{ Дж.}$$

**Пример 6.** Определить теплоту, работу, изменение внутренней энергии и конечное давление при изохорном нагревании 57,3 г оксида углерода (II) от 25 до 100°C при исходном давлении 1 атм.

**Решение.** 1. Определить количество вещества газа:

$$n = \frac{m}{M} = \frac{57,3}{28} = 2,046 \text{ моль.}$$

2. Вычислить теплоемкость CO при постоянном объеме. Молекула оксида углерода (II) – двухатомная, линейная, следовательно,

$$C_V = 5/2R = 2,5 \cdot 8,31 = 20,775 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}.$$

3. Определить конечное давление процесса нагревания по уравнению состояния газа (при изохорном процессе  $P/T = \text{const}$ )

$$\frac{P_i}{T_i} = \frac{P_k}{T_k} \Rightarrow P_k = P_i \frac{T_k}{T_i} = 1,013 \cdot 10^5 \cdot \frac{373}{298} = 1,27 \cdot 10^5 \text{ Па.}$$

4. Вычислить теплоту процесса:

$$Q_V = nC_V(T_k - T_i) = 2,046 \cdot 20,775 \cdot (373 - 298) = 3187,9 \text{ Дж.}$$

5. Работа изохорного процесса равна нулю.

6. В изохорном процессе вся теплота расходуется на изменение внутренней энергии, следовательно,

$$\Delta U = Q_V = 3187,9 \text{ Дж.}$$

**Пример 7.** Определить теплоту, работу, изменение внутренней энергии и конечное давление при изотермическом расширении 60 г оксида углерода (IV) от 0,05 до 0,1 м<sup>3</sup> при исходном давлении 1 атм.

**Решение.** 1. Определить количество вещества газа:

$$n = \frac{m}{M} = \frac{60}{44} = 1,36 \text{ моль.}$$

2. Вычислить теплоемкость CO<sub>2</sub> при постоянном объеме. Молекула оксида углерода (IV) – трехатомная, линейная, следовательно,

$$C_V = 5/2R = 2,5 \cdot 8,31 = 20,775 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}.$$

3. Определить конечное давление процесса нагревания по уравнению состояния газа (при изохорном процессе  $PV = \text{const}$ )

$$P_i V_i = P_k V_k \Rightarrow P_k = P_i \frac{V_i}{V_k} = 1,013 \cdot 10^5 \cdot \frac{0,1}{0,05} = 2,026 \cdot 10^5 \text{ Па.}$$

4. Вычислить теплоту процесса:

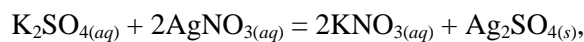
$$Q = nRT \ln \frac{P_i}{P_k}.$$

5. Работа изохорного процесса равна нулю.

6. В изохорном процессе вся теплота расходуется на изменение внутренней энергии:

$$\Delta U = Q_V = 3187,9 \text{ Дж.}$$

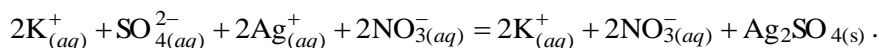
**Пример 8.** Вычислить тепловой эффект и изменение энергии Гиббса реакции протекающей в водном растворе, при 298 К:



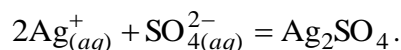
**Решение.** Для решения задачи следует перейти от молекулярного уравнения реакции к сокращенному ионному уравнению. При составлении ионного уравнения реакции следует учитывать,

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

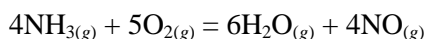
4. Составить уравнение для расчета теплового эффекта реакции и выполнить необходимые вычисления:

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

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

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

**Пример 9.** Вычислить изменение энергии Гиббса реакции при 298 К.



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

Компонент	$\text{NH}_{3(g)}$	$\text{O}_{2(g)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(g)}$	$\text{NO}_{(g)}$
$\Delta_f H_{298}^\circ$ , 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

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

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

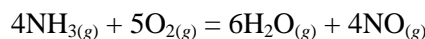
3. Составить уравнение для расчета изменения энтропии реакции в соответствии с законом Гесса и выполнить необходимые вычисления:

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

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 10.** Вычислить изменение энергии Гиббса реакции при 850 К.



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

Компонент	$\text{NH}_{3(g)}$	$\text{O}_{2(g)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(g)}$	$\text{NO}_{(g)}$
$\Delta_f H_{298}^\circ$ , 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:

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

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

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

3. Вычислить тепловой эффект реакции при 850 К:

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

4. Вычислить изменение энтропии реакции при 850 К:

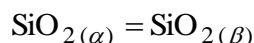
$$\begin{aligned} \Delta_r S_T^\circ &= \Delta_r S_{298}^\circ + \int_{298}^T \frac{\Delta_r C_P}{T} dT = \Delta_r S_{298}^\circ + \int_{298}^T \frac{\Delta_r a + \Delta_r bT + \Delta_r c'T^{-2}}{T} dT = \\ &= \Delta_r S_{298}^\circ + \Delta_r a \ln \frac{T}{298} + \Delta_r b(T - 298) - \frac{\Delta_r c'}{2} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right) = \\ &= 179,04 + 21,82 \ln \frac{850}{298} - 39,21 \cdot 10^{-3}(850 - 298) - \frac{25,15 \cdot 10^5}{2} \left( \frac{1}{850} - \frac{1}{298} \right) = \\ &= 192,74 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}. \end{aligned}$$

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

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

**Пример 11.** Вычислить количество теплоты и объем пропана (н.у.), необходимые для нагревания 1 кг кварца от 25 до 800 °С (тепловой эффект горения пропана учитывать как для 25 °С).

**Решение.** 1. По справочным данным устанавливают наличие или отсутствие изменения фазовой модификации нагреваемого вещества. При температуре 573 °С кварц меняет кристаллическую модификацию:





2. Из краткого справочника физико-химических величин выписывают значения коэффициентов теплоемкости и теплового эффекта фазового перехода.

вещество	$a$	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^6$	$c' \cdot 10^{-5}$	$\Delta H$
	Дж/(моль·К)				кДж/моль
$\text{SiO}_2(\alpha)$	46,99	34,31	0	-11,30	$\Delta_{tr}H_{846}^{\alpha \rightarrow \beta} = 0,630$
$\text{SiO}_2(\beta)$	60,29	8,12	0	0	

3. При наличии фазового превращения вещества расчет количества теплоты ведут по формуле:

$$Q_p = n \cdot (\Delta_{\alpha} H_{T_i}^{T_{tr}} + \Delta_{tr} H_{T_{tr}}^{\alpha \rightarrow \beta} + \Delta_{\beta} H_{T_{tr}}^{T_k})$$

В отсутствие фазовых превращений тепловой эффект при нагревании вещества рассчитывают по формуле

$$\Delta H_{T_i}^{T_k} = \int_{T_i}^{T_k} C_p dT = \int_{T_i}^{T_k} (a + bT + c'T^{-2}) dT = a \cdot (T_k - T_i) + \frac{b}{2} \cdot (T_k^2 - T_i^2) - c' \cdot \left( \frac{1}{T_k} - \frac{1}{T_i} \right)$$

4. Рассчитывают теплоту нагревания  $\alpha$ -модификации кварца

$$\begin{aligned} \Delta_{\alpha} H_{298}^{846} &= \left[ a \cdot (846 - 298) + \frac{b}{2} \cdot (846^2 - 298^2) - c' \cdot \left( \frac{1}{846} - \frac{1}{298} \right) \right] \cdot 10^{-3} \text{ (кДж/моль)} = \\ &= \left[ 46,99 \cdot (846 - 298) + \frac{34,31 \cdot 10^{-3}}{2} \cdot (846^2 - 298^2) + 11,3 \cdot 10^5 \cdot \left( \frac{1}{846} - \frac{1}{298} \right) \right] \cdot 10^{-3} = \\ &= 25,75 + 10,75 - 2,46 = 34,04 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

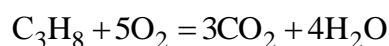
5. Рассчитывают теплоту нагревания  $\beta$ -модификации кварца

$$\begin{aligned} \Delta_{\beta} H_{846}^{1073} &= \left[ a \cdot (1073 - 846) + \frac{b}{2} \cdot (1073^2 - 846^2) \right] \cdot 10^{-3} \text{ (кДж/моль)} = \\ &= \left[ 60,29 \cdot (1073 - 846) + \frac{8,12 \cdot 10^{-3}}{2} \cdot (1073^2 - 846^2) \right] \cdot 10^{-3} = 13,69 + 17,45 = 31,14 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

6. Рассчитывают количество теплоты:

$$\begin{aligned} Q_{\text{SiO}_2} &= \frac{m_{\text{SiO}_2}}{M_{\text{SiO}_2}} \cdot (\Delta_{\alpha} H_{T_i}^{T_{tr}} + \Delta_{tr} H_{T_{tr}}^{\alpha \rightarrow \beta} + \Delta_{\beta} H_{T_{tr}}^{T_k}) = \\ &= \frac{1000}{60} \cdot (34,04 + 0,63 + 31,14) = 16,67 \cdot 65,81 = 1097,05 \text{ кДж} \end{aligned}$$

7. Составляют реакцию горения теплоносителя (пропана)



8. Из краткого справочника физико-химических величин выписать данные, необходимые для расчета теплового эффекта горения пропана

Компонент	$\text{C}_3\text{H}_8(\text{r})$	$\text{O}_2(\text{r})$	$\text{CO}_2(\text{r})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{r})$
$\Delta_f H_{298}^{\circ}$ , кДж/моль	-103,85	0	-393,51	-241,81

9. Согласно закону Гесса составить формулу расчета теплового эффекта горения пропана и выполнить вычисления

$$\begin{aligned} \Delta_r H_{298}^{\circ}(\text{C}_3\text{H}_8) &= [4 \cdot \Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}) + 3 \cdot \Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{CO}_2)] - [5 \cdot \Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{O}_2) + \Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{C}_3\text{H}_8)] = \\ &= [4 \cdot (-241,81) + 3 \cdot (-393,51)] - [5 \cdot 0 + (-103,85)] = -2147,77 + 103,85 = -2043,92 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

10. По формуле  $Q = -n \cdot \Delta_r H$

вычислить количество вещества пропана

$$n_{\text{C}_3\text{H}_8} = -\frac{Q_{\text{SiO}_2}}{\Delta_r H_{298}^{\circ}(\text{C}_3\text{H}_8)} = \frac{1097,05}{2043,92} = 0,54 \text{ моль.}$$

11. По формуле  $n = \frac{V}{V_M}$

вычислить объем пропана:  $V_{\text{C}_3\text{H}_8} = n_{\text{C}_3\text{H}_8} \cdot V_M = 0,54 \cdot 22,4 = 12,1 \text{ л.}$

### 3.3. ЗАДАЧИ ДЛЯ РЕШЕНИЯ

#### 3.3.1 РАСЧЕТЫ С ПРИМЕНЕНИЕМ ПЕРВОГО НАЧАЛА ТЕРМОДИНАМИКИ

151. Какое количество теплоты потребуется для нагревания  $1 \text{ м}^3$  воздуха от  $0$  до  $10^\circ\text{C}$  при постоянном давлении  $1 \text{ атм.}$ ? Плотность воздуха при нормальных условиях  $1,29 \text{ кг/м}^3$ , удельная теплоемкость при постоянном давлении  $C_p = 1,01 \text{ Дж/(г}\cdot\text{К)}$ .

152. Определить количество теплоты, необходимое для нагревания  $5 \text{ г}$  азота от  $15$  до  $25^\circ\text{C}$  при постоянном объеме.

153. Газ, расширяясь от  $0,01$  до  $0,016 \text{ м}^3$  при постоянном давлении  $1 \text{ атм.}$ , поглощает  $126 \text{ Дж}$  теплоты. Определить изменение внутренней энергии.

154. Определить количество теплоты, которое необходимо для нагревания при постоянном объеме  $25 \text{ г}$  кислорода, находящегося при температуре  $350^\circ\text{C}$  и давлении  $1 \text{ атм.}$  при возрастании давления до  $5 \text{ атм.}$

155.  $0,005 \text{ м}^3$  криптона, находящегося при нормальных условиях нагревают до  $600^\circ\text{C}$  при постоянном объеме. Вычислить конечное давление газа и количество теплоты, затраченной на нагревание.

156. Какое количество работы будет совершено  $1 \text{ кг CO}_2$  при повышении его температуры на  $200^\circ\text{C}$  при постоянном давлении?

157. Найти изменение внутренней энергии гелия, изобарно расширяющегося от  $0,005$  до  $0,01 \text{ м}^3$  под давлением  $1,935 \text{ атм.}$

158. Определить количество теплоты и работы при расширении азота от  $0,5$  до  $4 \text{ м}^3$  при  $26,8^\circ\text{C}$  и постоянном давлении  $0,92 \text{ атм.}$

159. При  $25^\circ\text{C}$  и  $1 \text{ атм.}$  в сосуде находится  $1 \text{ кг}$  азота. Вычислить количество теплоты, изменение внутренней энергии и работу при изохорном увеличении давления до  $2 \text{ атм.}$

160. Вычислить работу расширения, если  $100 \text{ г}$  водорода в изотермическом процессе, при  $50^\circ\text{C}$  расширяются от объема  $0,04 \text{ м}^3$  до  $0,2 \text{ м}^3$ .

161. В резервуаре вместимостью  $0,05 \text{ м}^3$  при  $10^\circ\text{C}$  и давлении  $5 \text{ атм.}$  содержится азот. Определить максимальное количество теплоты, которое можно сообщить газу, если стенки резервуара выдерживают давление, не превышающее  $20 \text{ атм.}$

162. Вычислить работу, совершаемую при расширении газовой системы на  $0,005 \text{ м}^3$  и количество теплоты при протекании изобарного процесса при давлении  $1 \text{ атм.}$ , если средняя изобарная теплоемкость газовой смеси составляет  $4R$ .

163. Вычислить изменение внутренней энергии и работу, совершаемую  $1 \text{ кг CO}_2$  в изохорном процессе при увеличении температуры газа на  $200^\circ\text{C}$ .

164. Вычислить количество теплоты и работу, совершаемую в изобарном процессе  $5 \text{ м}^3$  азота при давлении  $0,943 \text{ атм.}$ , если объем газа увеличили до  $8 \text{ м}^3$ .

165. Вычислить количество теплоты, необходимое для нагревания  $10 \text{ г}$  одноатомных паров ртути на  $10^\circ\text{C}$  при постоянном давлении.

166. Определить работу, совершенную при изотермическом расширении  $0,05 \text{ м}^3$  воздуха, измеренных при давлении 1 атм. и температуре  $15 \text{ }^\circ\text{C}$ , до объема  $0,1 \text{ м}^3$ .

167. Найти изменение внутренней энергии при испарении  $0,2 \text{ кг}$  этанола при температуре его кипения под давлением  $1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$ . Теплота парообразования спирта при температуре кипения равна  $857,7 \text{ Дж/г}$ , а удельный объем пара равен  $0,607 \text{ м}^3/\text{кг}$ . Объемом жидкости пренебречь.

168. Найти конечное давление и работу расширения гелия при изотермическом увеличении объема от  $0,005$ , измеренного под давлением  $1,935 \text{ атм.}$ , до  $0,01 \text{ м}^3$ .

169. Вычислить работу расширения при нагревании  $2 \text{ г}$  воздуха от  $0$  до  $1^\circ\text{C}$  при давлении  $1013 \text{ гПа}$ . Плотность воздуха при нормальных условиях  $1,29 \text{ кг/ м}^3$ .

170. Определить количество теплоты и работу расширения азота от  $0,5$  до  $4 \text{ м}^3$  при  $26,8^\circ\text{C}$  и  $932 \text{ гПа}$  при условии протекания изотермического процесса.

171. При  $25^\circ\text{C}$  и 1 атм. в сосуде находится  $1 \text{ кг}$  азота. Вычислить количество теплоты, изменение внутренней энергии и работу при изобарном расширении до трехкратного объема.

172. Вычислить количество теплоты и работу расширения от объема  $0,04 \text{ м}^3$ , измеренного при температуре  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ , до  $0,2 \text{ м}^3$  для  $100 \text{ г}$  водорода в изобарном процессе.

173. При  $100^\circ\text{C}$   $6 \text{ г}$  кислорода занимают объем  $0,004 \text{ м}^3$ . Вычислить работу при изотермическом расширении этого газа до  $0,0045 \text{ м}^3$ .

174. Определить работу, необходимую для изотермического сжатия  $1 \text{ кмоль}$  диоксида углерода от  $1,02 \cdot 10^5$  до  $35,70 \cdot 10^5 \text{ Па}$  при  $20^\circ\text{C}$ .

175. Какое количество теплоты выделится при изотермическом сжатии  $0,015 \text{ м}^3$  идеального газа при  $36,8^\circ\text{C}$  и начальном давлении  $1013 \text{ гПа}$ , если его объем уменьшится в 5 раз?

176. При  $0^\circ\text{C}$  и начальном давлении  $5065 \text{ гПа}$   $0,002 \text{ м}^3$  азота расширяются изотермно до давления  $1013 \text{ гПа}$ . Вычислить работу и количество поглощенной теплоты.

177. Определить изменение внутренней энергии при испарении  $20 \text{ г}$  этанола при температуре кипения, если удельная теплота испарения равна  $857,7 \text{ Дж/г}$ , а удельный объем пара при температуре кипения составляет  $607 \text{ см}^3/\text{г}$ . Объемом жидкости пренебречь.

178. Определить работу адиабатного сжатия  $1 \text{ моль}$  двухатомного идеального газа при повышении температуры от  $15$  до  $25^\circ\text{C}$ .

179. При начальных условиях  $27^\circ\text{C}$  и  $10,13 \cdot 10^5 \text{ Па}$   $8 \text{ г}$  кислорода расширяются адиабатно до давления  $1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$ . Вычислить конечную температуру и работу, совершенную кислородом.

180. Вычислить работу адиабатного расширения  $1 \text{ моль}$  одноатомного идеального газа при понижении температуры от  $100$  до  $25^\circ\text{C}$ . Начальное давление  $10,13 \cdot 10^5 \text{ Па}$ , конечное  $2,026 \cdot 10^5 \text{ Па}$ .

**3.3.2. ВЫЧИСЛИТЬ ТЕПЛОВЫЙ ЭФФЕКТ И ЭНЕРГИЮ ГИББСА ПРИ 298 К ДЛЯ РЕАКЦИИ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ**

№	Схема реакции
181.	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 (\text{aq}) + \text{BaCl}_2 (\text{aq}) = \text{AlCl}_3 (\text{aq}) + \text{BaSO}_4 (\text{тв.})$
182.	$\text{Br}_2 (\text{aq}) + \text{KCrO}_2 (\text{aq}) + \text{KOH} (\text{aq}) = \text{KBr} (\text{aq}) + \text{K}_2\text{CrO}_4 (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} (\text{ж})$ для $\text{Br}_2 (\text{aq})$ : $\Delta_f H^\circ_{298} = -2,59$ кДж/моль; $\Delta_f G^\circ_{298} = -41,48$ кДж/моль для $\text{CrO}_2^- (\text{aq})$ : $\Delta_f H^\circ_{298} = -620,5$ кДж/моль; $\Delta_f G^\circ_{298} = -612,10$ кДж/моль
183.	$\text{C} (\text{графит}) + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 (\text{aq}) + \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{aq}) = \text{CO}_2 (\text{г}) + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 (\text{aq}) + \text{K}_2\text{SO}_4 (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} (\text{ж})$
184.	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 (\text{тв.}) + \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{aq}) = \text{CaSO}_4 (\text{тв.}) + \text{H}_3\text{PO}_4 (\text{aq})$ при 25°C для $\text{H}_3\text{PO}_4 (\text{aq})$ : $\Delta_f H^\circ_{298} = -1277,5$ кДж/моль; $\Delta_f G^\circ_{298} = -1143,0$ кДж/моль
185.	$\text{CaCl}_2 (\text{aq}) + \text{Na}_2\text{CO}_3 (\text{aq}) = \text{CaCO}_3 (\text{тв.}) + 2\text{NaCl} (\text{aq})$
186.	$\text{Cd} (\text{тв.}) + \text{CuSO}_4 (\text{aq}) = \text{CdSO}_4 (\text{aq}) + \text{Cu} (\text{тв.})$
187.	$\text{CuO} (\text{тв.}) + \text{NH}_4\text{OH} (\text{aq}) = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2 (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} (\text{ж})$ для $\text{NH}_4\text{OH} (\text{aq})$ : $\Delta_f H^\circ_{298} = -362,5$ кДж/моль; $\Delta_f G^\circ_{298} = -263,0$ кДж/моль
188.	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 (\text{aq}) + \text{MnO}_2 (\text{тв.}) + \text{H}_2\text{O} (\text{ж}) = \text{FeSO}_4 (\text{aq}) + \text{HMnO}_4 (\text{aq}) + \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{aq})$
189.	$\text{Hg} (\text{ж}) + \text{HNO}_3 (\text{aq}) = \text{Hg}(\text{NO}_3)_2 (\text{aq}) + \text{NO} (\text{г}) + \text{H}_2\text{O} (\text{ж})$
190.	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 (\text{тв.}) + \text{KNO}_3 (\text{aq}) = \text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 (\text{aq}) + \text{KCl} (\text{aq})$
191.	$\text{HI} (\text{aq}) + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 (\text{aq}) + \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{aq}) = \text{I}_2 (\text{aq}) + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 (\text{aq}) + \text{K}_2\text{SO}_4 (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} (\text{ж})$ для $\text{I}_2 (\text{aq})$ : $\Delta_f H^\circ_{298} = 22,6$ кДж/моль; $\Delta_f G^\circ_{298} = 16,0$ кДж/моль
192.	$\text{I}_2 (\text{г}) + \text{H}_2\text{O} (\text{ж}) + \text{Na}_2\text{SO}_3 (\text{aq}) = 2\text{HI} (\text{aq}) + \text{Na}_2\text{SO}_4 (\text{aq})$
193.	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 (\text{aq}) + \text{FeSO}_4 (\text{aq}) + \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{aq}) = \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 (\text{aq}) + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 (\text{aq}) + \text{K}_2\text{SO}_4 (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} (\text{ж})$
194.	$\text{K}_2\text{CrO}_4 (\text{aq}) + \text{KI} (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} (\text{ж}) = \text{I}_2 (\text{aq}) + \text{KCrO}_2 (\text{aq}) + \text{KOH} (\text{aq})$ для $\text{CrO}_2^- (\text{aq})$ : $\Delta_f H^\circ_{298} = -620,5$ кДж/моль; $\Delta_f G^\circ_{298} = -612,1$ кДж/моль для $\text{I}_2 (\text{aq})$ : $\Delta_f H^\circ_{298} = 22,6$ кДж/моль; $\Delta_f G^\circ_{298} = 16$ кДж/моль
195.	$\text{KI} (\text{aq}) + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 (\text{aq}) + \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{aq}) = \text{KIO}_3 (\text{aq}) + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 (\text{aq}) + \text{K}_2\text{SO}_4 (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} (\text{ж})$
196.	$\text{KMnO}_4 (\text{aq}) + \text{FeSO}_4 (\text{aq}) + \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{aq}) = \text{MnSO}_4 (\text{aq}) + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 (\text{aq}) + \text{K}_2\text{SO}_4 (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} (\text{ж})$
197.	$\text{KMnO}_4 (\text{aq}) + \text{MnSO}_4 (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} (\text{ж}) = \text{MnO}_2 (\text{тв.}) + \text{K}_2\text{SO}_4 (\text{aq}) + \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{aq})$
198.	$\text{KMnO}_4 (\text{aq}) + \text{Na}_2\text{SO}_3 (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} (\text{ж}) = \text{MnO}_2 (\text{тв.}) + \text{KOH} (\text{aq}) + \text{Na}_2\text{SO}_4 (\text{aq})$
199.	$\text{KMnO}_4 (\text{aq}) + \text{Na}_2\text{SO}_3 (\text{aq}) + \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{aq}) = \text{MnSO}_4 (\text{aq}) + \text{K}_2\text{SO}_4 (\text{aq}) + \text{Na}_2\text{SO}_4 (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} (\text{ж})$
200.	$\text{KMnO}_4 (\text{aq}) + \text{NaBr} (\text{aq}) + \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{aq}) = \text{NaBrO}_3 (\text{aq}) + \text{K}_2\text{SO}_4 (\text{aq}) + \text{MnSO}_4 (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} (\text{ж})$
201.	$\text{KMnO}_4 (\text{aq}) + \text{NaNO}_2 (\text{aq}) + \text{KOH} (\text{aq}) = \text{K}_2\text{MnO}_4 (\text{aq}) + \text{NaNO}_3 (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} (\text{ж})$ ; для $\text{MnO}_4^{2-} (\text{aq})$ : $\Delta_f H^\circ_{298} = -655,2$ кДж/моль; $\Delta_f G^\circ_{298} = -449$ кДж/моль
202.	$\text{KMnO}_4 (\text{aq}) + \text{NaNO}_2 (\text{aq}) + \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{aq}) = \text{MnSO}_4 (\text{aq}) + \text{K}_2\text{SO}_4 (\text{aq}) + \text{NaNO}_3 (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} (\text{ж})$
203.	$\text{KMnO}_4 (\text{aq}) + \text{HCl} (\text{aq}) = \text{KCl} (\text{aq}) + \text{MnCl}_2 (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} (\text{ж}) + \text{Cl}_2 (\text{г})$
204.	$\text{KMnO}_4 (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}_2 (\text{aq}) + \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{aq}) = \text{MnSO}_4 (\text{aq}) + \text{K}_2\text{SO}_4 (\text{aq}) + \text{O}_2 (\text{г})$ ; 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
205.	$\text{KMnO}_4 (\text{aq}) + \text{KI} (\text{aq}) + \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{aq}) = \text{MnSO}_4 (\text{aq}) + \text{I}_2 (\text{aq}) + \text{K}_2\text{SO}_4 (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} (\text{ж})$ ; для $\text{I}_2 (\text{aq})$ : $\Delta_f H^\circ_{298} = 22,6$ кДж/моль; $\Delta_f G^\circ_{298} = 16$ кДж/моль
206.	$\text{KMnO}_4 (\text{aq}) + \text{KNO}_2 (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} (\text{ж}) = \text{MnO}_2 (\text{тв.}) + \text{KNO}_3 (\text{aq}) + \text{KOH} (\text{aq})$
207.	$\text{MnO}_2 (\text{тв.}) + \text{NaHSO}_4 (\text{aq}) = \text{NaMnO}_4 (\text{aq}) + \text{NaHSO}_3 (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} (\text{ж}) + \text{SO}_2 (\text{г})$
208.	$\text{KMnO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{KOH} = \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ 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
209.	$\text{Na}_3\text{AlF}_6 (\text{тв., а}) + \text{NaOH} (\text{aq}) = \text{NaAlO}_2 (\text{тв.}) + \text{NaF} (\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O} (\text{ж})$ для $\text{NaAlO}_2 (\text{тв.})$ : $\Delta_f H^\circ_{298} = -1133,03$ кДж/моль; $\Delta_f G^\circ_{298} = -1070,00$ кДж/моль
210.	$\text{Pt} (\text{тв.}) + \text{HNO}_3 (\text{aq}) + \text{HCl} (\text{aq}) = \text{H}_2[\text{PtCl}_6] (\text{aq}) + \text{NO} (\text{г}) + \text{H}_2\text{O} (\text{ж})$

### 3.3.3. ВЫЧИСЛИТЬ ЭНЕРГИЮ ГИББСА РЕАКЦИИ ПРИ ЗАДАННОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

№	Уравнение реакции	T, °C
211.	$2\text{CO}_{(г)} + \text{SO}_{2(г)} = \text{S}_{2(г)} + 2\text{CO}_{2(г)}$	850
212.	$2\text{NaHCO}_{3(тв.)} = \text{Na}_2\text{CO}_{3(тв.)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)} + \text{CO}_{2(г)}$	900
213.	$2\text{NO}_{2(г)} + \text{O}_{3(г)} = \text{O}_{2(г)} + \text{N}_2\text{O}_{5(г)}$	800
214.	$4\text{H}_2\text{S}_{(г)} + 2\text{SO}_{2(г)} = 3\text{S}_{2(г)} + 4\text{H}_2\text{O}_{(г)}$	850
215.	$4\text{HCl}_{(г)} + \text{O}_{2(г)} = 2\text{H}_2\text{O}_{(г)} + 2\text{Cl}_{2(г)}$	700
216.	$4\text{CO}_{(г)} + 2\text{SO}_{2(г)} = \text{S}_{2(г)} + 4\text{CO}_{2(г)}$	850
217.	$\text{CH}_{4(г)} + 2\text{H}_2\text{S}_{(г)} = \text{CS}_{2(г)} + 4\text{H}_{2(г)}$	850
218.	$\text{CH}_{4(г)} + 2\text{O}_{2(г)} = \text{CO}_{2(г)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(г)}$	850
219.	$\text{CH}_{4(г)} + \text{CO}_{2(г)} = 2\text{CO}_{(г)} + 2\text{H}_{2(г)}$	850
220.	$\text{CuS}_{(тв)} + \text{O}_{2(г)} = \text{Cu}_{(г)} + \text{SO}_{2(г)}$	800
221.	$\text{CuSO}_{4(тв)} = \text{CuO}_{(тв)} + \text{SO}_{3(г)}$	1000
222.	$\text{CuCO}_{3(тв)} = \text{CuO}_{(тв)} + \text{CO}_{2(г)}$ ; для $\text{CuCO}_{3(тв)}$ : $\Delta_f H^\circ_{298} = -596$ 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
223.	$\text{Fe}_2\text{O}_{3(тв)} + 3\text{CO}_{(г)} = 2\text{Fe}_{(г)} + 3\text{CO}_{2(г)}$	700
224.	$\text{Fe}_2\text{O}_{3(тв)} + \text{C}_{(графит)} = \text{Fe}_{(г)} + \text{CO}_{2(г)}$	1500
225.	$\text{MgCO}_{3(г)} = \text{MgO}_{(г)} + \text{CO}_{2(г)}$	800
226.	$\text{Na}_2\text{SO}_4(г) + 2\text{C}_{(графит)} = \text{Na}_2\text{S}_{(тв)} + 2\text{CO}_{2(г)}$	800
227.	$\text{PbCO}_3(тв) + \text{H}_2\text{S}_{(г)} = \text{PbS}_{(тв)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)} + \text{CO}_{2(г)}$	500
228.	$\text{SiO}_2(кварц-г) + 4\text{HF}_{(г)} = \text{SiF}_4(г) + 2\text{H}_2\text{O}_{(г)}$	800
229.	$\text{CaCO}_3(кальцит) = \text{CaO}_{(тв)} + \text{CO}_{2(г)}$	800
230.	$\text{Al}_2\text{O}_3(корунд) + \text{Na}_2\text{CO}_3(г) = 2\text{NaAlO}_2(тв) + \text{CO}_{2(г)}$	450
231.	$\text{TiO}_2(рутил) + \text{CCl}_4(г) = \text{TiCl}_4(г) + \text{CO}_2(г)$	700
232.	$2\text{Fe}(\text{OH})_{3(тв)} = \text{Fe}_2\text{O}_{3(тв)} + 3\text{H}_2\text{O}_{(г)}$ ; для $\text{Fe}(\text{OH})_{3(тв)}$ : $\Delta_f H^\circ_{298} = -823$ 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
233.	$2\text{PbS}_{(тв)} + 3\text{O}_2(г) = 2\text{PbO}_{(тв, желтый)} + 2\text{SO}_2(г)$	500
234.	$\text{Ni}(\text{OH})_{2(тв)} = \text{NiO}_{(тв)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)}$ ; для $\text{Ni}(\text{OH})_{2(тв)}$ : $\Delta_f H^\circ_{298} = -547,1$ кДж/моль, $S^\circ_{298} = 88$ Дж/(моль·К), $a = 88$ Дж/(моль·К), $b = 93 \cdot 10^{-3}$ Дж/(моль·К), $c' = 13 \cdot 10^5$ Дж/(моль·К)	1000
235.	$\text{Cu}(\text{OH})_{2(тв)} = \text{CuO}_{(тв)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)}$ ; для $\text{Cu}(\text{OH})_{2(тв)}$ : $\Delta_f H^\circ_{298} = -443,09$ кДж/моль, $S^\circ_{298} = 81$ Дж/(моль·К), $a = 87$ Дж/(моль·К), $b = 23,3 \cdot 10^{-3}$ Дж/(моль·К), $c' = -5,4 \cdot 10^5$ Дж/(моль·К)	1000
236.	$4\text{CuS}_{(тв)} = 2\text{Cu}_2\text{S}_{(тв)} + \text{S}_{2(г)}$	1200
237.	$\text{Cu}_2\text{O}_{(тв)} + \text{FeS}_{(г)} = \text{Cu}_2\text{S}_{(тв)} + \text{FeO}_{(тв)}$	1200
238.	$6\text{FeO}_{(тв)} + 4\text{O}_2(г) = 2\text{Fe}_3\text{O}_4(тв)$	1400
239.	$3\text{CaSO}_4(тв) + \text{CaS}_{(тв)} = 4\text{CaO}_{(тв)} + 4\text{SO}_2(г)$	1000
240.	$\text{CaSO}_4(тв) + 4\text{CO}_{(г)} = \text{CaS}_{(тв)} + 4\text{CO}_2(г)$	1000

### 3.3.4. РАСЧЕТ КОЛИЧЕСТВА ТЕПЛОТЫ ПРИ НАГРЕВАНИИ/ОХЛАЖДЕНИИ ВЕЩЕСТВА

Оценить объем метана (н.у.), необходимый для нагревания массы вещества от 25 °С до заданной температуры. Тепловой эффект горения метана рассчитать для 25 °С.

№	Вещество	Масса вещества, кг	Конечная температура, °С
241.	Ag	0,5	200
242.	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (корунд)	1000	450
243.	Au	0,2	500
244.	CaCO <sub>3</sub> (кальцит)	150	900
245.	CaSO <sub>4</sub>	1500	800
246.	CO <sub>2</sub>	5	80
247.	Cu	1	800
248.	CuCO <sub>3</sub>	2	1000
249.	CuO	10	1200
250.	CuS	600	800
251.	CuSO <sub>4</sub>	150	1000
252.	Fe	15	1200
253.	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1500	700
254.	FeS	15	800
255.	FeS <sub>2</sub>	180	1100
256.	H <sub>2</sub> O (ж)	1	97
257.	KNO <sub>3</sub>	20	150
258.	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (α)	500	450
259.	Na <sub>2</sub> S	500	900
260.	Na <sub>2</sub> S	50	90
261.	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (α)	0,01	800
262.	Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub>	100	800
263.	NaCl	1000	1000
264.	NaF	40	400
265.	NiO	4000	1000
266.	Pb	40	800
267.	PbCO <sub>3</sub>	500	500
268.	PbS	40	500
269.	Pt	1	1000
270.	SiO <sub>2</sub> (кварц-α)	60	600
271.	TiO <sub>2</sub> (рутил)	7000	700

## 4. РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

### 4.1. 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) вычисляются 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:

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

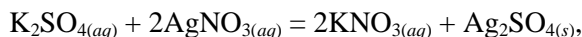
где  $\nu$  – стехиометрический коэффициент; индекс  $i$  относится к исходным веществам, индекс  $k$  – к продуктам реакции.  $S_T^{\circ}$  – энтропия образования вещества, приведенная к стандартным условиям при температуре  $T$ .

Зависимость изменения энтропии химической реакции от температуры описывается уравнением:

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

## 4.2. ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

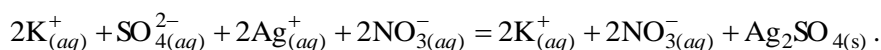
**Пример 12.** Вычислить тепловой эффект и изменение энергии Гиббса реакции



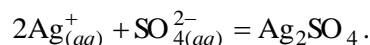
протекающей в водном растворе, при 298 К.

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

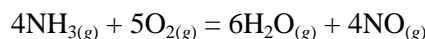
4. Составить уравнение для расчета теплового эффекта реакции и выполнить необходимые вычисления:

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

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

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

**Пример 13.** Вычислить изменение энергии Гиббса реакции



при 298 К.

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

Компонент	$\text{NH}_{3(g)}$	$\text{O}_{2(g)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(g)}$	$\text{NO}_{(g)}$
$\Delta_f H_{298}^{\circ}$ , 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

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

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



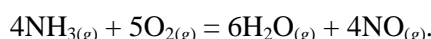
3. Составить уравнение для расчета изменения энтропии реакции в соответствии с законом Гесса и выполнить необходимые вычисления:

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

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 14.** 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:

$$\begin{aligned}\Delta_r S_T^{\circ} &= \Delta_r S_{298}^{\circ} + \int_{298}^T \frac{\Delta_r C_P}{T} dT = \Delta_r S_{298}^{\circ} + \int_{298}^T \frac{\Delta_r a + \Delta_r bT + \Delta_r c'T^{-2}}{T} dT = \\ &= \Delta_r S_{298}^{\circ} + \Delta_r a \ln \frac{T}{298} + \Delta_r b(T - 298) - \frac{\Delta_r c'}{2} \left( \frac{1}{T^2} - \frac{1}{298^2} \right) = \\ &= 179,04 + 21,82 \cdot \ln \frac{850}{298} - 39,21 \cdot 10^{-3} \cdot (850 - 298) - \frac{25,15 \cdot 10^5}{2} \cdot \left( \frac{1}{850^2} - \frac{1}{298^2} \right) = 192,74 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}.\end{aligned}$$

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

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

### 4.3. ЗАДАЧИ ДЛЯ РЕШЕНИЯ

#### 4.3.1. 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
272	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{aq}) + \text{BaCl}_2(\text{aq}) = \text{AlCl}_3(\text{aq}) + \text{BaSO}_4(\text{тв.})$
273	$\text{Br}_2(\text{aq}) + \text{KCrO}_2(\text{aq}) + \text{KOH}(\text{aq}) = \text{KBr}(\text{aq}) + \text{K}_2\text{CrO}_4(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж})$ 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 $\text{CrO}_2(\text{aq})$ : $\Delta_f H_{298}^{\circ} = -620,5 \text{ кДж/моль}$ ; $\Delta_f G_{298}^{\circ} = -612,10 \text{ кДж/моль}$
274	$\text{C}(\text{графит}) + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7(\text{aq}) + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) = \text{CO}_2(\text{г}) + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3(\text{aq}) + \text{K}_2\text{SO}_4(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж})$
275	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2(\text{тв.}) + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) = \text{CaSO}_4(\text{тв.}) + \text{H}_3\text{PO}_4(\text{aq})$ при $25^{\circ}\text{C}$ для $\text{H}_3\text{PO}_4(\text{aq})$ : $\Delta_f H_{298}^{\circ} = -1277,5 \text{ кДж/моль}$ ; $\Delta_f G_{298}^{\circ} = -1143,0 \text{ кДж/моль}$
276	$\text{CaCl}_2(\text{aq}) + \text{Na}_2\text{CO}_3(\text{aq}) = \text{CaCO}_3(\text{тв.}) + 2\text{NaCl}(\text{aq})$
277	$\text{Cd}(\text{тв.}) + \text{CuSO}_4(\text{aq}) = \text{CdSO}_4(\text{aq}) + \text{Cu}(\text{тв.})$
278	$\text{CuO}(\text{тв.}) + \text{NH}_4\text{OH}(\text{aq}) = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж})$ для $\text{NH}_4\text{OH}(\text{aq})$ : $\Delta_f H_{298}^{\circ} = -362,5 \text{ кДж/моль}$ ; $\Delta_f G_{298}^{\circ} = -263,0 \text{ кДж/моль}$
279	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3(\text{aq}) + \text{MnO}_2(\text{тв.}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж}) = \text{FeSO}_4(\text{aq}) + \text{HMnO}_4(\text{aq}) + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$
280	$\text{Hg}(\text{ж}) + \text{HNO}_3(\text{aq}) = \text{Hg}(\text{NO}_3)_2(\text{aq}) + \text{NO}(\text{г}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж})$
281	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{тв.}) + \text{KNO}_3(\text{aq}) = \text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2(\text{aq}) + \text{KCl}(\text{aq})$
282	$\text{HI}(\text{aq}) + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7(\text{aq}) + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) = \text{I}_2(\text{aq}) + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3(\text{aq}) + \text{K}_2\text{SO}_4(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж})$ для $\text{I}_2(\text{aq})$ : $\Delta_f H_{298}^{\circ} = 22,6 \text{ кДж/моль}$ ; $\Delta_f G_{298}^{\circ} = 16,0 \text{ кДж/моль}$
283	$\text{I}_2(\text{г}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж}) + \text{Na}_2\text{SO}_3(\text{aq}) = 2\text{HI}(\text{aq}) + \text{Na}_2\text{SO}_4(\text{aq})$
284	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7(\text{aq}) + \text{FeSO}_4(\text{aq}) + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) = \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3(\text{aq}) + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3(\text{aq}) + \text{K}_2\text{SO}_4(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж})$
285	$\text{K}_2\text{CrO}_4(\text{aq}) + \text{KI}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж}) = \text{I}_2(\text{aq}) + \text{KCrO}_2(\text{aq}) + \text{KOH}(\text{aq})$ 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 $\text{I}_2(\text{aq})$ : $\Delta_f H_{298}^{\circ} = 22,6 \text{ кДж/моль}$ ; $\Delta_f G_{298}^{\circ} = 16 \text{ кДж/моль}$
286	$\text{KI}(\text{aq}) + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7(\text{aq}) + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) = \text{KIO}_3(\text{aq}) + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3(\text{aq}) + \text{K}_2\text{SO}_4(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж})$
287	$\text{KMnO}_4(\text{aq}) + \text{FeSO}_4(\text{aq}) + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) = \text{MnSO}_4(\text{aq}) + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3(\text{aq}) + \text{K}_2\text{SO}_4(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж})$
288	$\text{KMnO}_4(\text{aq}) + \text{MnSO}_4(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж}) = \text{MnO}_2(\text{тв.}) + \text{K}_2\text{SO}_4(\text{aq}) + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$
289	$\text{KMnO}_4(\text{aq}) + \text{Na}_2\text{SO}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж}) = \text{MnO}_2(\text{тв.}) + \text{KOH}(\text{aq}) + \text{Na}_2\text{SO}_4(\text{aq})$
290	$\text{KMnO}_4(\text{aq}) + \text{Na}_2\text{SO}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) = \text{MnSO}_4(\text{aq}) + \text{K}_2\text{SO}_4(\text{aq}) + \text{Na}_2\text{SO}_4(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж})$
291	$\text{KMnO}_4(\text{aq}) + \text{NaBr}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) = \text{NaBrO}_3(\text{aq}) + \text{K}_2\text{SO}_4(\text{aq}) + \text{MnSO}_4(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж})$
292	$\text{KMnO}_4(\text{aq}) + \text{NaNO}_2(\text{aq}) + \text{KOH}(\text{aq}) = \text{K}_2\text{MnO}_4(\text{aq}) + \text{NaNO}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж})$ ; для $\text{MnO}_4^{2-}(\text{aq})$ : $\Delta_f H_{298}^{\circ} = -655,2 \text{ кДж/моль}$ ; $\Delta_f G_{298}^{\circ} = -449 \text{ кДж/моль}$
293	$\text{KMnO}_4(\text{aq}) + \text{NaNO}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) = \text{MnSO}_4(\text{aq}) + \text{K}_2\text{SO}_4(\text{aq}) + \text{NaNO}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж})$
294	$\text{KMnO}_4(\text{aq}) + \text{HCl}(\text{aq}) = \text{KCl}(\text{aq}) + \text{MnCl}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж}) + \text{Cl}_2(\text{г})$
295	$\text{KMnO}_4(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) = \text{MnSO}_4(\text{aq}) + \text{K}_2\text{SO}_4(\text{aq}) + \text{O}_2(\text{г})$ ; для $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$ : $\Delta_f H_{298}^{\circ} = -191,2 \text{ кДж/моль}$ ; $\Delta_f G_{298}^{\circ} = -134,0 \text{ кДж/моль}$
296	$\text{KMnO}_4(\text{aq}) + \text{KI}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) = \text{MnSO}_4(\text{aq}) + \text{I}_2(\text{aq}) + \text{K}_2\text{SO}_4(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж})$ ; для $\text{I}_2(\text{aq})$ : $\Delta_f H_{298}^{\circ} = 22,6 \text{ кДж/моль}$ ; $\Delta_f G_{298}^{\circ} = 16 \text{ кДж/моль}$
297	$\text{KMnO}_4(\text{aq}) + \text{KNO}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж}) = \text{MnO}_2(\text{тв.}) + \text{KNO}_3(\text{aq}) + \text{KOH}(\text{aq})$

№	Схема реакции
298	$\text{MnO}_2(\text{тв}) + \text{NaHSO}_4(\text{aq}) = \text{NaMnO}_4(\text{aq}) + \text{NaHSO}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж}) + \text{SO}_2(\text{г})$
299	$\text{KMnO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{KOH} = \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ 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
300	$\text{Na}_3\text{AlF}_6(\text{тв., а}) + \text{NaOH}(\text{aq}) = \text{NaAlO}_2(\text{тв}) + \text{NaF}(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$ для $\text{NaAlO}_2(\text{тв})$ $\Delta_f H^\circ_{298} = -1133,03$ кДж/моль; $\Delta_f G^\circ_{298} = -1070,00$ кДж/моль
301	$\text{Pt}(\text{тв}) + \text{HNO}_3(\text{aq}) + \text{HCl}(\text{aq}) = \text{H}_2[\text{PtCl}_6](\text{aq}) + \text{NO}(\text{г}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж})$

#### 4.3.2. ВЫЧИСЛИТЬ ЭНЕРГИЮ ГИББСА РЕАКЦИИ ПРИ ЗАДАННОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

№	Уравнение реакции	T, °C
302.	$2\text{CO}(\text{г}) + \text{SO}_2(\text{г}) = \text{S}_2(\text{г}) + 2\text{CO}_2(\text{г})$	850
303.	$2\text{NaHCO}_3(\text{тв.}) = \text{Na}_2\text{CO}_3(\text{тв.}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г}) + \text{CO}_2(\text{г})$	900
304.	$2\text{NO}_2(\text{г}) + \text{O}_3(\text{г}) = \text{O}_2(\text{г}) + \text{N}_2\text{O}_5(\text{г})$	800
305.	$4\text{H}_2\text{S}(\text{г}) + 2\text{SO}_2(\text{г}) = 3\text{S}_2(\text{г}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{г})$	850
306.	$4\text{HCl}(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) = 2\text{H}_2\text{O}(\text{г}) + 2\text{Cl}_2(\text{г})$	700
307.	$4\text{CO}(\text{г}) + 2\text{SO}_2(\text{г}) = \text{S}_2(\text{г}) + 4\text{CO}_2(\text{г})$	850
308.	$\text{CH}_4(\text{г}) + 2\text{H}_2\text{S}(\text{г}) = \text{CS}_2(\text{г}) + 4\text{H}_2(\text{г})$	850
309.	$\text{CH}_4(\text{г}) + 2\text{O}_2(\text{г}) = \text{CO}_2(\text{г}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{г})$	850
310.	$\text{CH}_4(\text{г}) + \text{CO}_2(\text{г}) = 2\text{CO}(\text{г}) + 2\text{H}_2(\text{г})$	850
311.	$\text{CuS}(\text{тв}) + \text{O}_2(\text{г}) = \text{Cu}(\text{г}) + \text{SO}_2(\text{г})$	800
312.	$\text{CuSO}_4(\text{тв}) = \text{CuO}(\text{тв}) + \text{SO}_3(\text{г})$	1000
313.	$\text{CuCO}_3(\text{тв}) = \text{CuO}(\text{тв}) + \text{CO}_2(\text{г})$ ; 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
314.	$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{тв}) + 3\text{CO}(\text{г}) = 2\text{Fe}(\text{а}) + 3\text{CO}_2(\text{г})$	700
315.	$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{тв}) + \text{C}(\text{графит}) = \text{Fe}(\text{а}) + \text{CO}_2(\text{г})$	1500
316.	$\text{MgCO}_3(\text{г}) = \text{MgO}(\text{г}) + \text{CO}_2(\text{г})$	800
317.	$\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{а}) + 2\text{C}(\text{графит}) = \text{Na}_2\text{S}(\text{тв}) + 2\text{CO}_2(\text{г})$	800
318.	$\text{PbCO}_3(\text{тв}) + \text{H}_2\text{S}(\text{г}) = \text{PbS}(\text{тв}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г}) + \text{CO}_2(\text{г})$	500
319.	$\text{SiO}_2(\text{кварц-а}) + 4\text{HF}(\text{г}) = \text{SiF}_4(\text{г}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{г})$	800
320.	$\text{CaCO}_3(\text{кальцит}) = \text{CaO}(\text{тв}) + \text{CO}_2(\text{г})$	800
321.	$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{корунд}) + \text{Na}_2\text{CO}_3(\text{а}) = 2\text{NaAlO}_2(\text{тв}) + \text{CO}_2(\text{г})$	450
322.	$\text{TiO}_2(\text{рутил}) + \text{CCl}_4(\text{г}) = \text{TiCl}_4(\text{г}) + \text{CO}_2(\text{г})$	700
323.	$2\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{тв}) = \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{тв}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{г})$ ; 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
324.	$2\text{PbS}(\text{тв}) + 3\text{O}_2(\text{г}) = 2\text{PbO}(\text{тв, желтый}) + 2\text{SO}_2(\text{г})$	500
325.	$\text{Ni}(\text{OH})_2(\text{тв}) = \text{NiO}(\text{тв}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г})$ ; для $\text{Ni}(\text{OH})_2(\text{тв})$ : $\Delta_f H^\circ_{298} = -547,1$ кДж/моль, $S^\circ_{298} = 88$ Дж/(моль·К), $a = 88$ Дж/(моль·К), $b = 93 \cdot 10^{-3}$ Дж/(моль·К), $c' = 13 \cdot 10^5$ Дж/(моль·К)	1000
326.	$\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{тв}) = \text{CuO}(\text{тв}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г})$ ; для $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{тв})$ : $\Delta_f H^\circ_{298} = -443,09$ кДж/моль, $S^\circ_{298} = 81$ Дж/(моль·К), $a = 87$ Дж/(моль·К), $b = 23,3 \cdot 10^{-3}$ Дж/(моль·К), $c' = -5,4 \cdot 10^5$ Дж/(моль·К)	1000
327.	$4\text{CuS}(\text{тв}) = 2\text{Cu}_2\text{S}(\text{тв}) + \text{S}_2(\text{г})$	1200
328.	$\text{Cu}_2\text{O}(\text{тв}) + \text{FeS}(\text{а}) = \text{Cu}_2\text{S}(\text{тв}) + \text{FeO}(\text{тв})$	1200
329.	$6\text{FeO}(\text{тв}) + 4\text{O}_2(\text{г}) = 2\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{тв})$	1400
330.	$3\text{CaSO}_4(\text{тв}) + \text{CaS}(\text{тв}) = 4\text{CaO}(\text{тв}) + 4\text{SO}_2(\text{г})$	1000
331.	$\text{CaSO}_4(\text{тв}) + 4\text{CO}(\text{г}) = \text{CaS}(\text{тв}) + 4\text{CO}_2(\text{г})$	1000

## 5. РАСЧЕТ КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ ПРИ ЗАДАННОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

### 5.1. КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

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

$$\Delta_r G_T^0 = \Delta_r H_{298}^0 - T\Delta_r S_{298}^0 - T(\Delta_r aM_0 + \Delta_r bM_1 + \Delta_r c'M_{-2})$$

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

$$\ln K_T = -\frac{1}{R} \left( \Delta_r \left( \frac{G_T^0 - H_0^0}{T} \right) + \frac{\Delta_r H_0^0}{T} \right)$$

Значения  $\Delta_f H_0^0$  (энтальпии при абсолютном нуле) и  $\frac{G_T^0 - H_0^0}{T} = -\Phi_T$  (приведенной энергии Гиббса) приводятся в справочной литературе.

### 5.2. ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

#### 5.2.1. МЕТОД ТЕМКИНА-ШВАРЦМАНА

**Пример 15.** Вычислить энергию Гиббса реакции  $4\text{NH}_3(\text{r}) + 5\text{O}_2(\text{r}) = 6\text{H}_2\text{O}(\text{r}) + 4\text{NO}(\text{r})$  при 850 К.

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

Компонент	$\text{NH}_3(\text{r})$	$\text{O}_2(\text{r})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{r})$	$\text{NO}(\text{r})$
$\Delta_f H_{298}^0$ , кДж/моль	-45,94	0	-241,81	91,26
$S_{298}^0$ , 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:

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

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

$$\begin{aligned} \Delta_r S_{298}^0 &= [6S_{298}^0(\text{H}_2\text{O}_{(g)}) + 4S_{298}^0(\text{NO}_{(g)})] - [4S_{298}^0(\text{NH}_{3(g)}) + 5S_{298}^0(\text{O}_{2(g)})] = \\ &= [6 \cdot 188,72 + 4 \cdot 210,64] - [4 \cdot 192,66 + 5 \cdot 205,04] = 179,04 \text{ Дж·моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}. \end{aligned}$$

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

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

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

$$\Delta_r c'_{298} = [6c'(\text{H}_2\text{O}_{(g)}) + 4c'(\text{NO}_{(g)})] - [4c'(\text{NH}_{3(g)}) + 5c'(\text{O}_{2(g)})] =$$

$$= ([6 \cdot 0,33 + 4(-0,59)] - [4(-1,67) + 5(-3,77)]) \cdot 10^5 = 25,15 \cdot 10^5 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}.$$

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:

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

### 5.2.2. МЕТОД ПРИВЕДЕННЫХ ЭНЕРГИЙ ГИББСА

**Пример 16.** Вычислить энергию Гиббса реакции  $4\text{NH}_{3(g)} + 5\text{O}_{2(g)} = 6\text{H}_2\text{O}_{(g)} + 4\text{NO}_{(g)}$  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	$\text{NH}_{3(g)}$	$\text{O}_{2(g)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(g)}$	$\text{NO}_{(g)}$
$\Delta_f H_0^0$ , 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:

$$\Delta_r H_0^0 = [6\Delta_f H_0^0(\text{H}_2\text{O}_{(g)}) + 4\Delta_f H_0^0(\text{NO}_{(g)})] - [4\Delta_f H_0^0(\text{NH}_{3(g)}) + 5\Delta_f H_0^0(\text{O}_{2(g)})] =$$

$$= [6(-238,91) + 4 \cdot 90,15] - [4(-39,22) + 5 \cdot 0] = -107286 + 156,88 = -915,98 \text{ кДж/моль}.$$

2. 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:

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

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

### 5.3. ЗАДАЧИ ДЛЯ РЕШЕНИЯ

Вычислить константу равновесия реакции при заданной температуре методом Темкина-Шварцмана и по методу приведенных энергий Гиббса

№	Реакция	Температура, °С
332.	$2\text{HBr}_{(r)} = \text{H}_{2(r)} + \text{Br}_{2(r)}$	827
333.	$\text{CO}_{2(r)} + 4\text{H}_{2(r)} = \text{CH}_{4(r)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(r)}$	402
334.	$2\text{HCl}_{(r)} = \text{Cl}_{2(r)} + \text{H}_{2(r)}$	1227
335.	$2\text{N}_{2(r)} + \text{O}_{2(r)} = 2\text{N}_2\text{O}_{(r)}$	1227
336.	$\text{N}_{2(r)} + \text{O}_{2(r)} = 2\text{NO}_{(r)}$	1127
337.	$4\text{HCl}_{(r)} + \text{O}_{2(r)} = 2\text{H}_2\text{O}_{(r)} + 2\text{Cl}_{2(r)}$	430
338.	$\text{CO}_{(r)} + 3\text{H}_{2(r)} = \text{CH}_{4(r)} + \text{H}_2\text{O}_{(r)}$	427
339.	$2\text{H}_2\text{S}_{(r)} = 2\text{H}_{2(r)} + \text{S}_{2(r)}$	727
340.	$\text{H}_{2(r)} + \text{CO}_{2(r)} = \text{CO}_{(r)} + \text{H}_2\text{O}_{(r)}$	527
341.	$2\text{H}_2\text{O}_{(r)} = 2\text{H}_{2(r)} + \text{O}_{2(r)}$	1327
342.	$2\text{CO}_{2(r)} = 2\text{CO}_{(r)} + \text{O}_{2(r)}$	1727
343.	$2\text{SO}_{2(r)} = 2\text{O}_{2(r)} + \text{S}_{2(r)}$	527
344.	$4\text{HCl}_{(r)} + \text{O}_{2(r)} = 2\text{H}_2\text{O}_{(r)} + 2\text{Cl}_{2(r)}$	650
345.	$\text{C}_2\text{H}_{6(r)} = \text{C}_2\text{H}_{4(r)} + \text{H}_{2(r)}$	627
346.	$3\text{H}_{2(r)} + \text{N}_{2(r)} = 2\text{NH}_3_{(r)}$	527
347.	$\text{CH}_{4(r)} + \text{CO}_{2(r)} = 2\text{CO}_{(r)} + 2\text{H}_{2(r)}$	490
348.	$2\text{CO}_{2(r)} = 2\text{CO}_{(r)} + \text{O}_{2(r)}$	1127
349.	$\text{CO}_{(r)} + \text{H}_2\text{O}_{(r)} = \text{CO}_{2(r)} + \text{H}_{2(r)}$	927
350.	$2\text{HI}_{(r)} = \text{H}_{2(r)} + \text{I}_{2(r)}$	727
351.	$2\text{NO}_{2(r)} = 2\text{NO}_{(r)} + \text{O}_{2(r)}$	727
352.	$\text{H}_{2(r)} + \text{CO}_{(r)} = \text{HCOH}_{(r)}$	727
353.	$3\text{CO}_{(r)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(r)} = \text{CH}_3\text{OH}_{(r)} + 2\text{CO}_{2(r)}$	127
354.	$\text{CO}_{2(r)} + 3\text{H}_{2(r)} = \text{CH}_3\text{OH}_{(r)} + \text{H}_2\text{O}_{(r)}$	627
355.	$\text{CO}_{(r)} + \text{H}_2\text{O}_{(r)} = \text{CO}_{2(r)} + \text{H}_{2(r)}$	727
356.	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(r)} = \text{CH}_3\text{CHO}_{(r)} + \text{H}_{2(r)}$	523
357.	$2\text{SO}_3_{(r)} = 2\text{SO}_2_{(r)} + \text{O}_{2(r)}$	1227
358.	$2\text{NO}_2_{(r)} = \text{N}_{2(r)} + 2\text{O}_{2(r)}$	627
359.	$2\text{HBr} = \text{H}_2 + \text{Br}_2$	727
360.	$2\text{HI}_{(r)} = \text{H}_{2(r)} + \text{I}_{2(r)}$	927
361.	$\text{C}_2\text{H}_6_{(r)} = \text{C}_2\text{H}_4_{(r)} + \text{H}_{2(r)}$	727

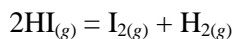
## 6. РАСЧЕТ СОСТАВА РАВНОВЕСНОЙ ГАЗОВОЙ СМЕСИ

### 6.1. КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

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

### 6.2. ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

**Пример 17.** 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;  $\sum n_i$  – суммарное количество вещества всех компонентов системы,

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

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

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

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

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:

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

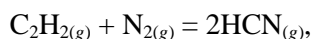
упростить полученное уравнение:

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

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 18.** 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:

	$\text{C}_2\text{H}_2$	$\text{N}_2$	$\text{HCN}$
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 молярные 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.

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

### 6.3. ЗАДАЧИ ДЛЯ РЕШЕНИЯ

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

362. Вычислить степень диссоциации четырехоксида азота на оксид азота (IV) по реакции  $\text{N}_2\text{O}_4(\text{г}) = 2\text{NO}_2(\text{г})$ , если при температуре 50 °С и давлении 0,93 атм. константа равновесия равна 0,44.

363. При 2400 К для реакции  $2\text{H}_2\text{O}(\text{г}) = 2\text{H}_2(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г})$   $\lg K_p = -2,41$ . При каком давлении степень диссоциации водяного пара уменьшится в два раза, если вначале давление равнялось 507 гПа?

364. При 49,7 °С и 348 гПа  $\text{N}_2\text{O}_4$  диссоциирует на 63 % согласно уравнению  $\text{N}_2\text{O}_4(\text{г}) = 2\text{NO}_2(\text{г})$ . Определить при каком давлении степень диссоциации при указанной температуре будет равна 50%.

365. Определить степень диссоциации фосгена по реакции  $\text{COCl}_2(\text{г}) = \text{CO}(\text{г}) + \text{Cl}_2(\text{г})$ , если при температуре 600 °С и давлении 1,36 атм. величина константы равновесия равна 5,8.

366. Определить степень диссоциации молекулы йода на атомы, если при температуре 527 °С и давлении 0,5 атм. константа равновесия равна 0,042.

367. При 494 °С 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 %.

368. 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  $50\text{ }^\circ\text{C}$  и давлении  $34800\text{ Па}$ , если константа равновесия равна  $0,4$ .
369. Вычислить степень диссоциации хлорида фосфора (V) на хлорид фосфора (III) и хлор при температуре  $230\text{ }^\circ\text{C}$  и давлении  $8,104 \cdot 10^5\text{ Па}$ , если константа равновесия равна  $3,00$ .
370. Вычислить давление, при котором степень диссоциации фосгена на угарный газ и хлор при температуре  $600\text{ }^\circ\text{C}$  составит  $10\%$ , если константа равновесия равна  $5,8$ .
371. Вычислить давление, при котором степень диссоциации  $\text{N}_2\text{O}_4$  на оксид азота (IV) при температуре  $27\text{ }^\circ\text{C}$  составит  $40\%$ , если константа равновесия равна  $0,042$ .
372. Вычислить степень диссоциации  $\text{N}_2\text{O}_4$  на оксид азота (IV) при температуре  $27\text{ }^\circ\text{C}$  и атмосферном давлении, если константа равновесия равна  $0,042$ .
373. Вычислить степень диссоциации хлорида фосфора (V) на хлорид фосфора (III) и хлор при температуре  $212\text{ }^\circ\text{C}$  если константа равновесия равна  $0,042$  при условии, что  $9,65\text{ г}$  хлорида фосфора (V) при указанной температуре занимают объем  $2,64\text{ л}$ .
374. Вычислить давление, при котором степень диссоциации  $\text{N}_2\text{O}_4$  на оксид азота (IV) при температуре  $50\text{ }^\circ\text{C}$  составляет  $92\%$ , если константа равновесия равна  $0,2$ .
375. При  $49,7\text{ }^\circ\text{C}$  и  $348\text{ гПа}$   $\text{N}_2\text{O}_4$  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  $125\text{ гПа}$ .
376. При  $830\text{ }^\circ\text{C}$  и  $1013\text{ гПа}$  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.
377. При  $1500\text{ К}$  и  $1013\text{ гПа}$  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  $202,6 \cdot 10^3\text{ гПа}$ , пренебрегая малыми значениями  $\alpha$  по сравнению с единицей в  $(1 - \alpha)$  и  $(1 + \alpha/2)$ .
378. Вычислить степень диссоциации иодоводорода на водород и йод при температуре  $444\text{ }^\circ\text{C}$  и давлении  $20\text{ атм.}$ , если константа равновесия равна  $50$ . При каком давлении степень диссоциации составит  $20\%$ ?
379. Вычислить степень диссоциации молекулы брома на атомы при температуре  $1000\text{ К}$  и атмосферном давлении, если величина константы равновесия равна  $0,04$ .
380. Вычислить степень диссоциации молекулы хлора на атомы при температуре  $1000\text{ К}$  и атмосферном давлении, если величина константы равновесия равна  $0,14$ .
381. При  $727\text{ }^\circ\text{C}$  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  $20\%$ ?
382. При каком давлении степень превращения оксида серы (IV) в оксид серы (VI) по реакции  $2\text{SO}_2(\text{r}) + \text{O}_2(\text{r}) = 2\text{SO}_3(\text{r})$  составит  $95\%$  при температуре  $700\text{ }^\circ\text{C}$  и константе равновесия  $0,29$ .
383. Вычислить давление, при котором степень диссоциации хлорида фосфора (V) на хлорид фосфора (III) и хлор составит  $10\%$  при температуре  $230\text{ }^\circ\text{C}$ , если константа равновесия равна  $3,0$ .
384. Вычислить общее давление в равновесной газовой смеси, при котором степень превращения метана по реакции  $\text{CH}_4(\text{r}) + \text{CO}_2(\text{r}) = 2\text{CO}(\text{r}) + 2\text{H}_2(\text{r})$  при  $1100\text{ К}$  составит  $30\%$ , если константа равновесия равна  $287,2$ .
385. Вычислить степень превращения метана при по реакции  $\text{CH}_4(\text{r}) + \text{CO}_2(\text{r}) = 2\text{CO}(\text{r}) + 2\text{H}_2(\text{r})$ , при температуре  $900\text{ К}$  и давлении  $1\text{ атм.}$ , если константа равновесия равна  $0,52$ .
386. Вычислить степень дегидрирования этана при температуре  $1000\text{ К}$  и давлении  $1\text{ атм.}$ , если константа равновесия равна  $0,32$ .
387. Вычислить выход этилена при дегидрировании этана при температуре  $1200\text{ К}$  и давлении  $1\text{ атм.}$ , если константа равновесия равна  $5,9$ .
388. Вычислить общее давление в равновесной газовой смеси, при котором степень диссоциации этана на этилен и водород при  $1100\text{ К}$  составит  $65\%$ ; константа равновесия равна  $1,6$ .
389. Вычислить общее давление в системе, при котором выход цианистого водорода, образующегося при реакции ацетилена и азота, при температуре  $900\text{ К}$  составит  $35\%$ ; константа равновесия равна  $0,03$ .
390. Вычислить общее давление в равновесной газовой системе, при котором выход оксида серы (VI), образующегося при окислении оксида серы (IV) кислородом при температуре  $900\text{ К}$  и давлении  $0,5\text{ атм.}$  составит  $60\%$ ; константа равновесия равна  $48$ .
391. Вычислить степень диссоциации этанола на этилен и воду при температуре  $500\text{ К}$  и давлении  $1\text{ атм.}$ , если константа равновесия равна  $88,5$ .

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

392. Рассчитать выход NO и равновесный состав газовой смеси после протекания реакции  $N_{2(r)} + O_{2(r)} = 2NO_{(r)}$  при 2400 °С, если константа равновесия равна 0,0035, а объемная доля азота в исходной газовой смеси составила 60 %.

393. Рассчитать равновесный состав после взаимодействия 1 моль  $SO_2$  и 2 моль  $Cl_2$  по реакции  $SO_{2(r)} + Cl_{2(r)} = SO_2Cl_{2(r)}$  при температуре 102 °С и давлении 1,5 атм., если константа равновесия равна 0,002.

394. Рассчитать равновесный состав газовой смеси после реакции  $C_{(r)} + CO_{2(r)} = CO_{(r)}$ , протекающей при температуре 1000 °С и давлении 46,6 атм., если константа равновесия равна 120,7.

395. Рассчитать выход эфира и равновесный состав смеси, полученной в результате взаимодействия 1 моль кислоты и 2 моль спирта по реакции  $CH_3COOH_{(r)} + C_2H_5OH_{(r)} = CH_3COOC_2H_5_{(r)} + H_2O_{(r)}$ , протекающей при температуре 110 °С и атмосферном давлении, если константа равновесия равна 4.

396. Для реакции  $CO_{(r)} + H_2O_{(r)} = H_{2(r)} + CO_{2(r)}$ , протекающей при температуре 660 °С константа равновесия равна 1. Рассчитать какие объемные доли CO и  $H_2O$  должна содержать исходная смесь газов, смеси, чтобы в состоянии равновесия объемная доля  $CO_2$  составила 20% и объемная доля водорода составила 20 %.

397. Вычислить равновесный состав газовой смеси после разложения 1 моль иодоводорода по реакции  $2HI_{(r)} = H_{2(r)} + I_{2(r)}$ , протекающей при температуре 444 °С и давлении 2 атм., если константа равновесия равна 50.

398. Рассчитать равновесный состав смеси, образующейся по реакции  $CO_{(r)} + H_2O_{(r)} = CO_{2(r)} + H_{2(r)}$  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 %.

399. Рассчитать константу равновесия реакции  $CH_{4(r)} + H_2O_{(r)} = CO_{(r)} + 3H_{2(r)}$ , 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 %.

400. Рассчитать константу равновесия реакции  $4HCl_{(r)} + O_{2(r)} = 2H_2O_{(r)} + Cl_{2(r)}$ , протекающей при температуре 480 °С и давлении 0,95 атм., если для реакции взято 4,9 моль HCl и 5,1 моль  $O_2$ , а степень превращения HCl составила 76,0 %.

401. Газовую смесь, содержащую мольную долю CO 45 %, водорода 35 % и паров воды 20 % нагрели до температуры 1400 °С для проведения реакции  $CO_{2(r)} + H_{2(r)} = CO_{(r)} + H_2O_{(r)}$ . Рассчитать равновесный состав, если константа равновесия составила величину 2,21.

402. Определить равновесный состав, образующийся по реакции  $H_{2(r)} + Cl_{2(r)} = 2HCl_{(r)}$  из 2 л водорода и 3 л хлора, если константа равновесия равна 1.

403. Определить равновесный состав реакции  $CO_{(r)} + H_2O_{(r)} = CO_{2(r)} + H_{2(r)}$ , протекающей при 700 °С, если в исходной смеси мольная доля CO составила 40 %, паров воды 60 %, а константа равновесия реакции равна 1,37.

404. Вычислить константу равновесия реакции  $2CO_{(r)} + 2H_{2(r)} = CH_{4(r)} + CO_{2(r)}$  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 %.

405. Вычислить выход CO по реакции  $C_{(r)} + CO_{2(r)} = 2CO_{(r)}$  при температуре 800 °С и давлении 1 атм., если константа равновесия равна 86.

406. Определить равновесный состав смеси для реакции  $CO_{(r)} + H_2O_{(r)} = CO_{2(r)} + H_{2(r)}$  Если известно, что при 930,5 К константа равновесия равна 1, а до начала реакции были смешаны 3 моль CO и 4 моль  $H_2O$ .

407. Вычислить равновесный состав газовой смеси при димеризации 230 г двуокиси азота ( $NO_2$ ) в четырехокись ( $N_2O_4$ ) при температуре 400 К и давлении 2 атм.; константа равновесия 0,03.

408. Вычислить равновесный состав газовой смеси при диссоциации 0,3 кг четырехокиси азота ( $N_2O_4$ ) на двуокись ( $NO_2$ ) при температуре 400 К и давлении 2 атм.; константа равновесия 50.

409. 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  $5,2 \cdot 10^{-5}$ .

410. 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.

411. Вычислить парциальное давление окиси углерода в процессе восстановления оксида железа (III) по реакции:  $CO_{(r)} + Fe_2O_{3(r)} = FeO_{(r)} + CO_{2(r)}$  при температуре 1000 К и общем давлении в системе 4 атм.; константа равновесия равна 95.

412. 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.

413. 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.

414. 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.

415. 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.

416. 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.

417. 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.

418. 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.

419. 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.

420. 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.

421. 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.

## **7. ДВУХКОМПОНЕНТНЫЕ ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ ЖИДКОСТЬ-ГАЗ**

### **7.1. КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ**

#### **7.1.1. ОБЩАЯ ИНФОРМАЦИЯ**

Неконденсированные системы изучают с помощью как изобарических сечений диаграмм их состояния (в координатах температура и состав), так и изотермических сечений в координатах давление - состав.

В уравнении, определяющем число степеней свободы системы по правилу фаз Гиббса, число внешних переменных уменьшается до единицы

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

Максимальное число фаз, находящихся в равновесии в таких системах, не превышает трех, системы с двумя фазами имеют одну степень свободы, а с одной - две степени свободы.

7.1.2. ТИПОВЫЕ ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ

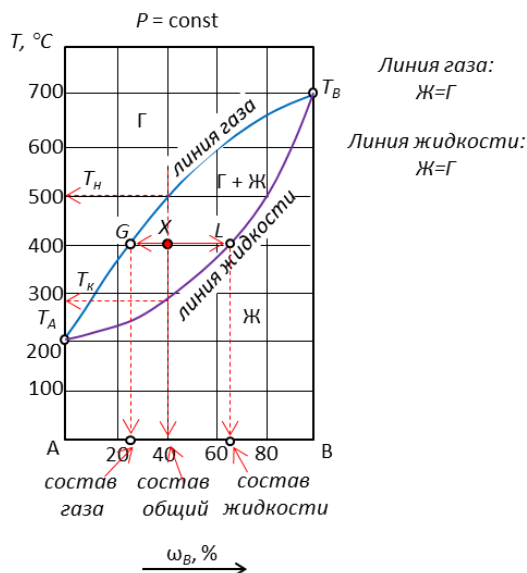


Рис. 1. Диаграмма с неограниченной растворимостью компонентов, без точек азеотропа  
Свойства систем, заданных фигуративными точками

Точка	Исходный состав, % B	Кол-во фаз в точке	Наименование фаз	Состав каждой фазы, % B	Относительное кол-во фаз, %	Температура конденсации		Число степеней свободы
						T <sub>H</sub>	T <sub>K</sub>	
X	40	2	Ж	65	37,5	500	290	2-2+1=1
			Г	25	62,5			

$$\omega_{Ж} = \frac{|XG|}{|LG|} \cdot 100\% = \frac{40 - 25}{65 - 25} \cdot 100 = 37,5\%; \quad \omega_{Г} = \frac{|LX|}{|LG|} \cdot 100\% = \frac{65 - 40}{65 - 25} \cdot 100 = 62,5\%$$

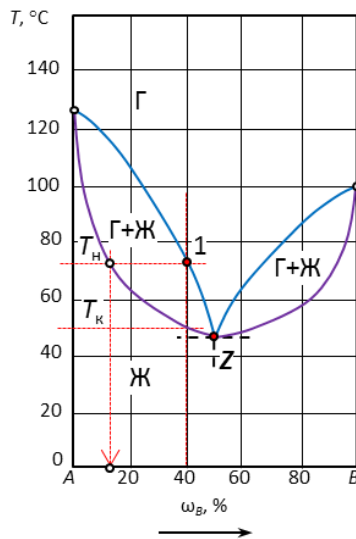


Рис. 2. Диаграмма с неограниченной растворимостью компонентов и нижним азеотропом

Точка	Исходный состав, % B	Кол-во фаз в точке	Наименование фаз	Состав каждой фазы, % B	Относительное кол-во фаз, %	Температура конденсации		Число степеней свободы
						T <sub>H</sub>	T <sub>K</sub>	
1	40	2	Ж	12	Ж=Г	72	50	2-2+1=1
			Г	40				

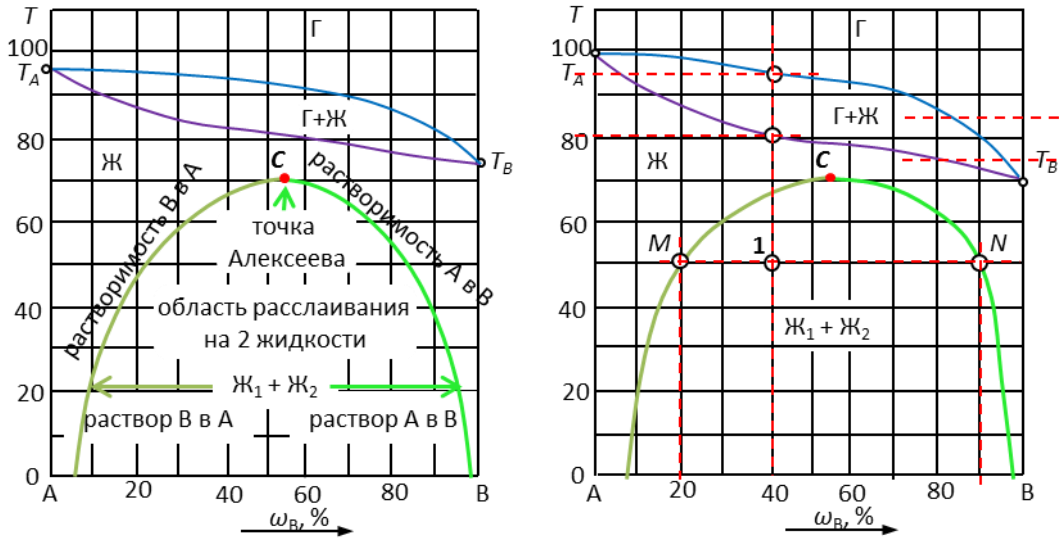


Рис. 3. Диаграмма с областями полной и частичной растворимостью жидкостей

Точка	Исходный состав системы, % В	Кол-во фаз в точке	Наименование фаз	Состав каждой фазы, % В	Относительное кол-во фаз, %	Температура конденсации		Число степеней свободы F=K-Φ+1
						$T_H$	$T_K$	
1	40	2	Ж <sub>1</sub>	20	75	95	80	2-2+1=1
			Ж <sub>2</sub>	90	25			

$$\omega_{Ж_1} = \frac{|1M|}{|NM|} \cdot 100\% = \frac{40-20}{90-20} \cdot 100 = 75\%; \quad \omega_{Г} = \frac{|N1|}{|NM|} \cdot 100\% = \frac{90-40}{90-20} \cdot 100 = 25\%$$

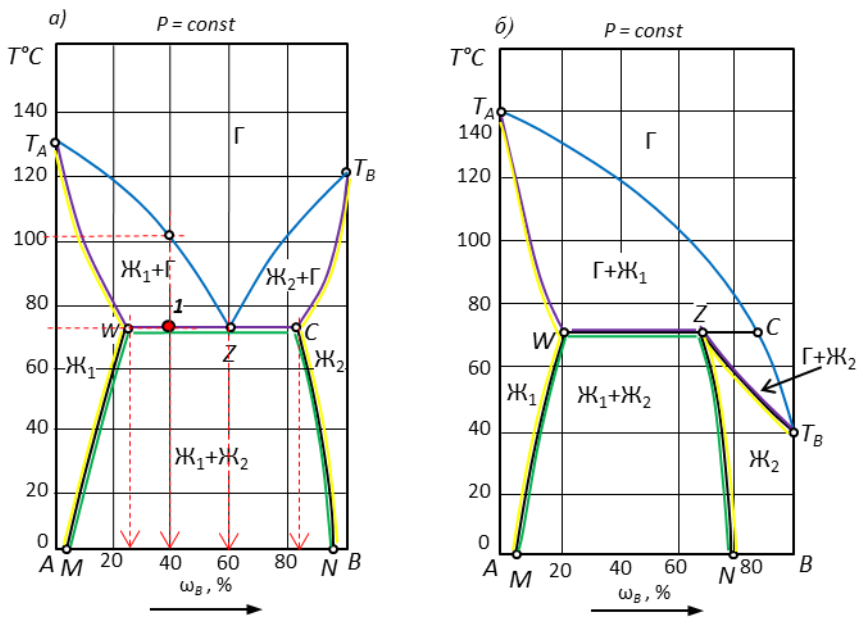


Рис. 4. Диаграмма с ограниченной растворимостью компонентов, полной растворимости нет.

Точка	Исходный состав системы, % В	Кол-во фаз в точке	Наименование фаз	Состав каждой фазы, % В	Относительное кол-во фаз, %	Температура конденсации		Число степеней свободы F=K-Φ+1
						$T_H$	$T_K$	
1	40	3	Ж <sub>1</sub>	25	Ж <sub>1</sub> =Ж <sub>2</sub> =Г	101	72	2-3+1=0
			Г	60				
			Ж <sub>2</sub>	82				

### 7.1.3. ПОРЯДОК РАССМОТРЕНИЯ ДИАГРАММЫ

1. Перечертить диаграмму, соблюдая топологию, в заданном масштабе.
2. Дать общую характеристику диаграммы.
3. Отметить линию газа, линию жидкости, линии растворимости компонентов; написать равновесия на линиях.
4. Обозначить поля диаграммы греческими или римскими цифрами.
5. Указать фазовый состав полей диаграммы.
6. Описать значимые точки диаграммы (точки кипения компонентов, точки азеотропа, точки Алексева): указать температуру, состав, уравнение равновесия.
7. Рассмотреть свойства систем, заданных соответствующими фигуративными точками и заполнить таблицу

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

### 7.2. ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

**Пример 19.** Обозначить поля диаграммы (рис. 5), дать характеристику компонентов системы. Описать путь конденсации системы, содержащей 45 % компонента В (точка  $M$ ), заполнить таблицу.

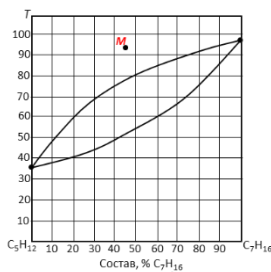


Рис. 5. Диаграмма состояния двухкомпонентной неконденсированной системы пентан – гептан.

- Решение.**
1. Пронумеровать поля диаграммы (обычно – римскими цифрами).
  2. Дать наименование полей диаграммы. Поле I – газ (пар); поле II – пар + жидкость; поле III – жидкость.
  3. Дать характеристику диаграммы. Двухкомпонентная неконденсированная система с неограниченной растворимостью компонентов в жидкой фазе.
  4. Путь конденсации системы – вертикальная пунктирная линия вниз от точки  $M$  (рис. 6), на которой отмечены фигуративные точки  $M$ ,  $M'$ ,  $M''$ , соответствующие началу процесса ( $M'$ ), образованию двухфазной системы ( $M''$ ) и окончанию конденсации ( $M'''$ ).

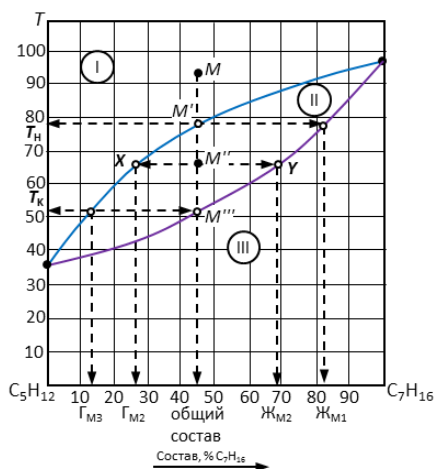


Рис. 6. Решение примера 1.

5. Таблица

Точка	Исходный состав в системе, % В	Кол-во фаз в точке	Наим. фаз	Состав каждой фазы, % В	Относит. кол-во фаз, %	Температура конденсации		С
						ТН	ТК	
<i>M</i>	45	1	Г	45	100	78	51	2
<i>M'</i>	45	2	Г	45	Г=Ж	78	51	1
			Ж	82				
<i>M''</i>	45	2	Г	27	55	78	51	1
			Ж	69	45			
<i>M'''</i>	45	2	Г	13	Г=Ж	78	51	1
			Ж	45				

5. Определить состав системы в точке *M*, для чего следует опустить перпендикуляр от точки *M* на ось составов. Состав точки *M* – 45 % гептана  $C_7H_{16}$  – компонента *B*. Он же будет общим составом системы для всех остальных точек. Точка *M* находится в поле I, следовательно, число фаз – 1 шт. Наименование фазы – пар; состав совпадает с общим составом системы.

6. Температуру начала конденсации определить по месту пересечения перпендикуляра из точки *M* и линии газа (граничной линии между полем I и II) – точка *M'*. От точки *M'* провести горизонталь на ось температур. Температура начала конденсации равна 78°C. Она остается одинаковой для всех рассматриваемых точек.

7. Определить число степеней свободы в точке *M*:

$$F = K - \Phi + 1 = 2 - 1 + 1 = 2.$$

8. Определить фазовый состав в точке *M'*. Точка *M'* находится на линии конденсации, следовательно, количество фаз – 2 шт.: газ и жидкость.

9. Определить состав жидкости в точке *M'*, для чего от этой точки провести ноду до пересечения с линией жидкости (или линией испарения) и от точки пересечения опустить перпендикуляр на ось составов (позиция  $Ж_{M'}$  на рис. 6). Состав жидкости – 82 %  $C_7H_{16}$ .

10. Определить относительное количество фаз в точке *M'*: так как *M'* находится на линии равновесия между двумя фазами, то относительное их количество не определяется. В такой ситуации следует записать уравнение равновесия. В данном случае – Ж = Г.

11. Определить число степеней свободы в точке *M'*:

$$F = K - \Phi + 1 = 2 - 2 + 1 = 1.$$

12. Определить фазовый состав точки *M''*, которая находится в поле II, следовательно, число фаз – 2 шт.: жидкость и газ.

13. Определить состав жидкости и газа в точке *M''*: провести ноду до пересечения с линией испарения (точка *X*) с одной стороны и с линией конденсации (точка *Y*) с другой стороны. От точек пересечения опустить перпендикуляры на ось составов. Перпендикуляр от линии конденсации определяет состав газа (27 % гептана – точка  $Г_{M''}$  на рис. 6), от линии испарения – состав жидкой фазы (69 % гептана – точка  $Ж_{M''}$  на рис. 6).

14. Определить относительное количество фаз в точке *M''*. В соответствии с правилом рычага

$$\omega_{Ж} = \frac{|XM''|}{|XY|} \cdot 100\% = 45\%; \quad \omega_{Г} = \frac{|YM''|}{|XY|} \cdot 100\% = 55\%.$$

15. Определить число степеней свободы в точке *M''*:

$$F = K - \Phi + 1 = 2 - 2 + 1 = 1.$$

16. Температуру завершения процесса конденсации определить по месту пересечения перпендикуляра из точки *M* с линией испарения – точка *M'''*. От точки *M'''* провести горизонталь на ось температур. Температура завершения конденсации равна 51°C. Она остается одинаковой для всех рассматриваемых точек.



17. Определить фазовый состав в точке  $M'''$ . Точка  $M'''$  находится на линии испарения, следовательно, количество фаз – 2 шт.: газ и жидкость.

18. Определить состав пара в точке  $M'''$ , для этого от этой точки провести ноду до пересечения с линией конденсации и от этой точки опустить перпендикуляр на ось составов (позиция  $\Gamma_{M'''}$  на рис. 6). Состав пара – 13 %  $C_7H_{16}$ .

19. Определить относительное количество фаз в точке  $M'''$ : так как  $M'''$  находится на линии равновесия между двумя фазами, то относительное их количество не определяется. В такой ситуации следует записать уравнение равновесия. В данном случае –  $Ж = Г$ .

20. Определить число степеней свободы в точке  $M'''$ :

$$F = K - \Phi + 1 = 2 - 2 + 1 = 1.$$

**Пример 20.** Обозначить поля диаграммы (рис. 7), дать характеристику компонентов системы. Определить изменение состава и количества фаз в системе, содержащей 25 % анилина при охлаждении ее от 170 до 60°C с интервалом 40°C. Нанести на диаграмму соответствующие фигуративные точки систем и фаз, заполнить таблицу.

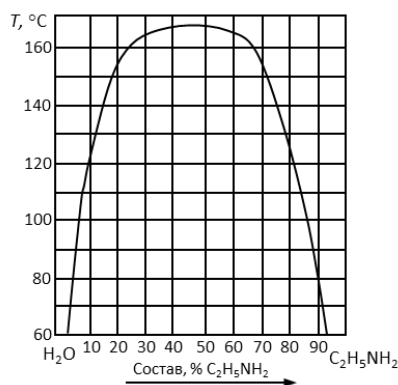


Рис. 7. Диаграмма состояния вода – этаноламин.

**Решение.** 1. Пронумеровать поля диаграммы (обычно – римскими цифрами).

2. Дать наименование полей диаграммы: поле I – жидкость (пар); поле II – область расслоения двух жидкостей.

3. Дать характеристику диаграммы: двухкомпонентная неконденсированная система с ограниченной растворимостью компонентов в жидкой фазе.

4. Отметить исследуемый состав системы, соответствующий содержанию анилина  $C_2H_5NH_2$  25 % и отметить фигуративные точки  $N$ ,  $N'$ ,  $N''$ , соответствующие заданному температурному интервалу.

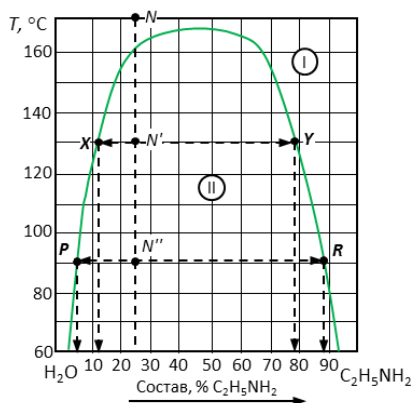


Рис. 8. Решение примера 20.

5. Определить фазовый состав в каждой точке. Точка  $N$  принадлежит к полю I, следовательно, количество фаз – 1 шт. – жидкость, содержащая 25 % анилина. Точки  $N'$  и  $N''$  принадлежат полю II, где происходит расслаивание системы на две жидкости разного состава, следовательно, количество фаз – 2 шт. Состав жидкостей зависит от температуры.

6. Определить состав расслаивающихся жидкостей в точках  $N'$  и  $N''$ , как показано на рис. 8 и зафиксировано в табл. 2. При этом следует учитывать, что жидкость 1 представляет насыщенный раствор анилина в воде, а жидкость 2 – раствор воды в анилине. Соответственно точки  $X$  и  $P$  отображают состав  $Ж_1$ , а точки  $Y$  и  $R$  – состав жидкости 2.

7. Пользуясь правилом рычага, определить относительное количество каждой фазы.

$$\text{Для точки } N': \omega_{Ж_1} = \frac{|N'Y|}{|XY|} \cdot 100\% = 80\%; \omega_{Ж_2} = \frac{|N'X|}{|XY|} \cdot 100\% = 20\%.$$

$$\text{Для точки } N'': \omega_{Ж_1} = \frac{|N''P|}{|PR|} \cdot 100\% = 75\%; \omega_{Ж_2} = \frac{|N''R|}{|PR|} \cdot 100\% = 25\%.$$

Точка	Исходный состав системы, % В	Количество фаз в точке	Наименование фаз	Состав каждой фазы, % В	Относительное количество фаз, %
$N$	25	1	Ж	25	100
$N'$	25	2	$Ж_1$	12	20
			$Ж_2$	78	80
$N''$	25	2	$Ж_1$	5	25
			$Ж_2$	88	75

### 7.3. ЗАДАЧИ ДЛЯ РЕШЕНИЯ

#### 7.3.1. РАСШИФРОВАТЬ ДИАГРАММУ СОСТОЯНИЯ «ЖИДКОСТЬ-ГАЗ» ПО ПРИМЕРУ 19.

422.

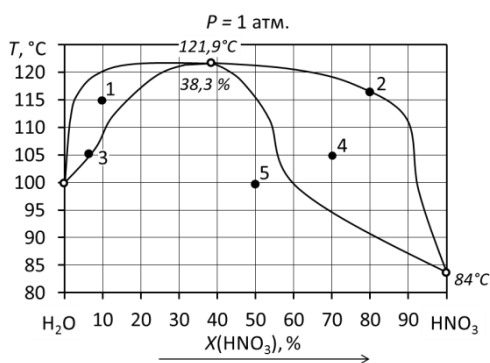


Рис. 9. Диаграмма состояния вода – азотная кислота.

423.

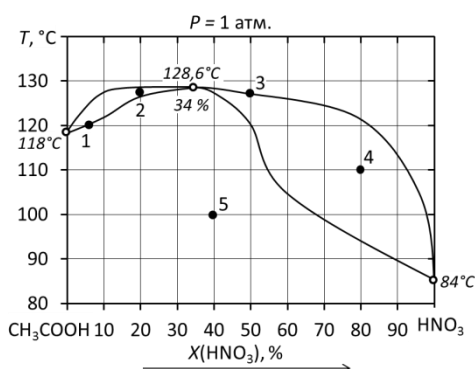


Рис. 10. Диаграмма состояния уксусная кислота – азотная кислота.

424.

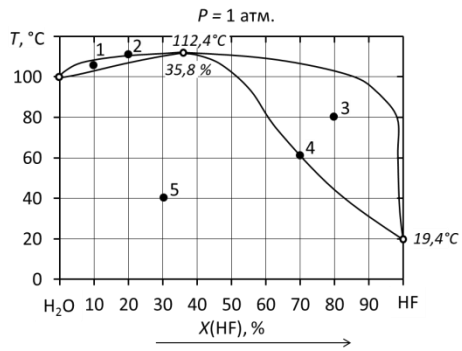


Рис. 11. Диаграмма состояния вода – фтороводород.

425.

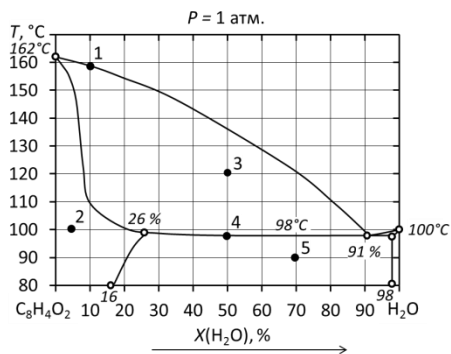


Рис. 12. Диаграмма состояния фурфурол-вода.

426.

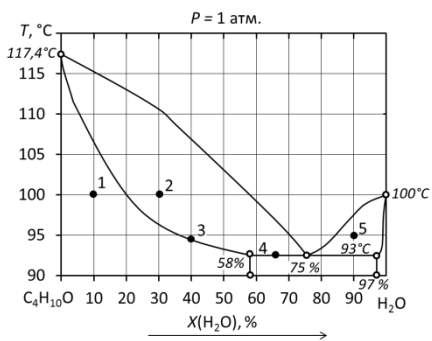


Рис. 13. Диаграмма состояния бутанол-1 – вода.

427.

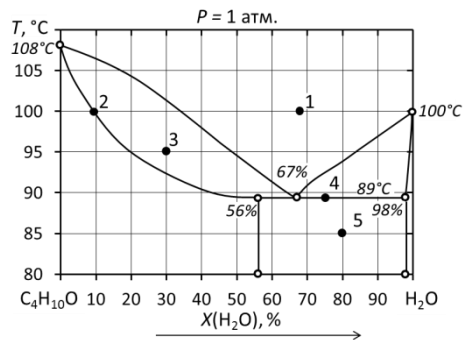


Рис. 14. Диаграмма состояния изобутиловый спирт – вода.

428.

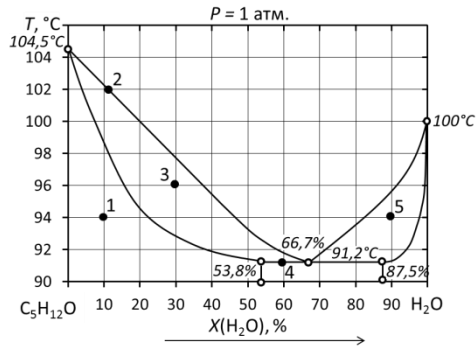


Рис. 15. Диаграмма состояния пентанол-вода

429.

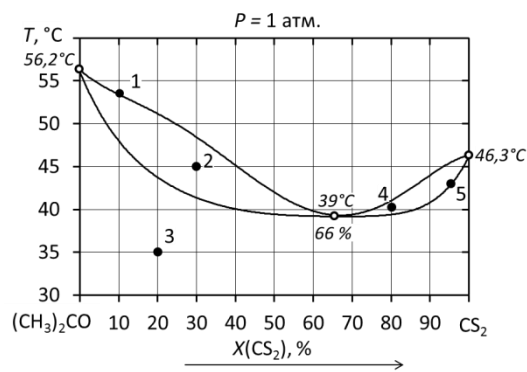


Рис. 16. Диаграмма состояния метил-ацетат – сероуглерод.

430.

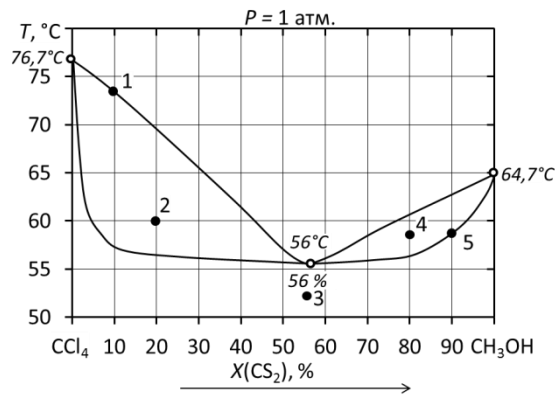


Рис. 17. Диаграмма состояния четырёххлористый углерод – метанол.

431.

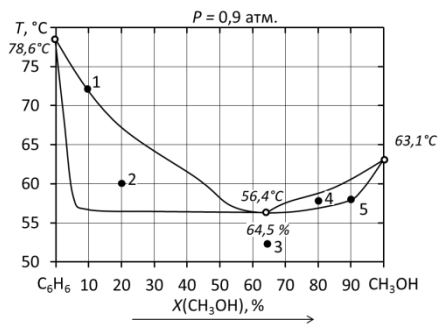


Рис. 18. Диаграмма состояния бензол – метанол, полученная при давлении 0,9 атм.

432.

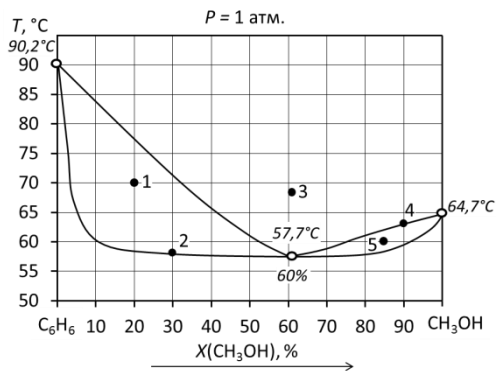


Рис. 19. Диаграмма состояния бензол – метанол.

433.

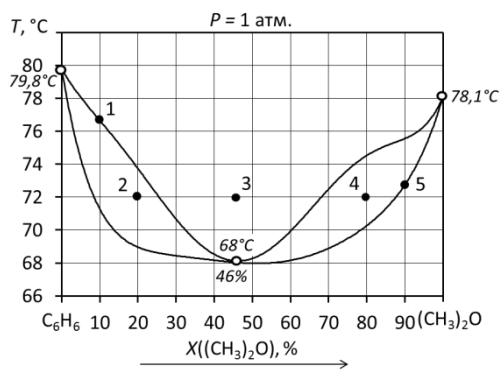


Рис. 20. Диаграмма состояния бензол – диметилвый эфир

434.

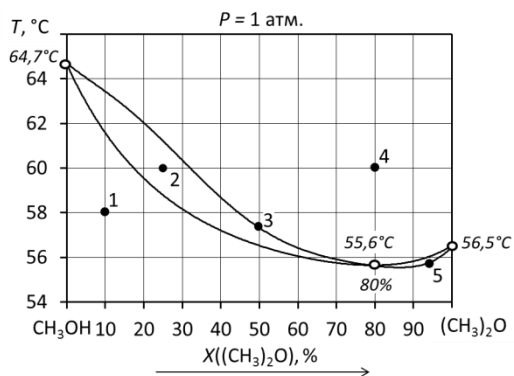


Рис. 21. Диаграмма состояния метанол – диметилвый эфир.

435.

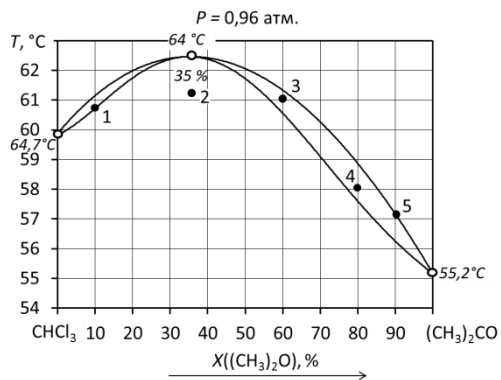


Рис. 22. Диаграмма состояния хлороформ – метилацетат.

436.

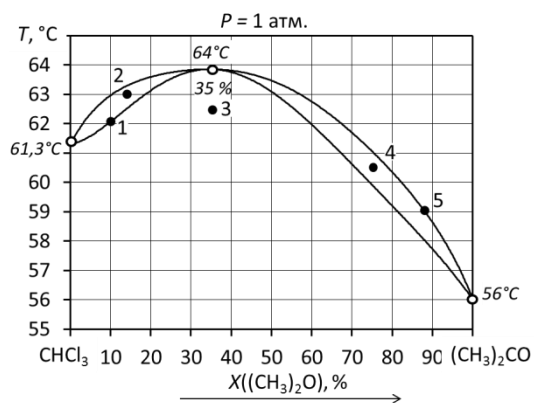


Рис. 23. Диаграмма состояния хлороформ – метилацетат.

437.

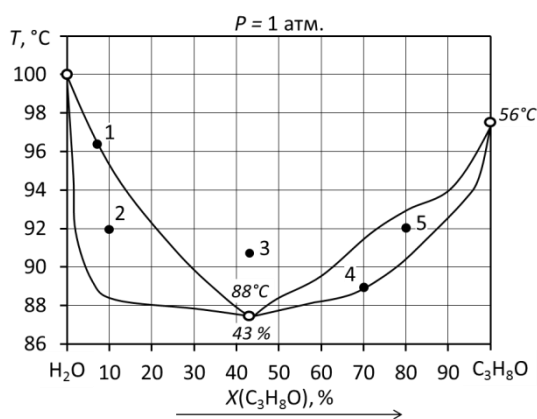


Рис. 24. Диаграмма состояния вода – пропанол-1.

438.

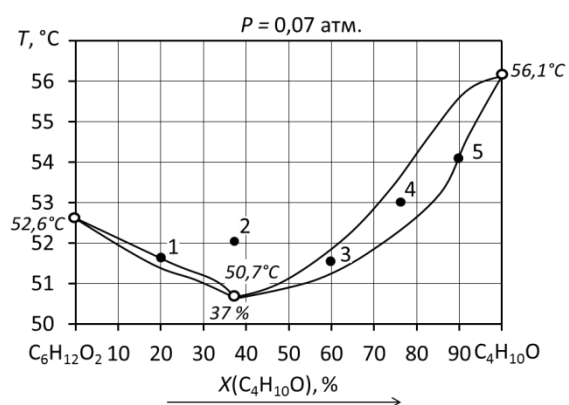


Рис. 25. Диаграмма состояния бутилацетат – диэтиловый эфир.

439.

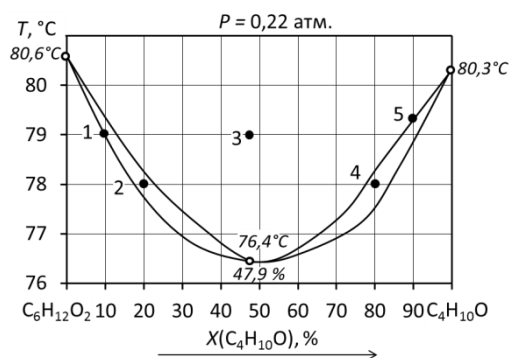


Рис. 26. Диаграмма состояния бутилацетат – диэтиловый эфир.

440.

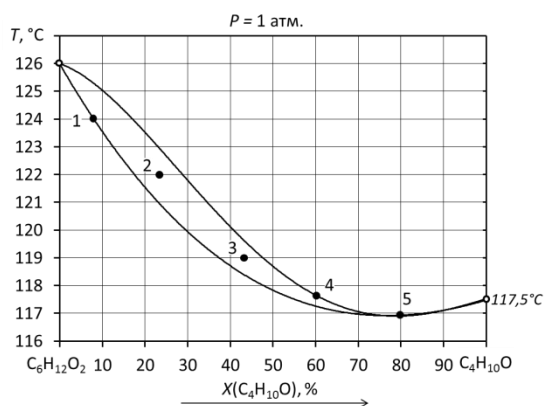


Рис. 27. Диаграмма состояния бутилацетат – диэтиловый эфир.

441.

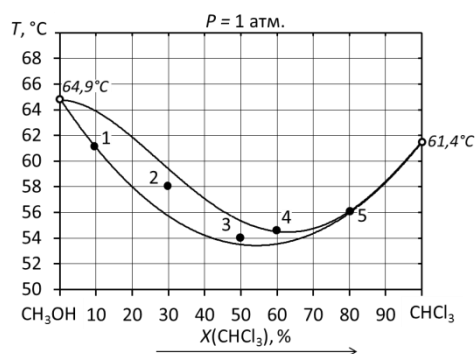


Рис. 28. Диаграмма состояния метанол – хлороформ.

442.

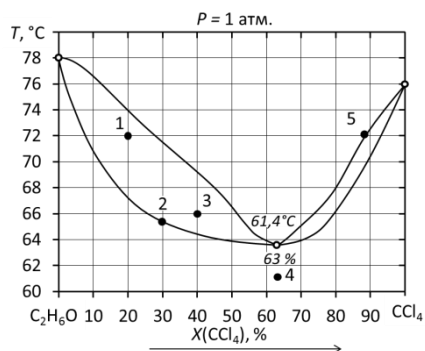


Рис. 29. Диаграмма состояния этанол – четыреххлористый углерод.

443.

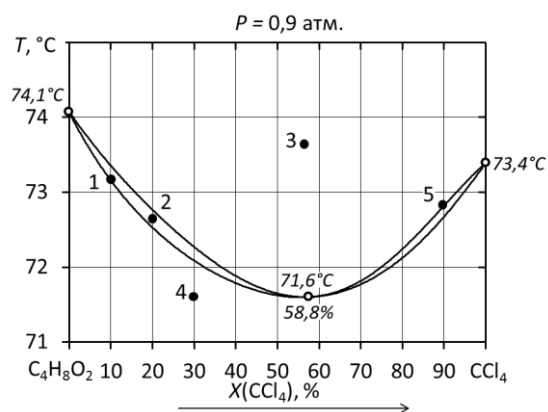


Рис. 30. Диаграмма состояния этилацетат – четыреххлористый углерод.

444.

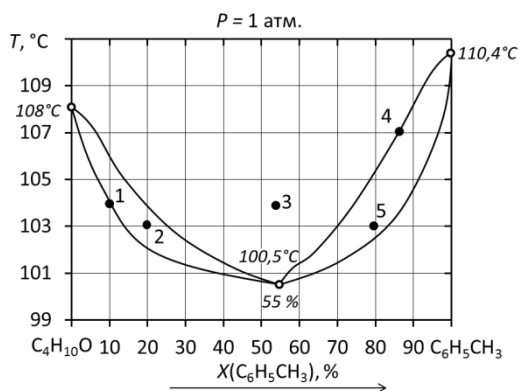


Рис. 31. Диаграмма состояния изобутиловый спирт – толуол.

445.

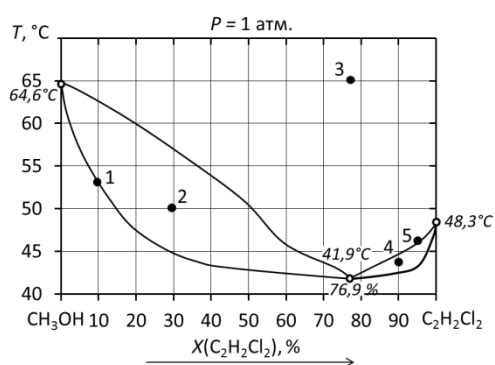


Рис. 32. Диаграмма состояния метанол – транс-дихлорэтан.

446.

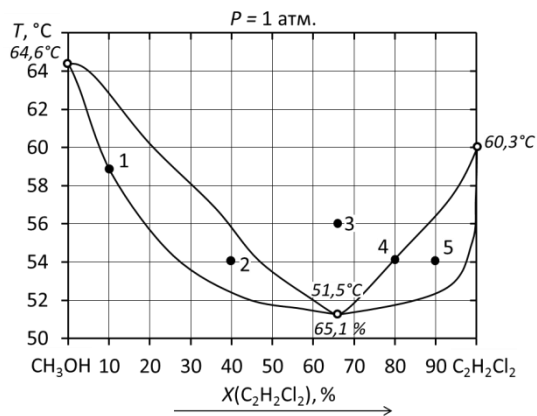


Рис. 33. Диаграмма состояния метанол – цис-дихлорэтан.

447.



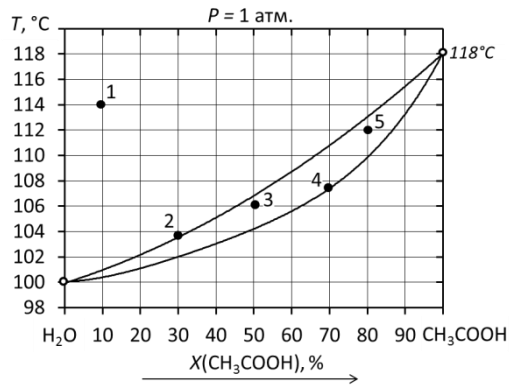


Рис. 34. Диаграмма состояния вода – уксусная кислота.

448.

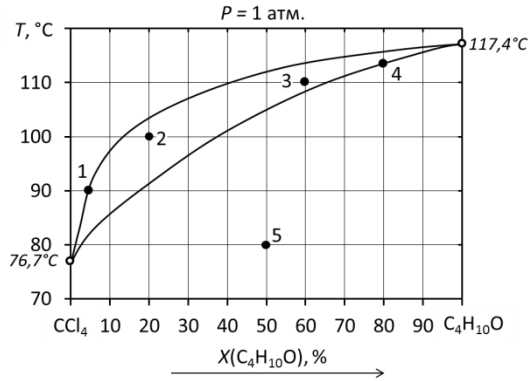


Рис. 35. Диаграмма состояния бутанол-1 – четыреххлористый углерод.

449.

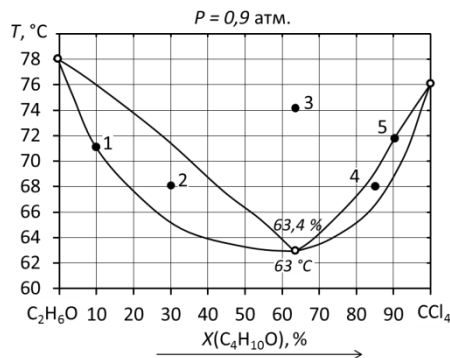


Рис. 36. Диаграмма состояния этанол – четыреххлористый углерод.

450.

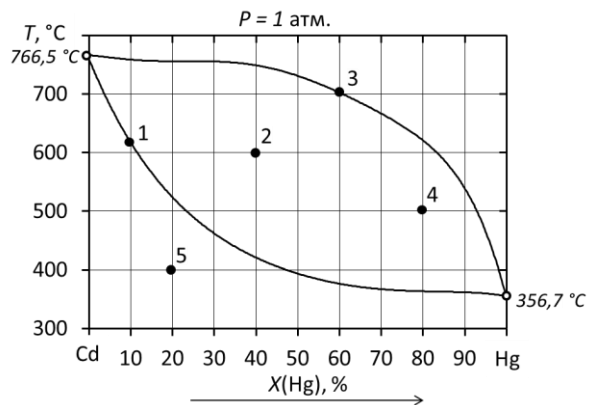


Рис. 37. Диаграмма состояния кадмий – ртуть.

7.3.2. РАСШИФРОВАТЬ ДИАГРАММУ СОСТОЯНИЯ «ЖИДКОСТЬ-ЖИДКОСТЬ», ПО ПРИМЕРУ 20.

451. Определить изменение состава и количества фаз в системе (точка 1, рис. 39) при охлаждении от 160 до 40 °С с интервалом 40 °С.

452. Определить изменение состава и количества фаз в системе (точка 2, рис. 39) при охлаждении от 160 до 40 °С с интервалом 40 °С.

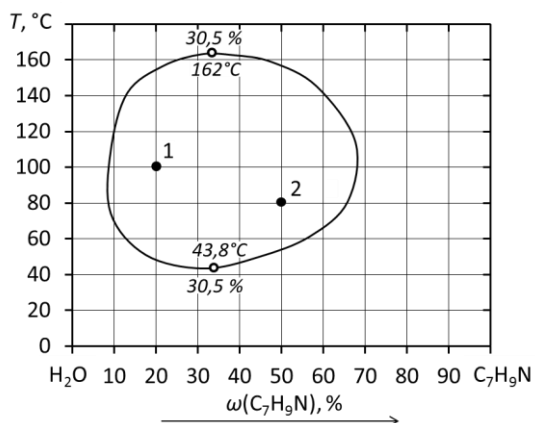


Рис. 39. Диаграмма состояния вода – 2,6-диметилпиридин.

453. Определить изменение состава и количества фаз в системе (точка 1, рис. 40) при охлаждении от 120 до 0 °С с интервалом 40 °С.

454. Определить изменение состава и количества фаз в системе (точка 2, рис. 40) при охлаждении от 120 до 0 °С с интервалом 40 °С.

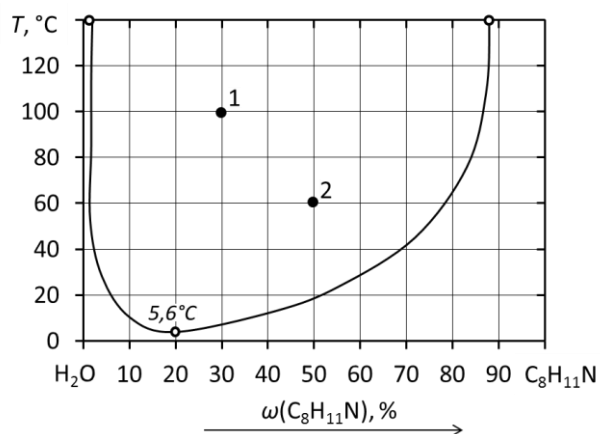


Рис. 40. Диаграмма состояния вода – 2,4,6-триметилпиридин.

455. Определить изменение состава и количества фаз в системе (точка 1, рис. 41) при охлаждении от 120 до 0 °С с интервалом 40 °С.

456. Определить изменение состава и количества фаз в системе (точка 2, рис. 41) при охлаждении от 120 до 0 °С с интервалом 40 °С.

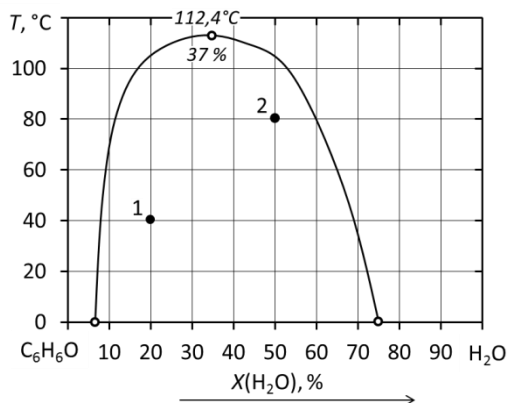


Рис. 41. Диаграмма состояния фенол – вода.

457. Определить изменение состава и количества фаз в системе (точка 1, рис. 42) при охлаждении от 140 до 40 °С с интервалом 20 °С.

458. Определить изменение состава и количества фаз в системе (точка 2, рис. 42) при охлаждении от 140 до 40 °С с интервалом 20 °С.

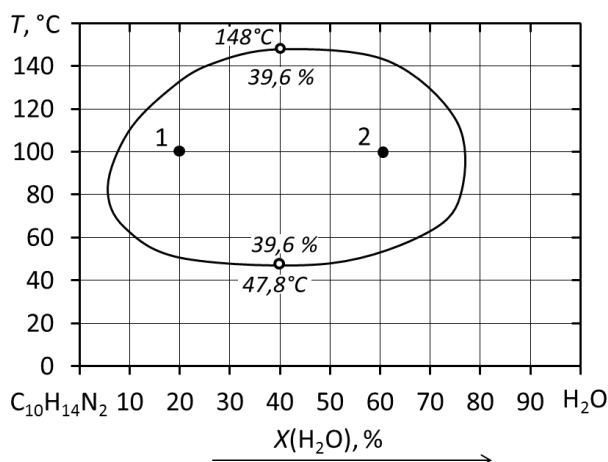


Рис. 42. Диаграмма состояния никотин – вода.

459. Определить изменение состава и количества фаз в системе (точка 1, рис. 43) при охлаждении от 160 до 40 °С с интервалом 40 °С.

460. Определить изменение состава и количества фаз в системе (точка 2, рис. 43) при охлаждении от 160 до 40 °С с интервалом 40 °С.

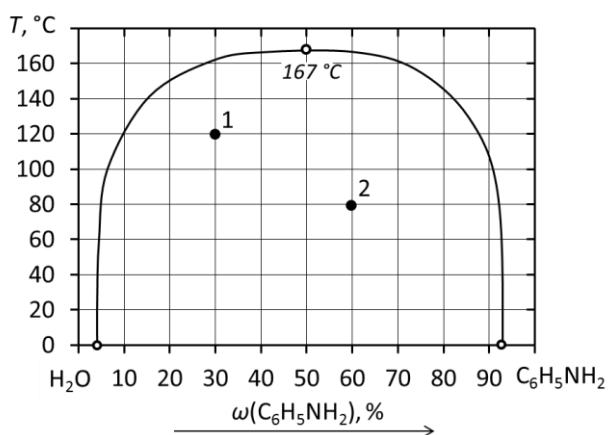


Рис. 43. Диаграмма состояния вода – анилин.

461. Определить изменение состава и количества фаз в системе (точка 1, рис. 44) при охлаждении от 600 до 400 °С с интервалом 50 °С.

462. Определить изменение состава и количества фаз в системе (точка 2, рис. 44) при охлаждении от 600 до 400 °С с интервалом 50 °С.

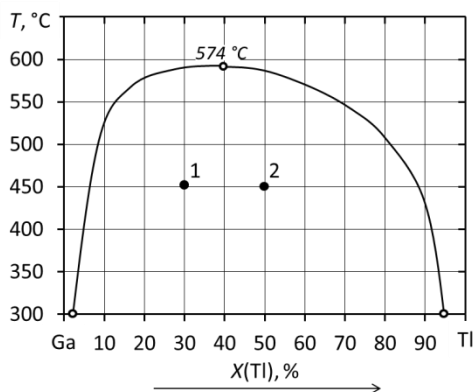


Рис. 44. Диаграмма состояния галлий – таллий.

463. Определить изменение состава и количества фаз в системе (точка 1, рис. 45) при охлаждении от 2800 до 2300 °С с интервалом 100 °С.

464. Определить изменение состава и количества фаз в системе (точка 2, рис. 45) при охлаждении от 2800 до 2300 °С с интервалом 100 °С.

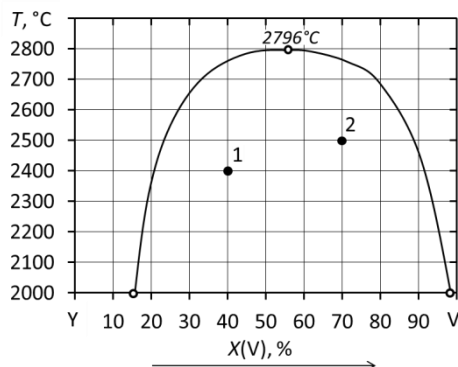


Рис. 45. Диаграмма состояния иттрий – ванадий.

465. Определить изменение состава и количества фаз в системе (точка 1, рис. 46) при охлаждении от 2300 до 1700 °С с интервалом 100 °С.

466. Определить изменение состава и количества фаз в системе (точка 2, рис. 46) при охлаждении от 2300 до 1700 °С с интервалом 100 °С.

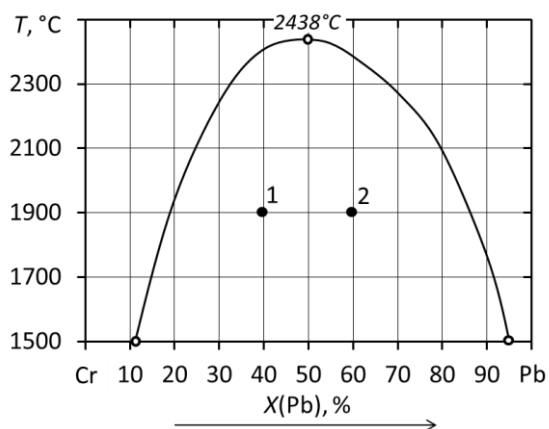


Рис. 46. Диаграмма состояния хром – свинец.

467. Определить изменение состава и количества фаз в системе (точка 1, рис. 47) при охлаждении от 600 до 400 °С с интервалом 100 °С.

468. Определить изменение состава и количества фаз в системе (точка 2, рис. 47) при охлаждении от 600 до 400 °С с интервалом 100 °С.

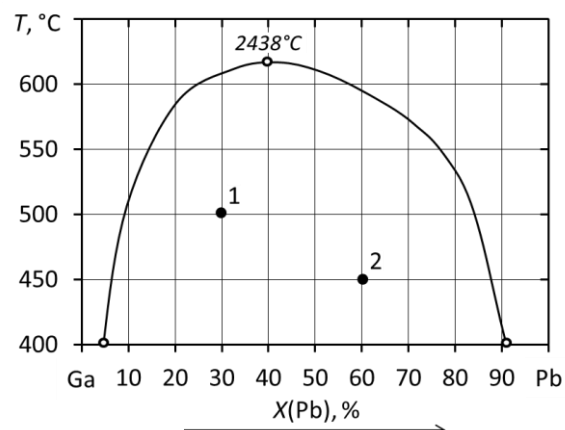


Рис. 47. Диаграмма состояния галлий – свинец.

469. Определить изменение состава и количества фаз в системе (точка 1, рис. 48) при охлаждении от 1050 до 850 °С с интервалом 50 °С.

470. Определить изменение состава и количества фаз в системе (точка 2, рис. 48) при охлаждении от 1050 до 850 °С с интервалом 50 °С.

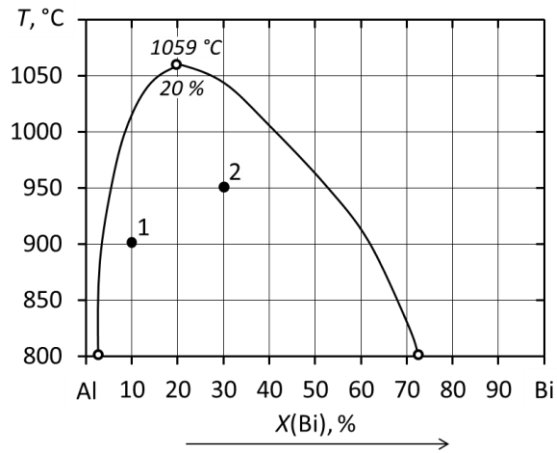


Рис. 48. Диаграмма состояния алюминий – висмут.

471. Определить изменение состава и количества фаз в системе (точка 1, рис. 49) при охлаждении от 1000 до 850 °С с интервалом 50 °С.

472. Определить изменение состава и количества фаз в системе (точка 2, рис. 49) при охлаждении от 1000 до 850 °С с интервалом 50 °С.

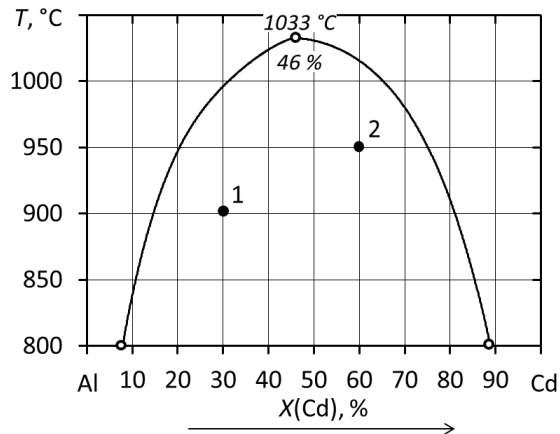


Рис. 49. Диаграмма состояния алюминий – кадмий.

473. Определить изменение состава и количества фаз в системе (точка 1, рис. 50) при охлаждении от 850 до 700 °С с интервалом 50 °С.

474. Определить изменение состава и количества фаз в системе (точка 2, рис. 50) при охлаждении от 850 до 700 °С с интервалом 50 °С.

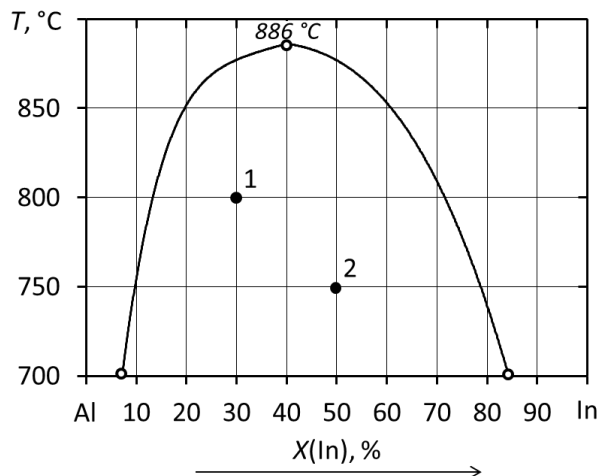


Рис. 50. Диаграмма состояния алюминий – индий.

475. Определить изменение состава и количества фаз в системе (точка 1, рис. 51) при охлаждении от 2500 до 2100 °С с интервалом 100 °С.

476. Определить изменение состава и количества фаз в системе (точка 2, рис. 51) при охлаждении от 2500 до 2100 °С с интервалом 100 °С.

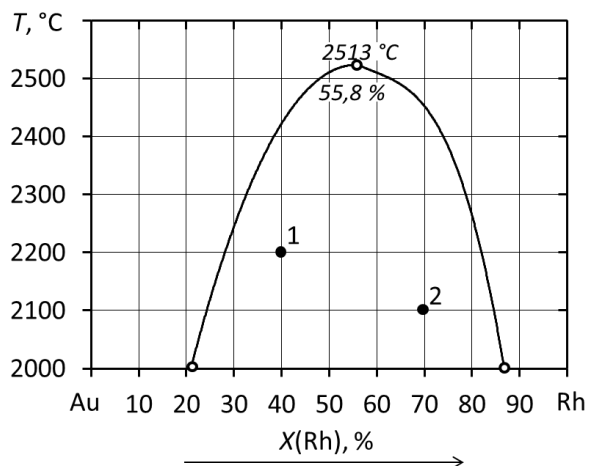


Рис. 51. Диаграмма состояния золото – родий.

477. Определить изменение состава и количества фаз в системе (точка 1, рис. 52) при охлаждении от 2500 до 2100 °С с интервалом 100 °С.

478. Определить изменение состава и количества фаз в системе (точка 2, рис. 52) при охлаждении от 2500 до 2100 °С с интервалом 100 °С.

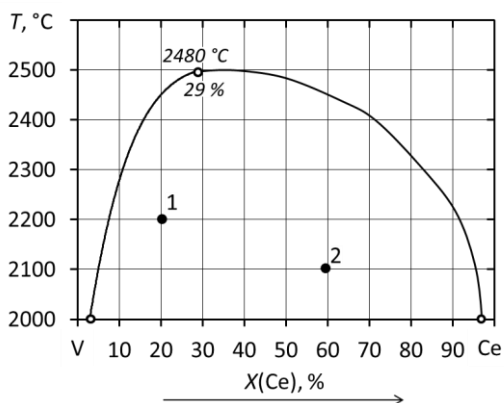


Рис. 52. Диаграмма состояния ванадий – церий.

479. Определить изменение состава и количества фаз в системе (точка 1, рис. 53) при охлаждении от 1180 до 1100 °С с интервалом 20 °С.

480. Определить изменение состава и количества фаз в системе (точка 2, рис. 53) при охлаждении от 1180 до 1100 °С с интервалом 20 °С.

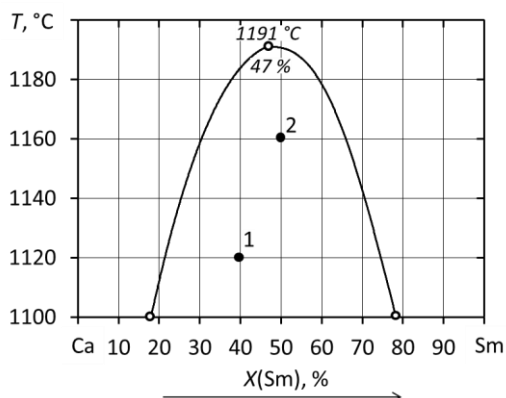


Рис. 53. Диаграмма состояния вода – 2,6-диметилпиридин.

## 8. ТРЕХКОМПОНЕНТНЫЕ ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ ЖИДКОСТЬ-ТВЕРДОЕ

### 8.1. КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

#### 8.1.1. 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 «А», следовательно, она определяет концентрацию компонента А – точка пересечения со стороной  $AC$  или  $AB$ . Линия ( $kl$ ) проходит через стороны треугольника, идущие от вершины «С», следовательно, она определяет концентрацию компонента С – 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 В – она будет определять концентрацию компонента В в точке пересечения со стороной  $BA$  или  $BC$ .

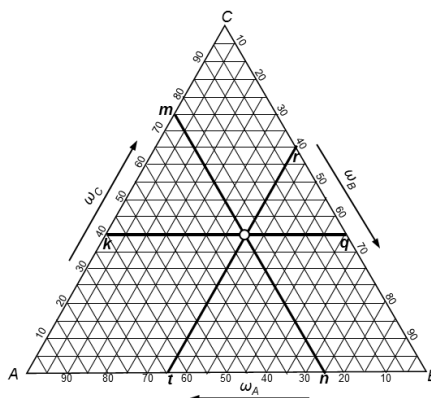


Рис. 54. Определение состава системы по треугольнику Розебома.

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. 55).

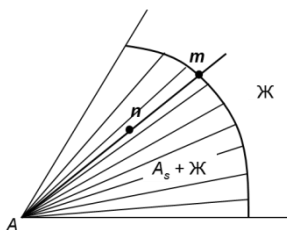


Рис. 55. Применение правила рычага.

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  $[mn]$ :

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

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

### 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. Показать направления падения температуры по сторонам треугольника и граничным линиям.
9. Показать пути кристаллизации для заданных фигуративных точек диаграммы.

### 8.1.3. НЕКОТОРЫЕ ТИПОВЫЕ ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ

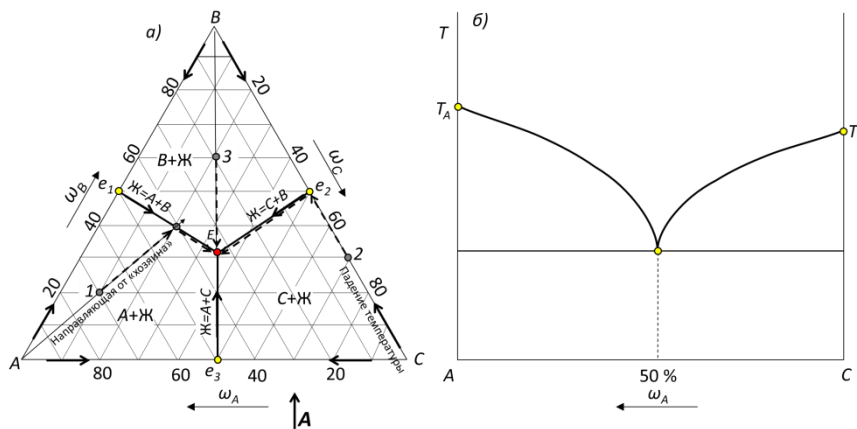


Рис. 56. Диаграмма состояния трехкомпонентной конденсированной системы с одной тройной точкой эвтектики (а) и развертка к ней (б).

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:

$$\begin{aligned} e_1: & \text{Ж} = A + B ; \\ e_2: & \text{Ж} = B + C ; \\ e_3: & \text{Ж} = A + C . \end{aligned}$$

В центре концентрационного треугольника показана точка тройной эвтектики  $E$ , в которой происходит завершение процесса кристаллизации по уравнению:  $\text{Ж} = A + B + C$ . 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.



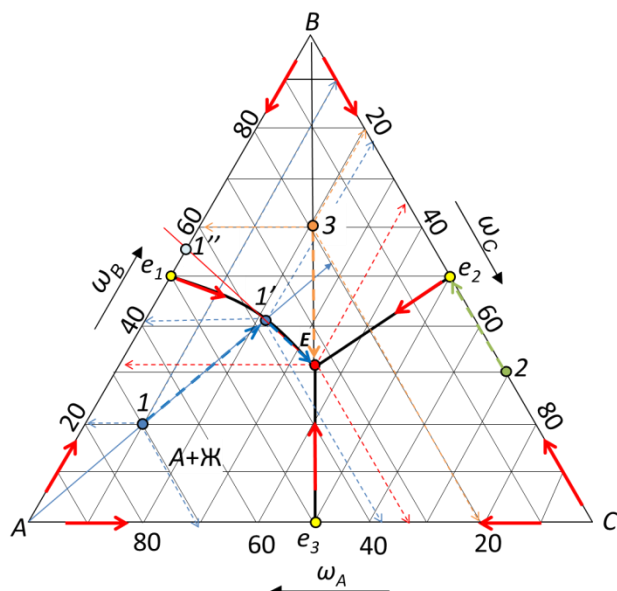


Рис. 57. Иллюстрация к характеристике отдельных точек диаграммы

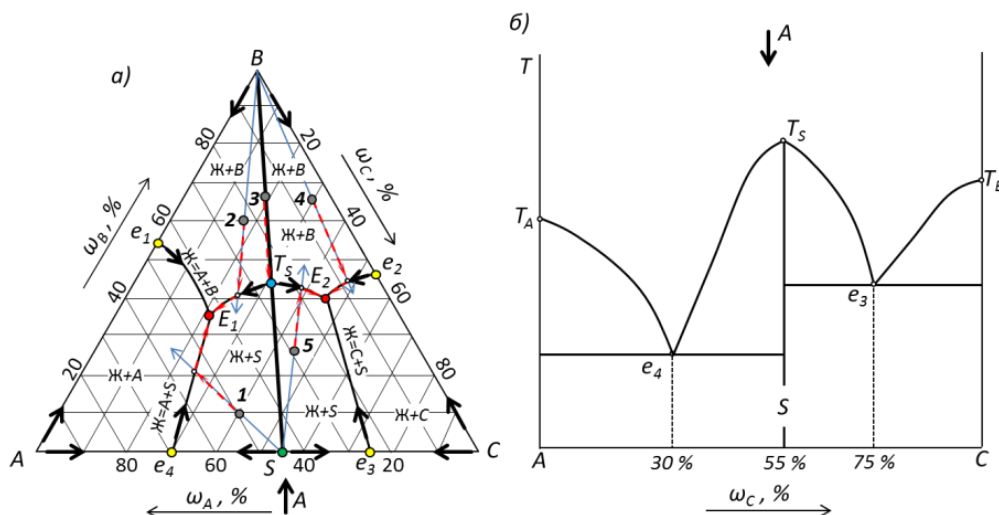


Рис. 58. Диаграмма состояния трехкомпонентной конденсированной системы с одним двойным химическим соединением, плавящимся без разложения (а) и развёртка по линии AC (б).

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.

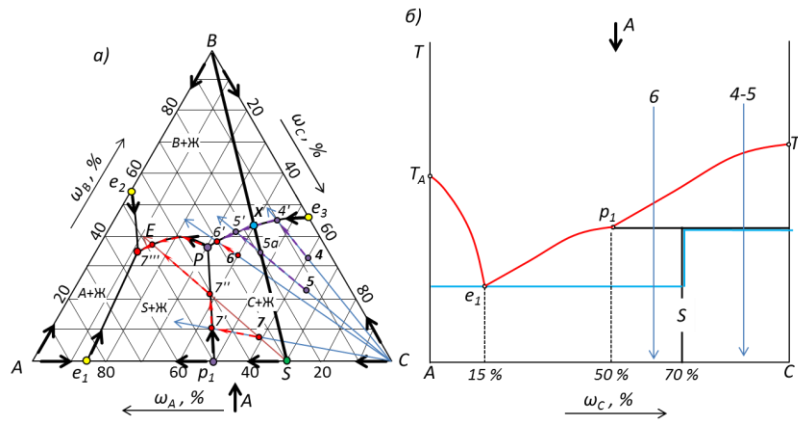


Рис. 59. Диаграмма состояния трехкомпонентной конденсированной системы с одним двойным химическим соединением, плавящимся с разложением

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  $S$ .

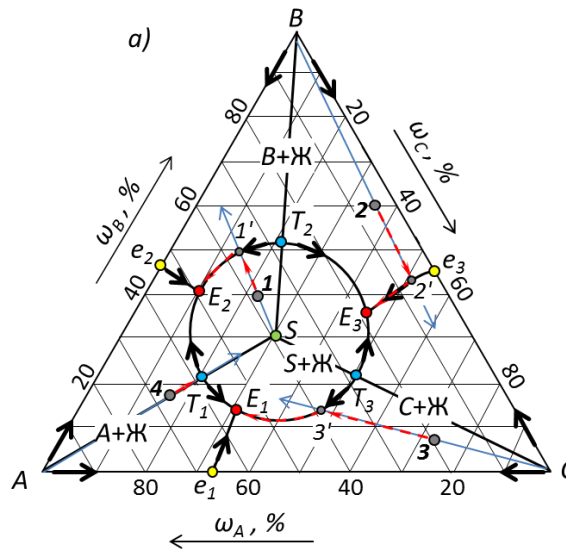


Рис. 60. Трехкомпонентная система с одним тройным соединением, плавящимся без разложения.

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.

## 8.2. ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

**Пример 21.** Прочсть диаграмму состояния системы.

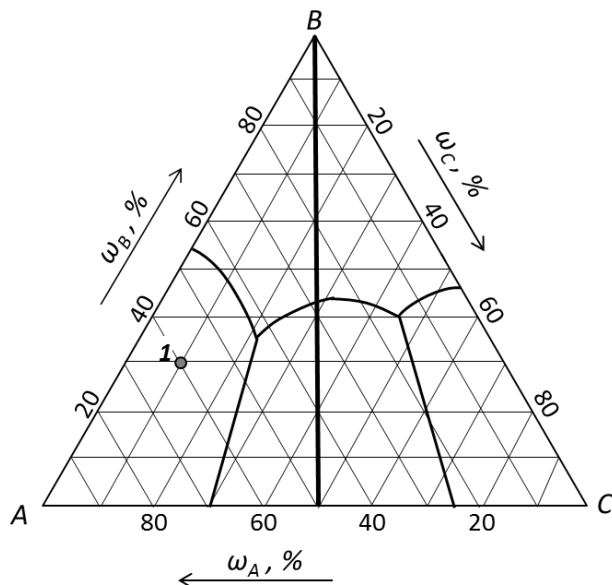


Рис. 61. Трехкомпонентная диаграмма состояния

**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.

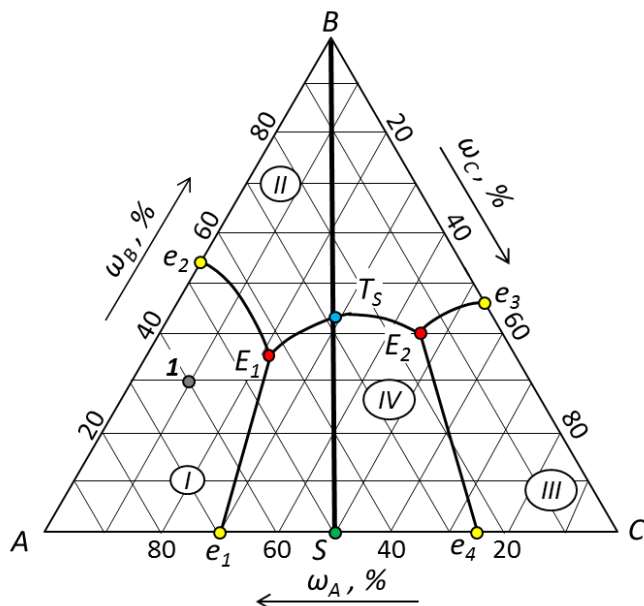


Рис. 62. Диаграмма состояния с обозначенными полями и значимыми точками.

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 и 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  $T_S$ . 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  $T_S$  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  $E_2$ :  $Ж = B + C + S$ .

7. Направления падения температуры по сторонам и граничным линиям показаны на рис. 63.

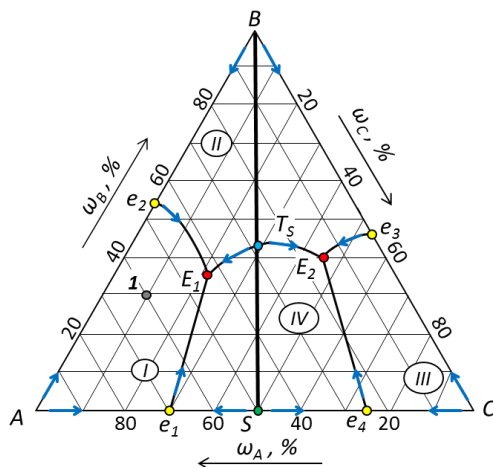


Рис. 63. Направления падения температуры.

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

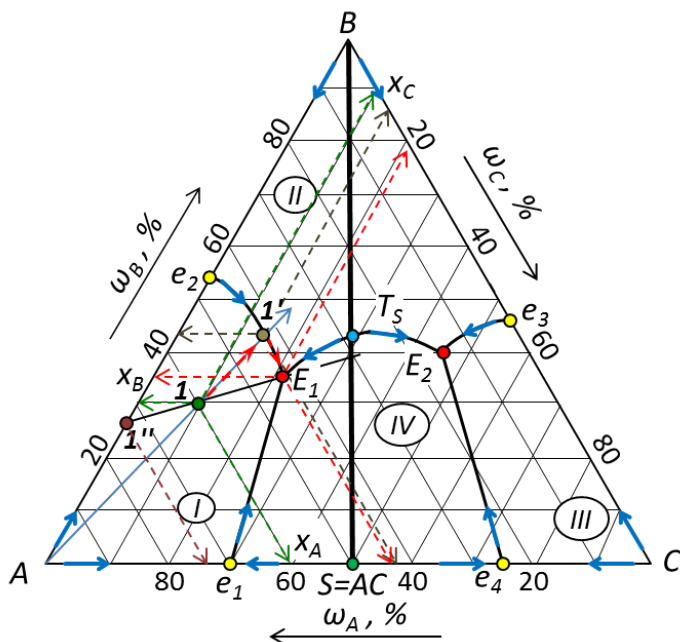


Рис. 64. Пути кристаллизации фигуративной точки, пояснения к заполнению таблицы и кривая охлаждения.

### 8.3. ЗАДАЧИ ДЛЯ РЕШЕНИЯ

481. Расшифровать диаграмму состояния, как показано в примере 21, рассмотреть путь кристаллизации точки 1.

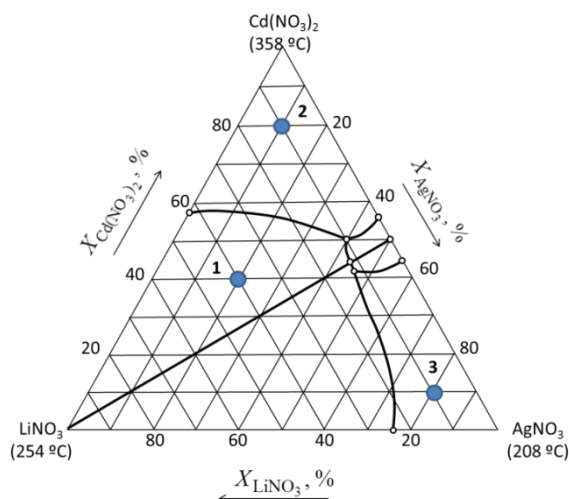


Рис. 65. Диаграмма состояния системы нитрат лития – нитрат кадмия – нитрат серебра

482. Расшифровать диаграмму состояния, как показано в примере 21, рассмотреть путь кристаллизации точки 1.

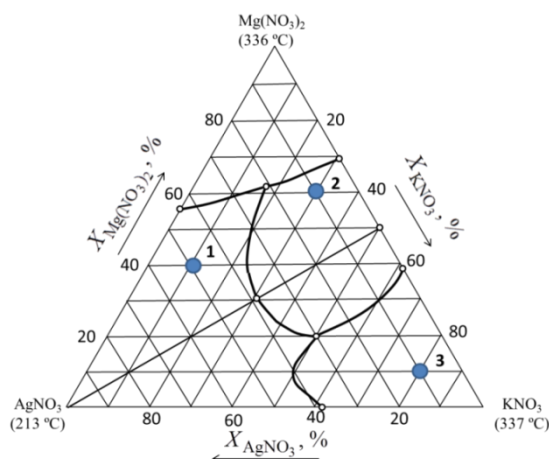


Рис. 66. Диаграмма состояния системы нитрат серебра – нитрат магния – нитрат калия

483. Расшифровать диаграмму состояния, как показано в примере 21, рассмотреть путь кристаллизации точки 2.

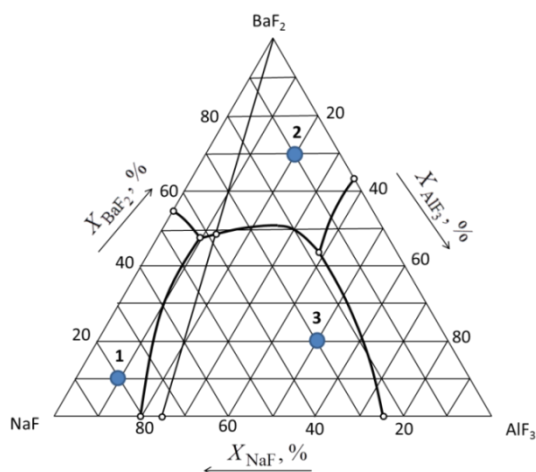


Рис. 67. Диаграмма состояния системы фторид натрия – фторид бария – фторид алюминия

484. Расшифровать диаграмму состояния, как показано в примере 21, рассмотреть путь кристаллизации точки 3.

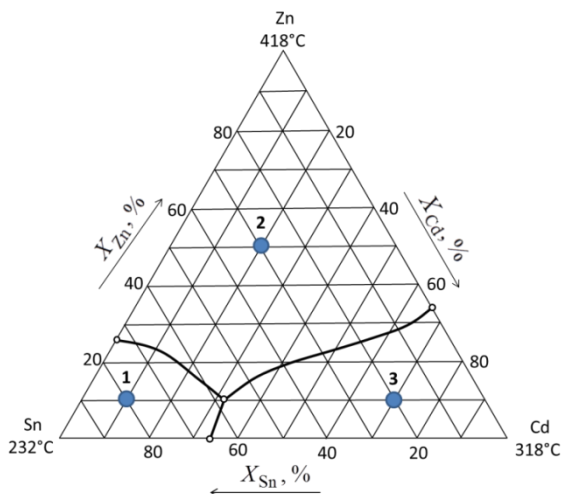


Рис. 68. Диаграмма состояния системы олово – цинк – кадмий

485. Расшифровать диаграмму состояния, как показано в примере 21, рассмотреть путь кристаллизации точки 1.

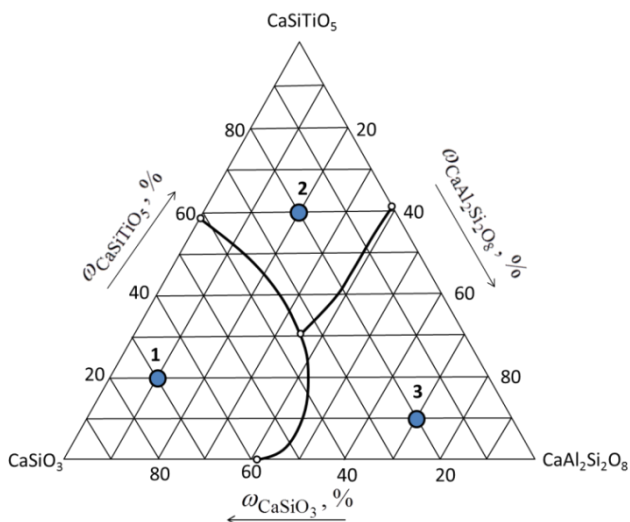


Рис. 69. Диаграмма состояния системы силикат – титаносиликат – алюмосиликат кальция

486. Расшифровать диаграмму состояния, как показано в примере 21, рассмотреть путь кристаллизации точки 1.

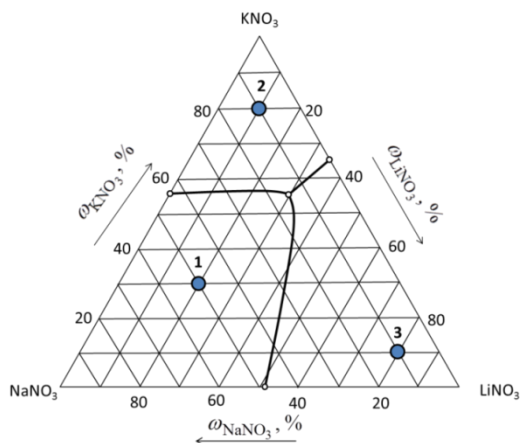


Рис. 70. Диаграмма состояния системы нитрат натрия – нитрат калия – нитрат лития

487. Расшифровать диаграмму состояния, как показано в примере 21, рассмотреть путь кристаллизации точки 3.

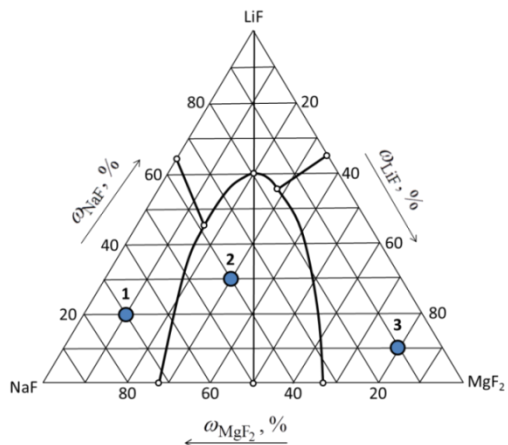


Рис. 71. Диаграмма состояния системы фторид натрия – фторид лития – фторид магния

488. Расшифровать диаграмму состояния, как показано в примере 21, рассмотреть путь кристаллизации точки 2.

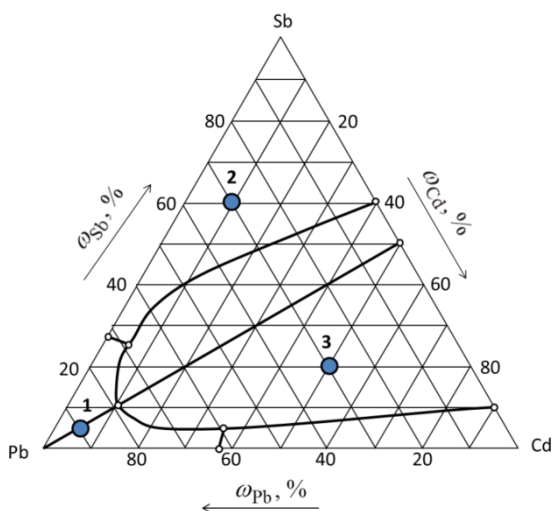


Рис. 72. Диаграмма состояния системы свинец – сурьма – кадмий

489. Расшифровать диаграмму состояния, как показано в примере 21, рассмотреть путь кристаллизации точки 3.

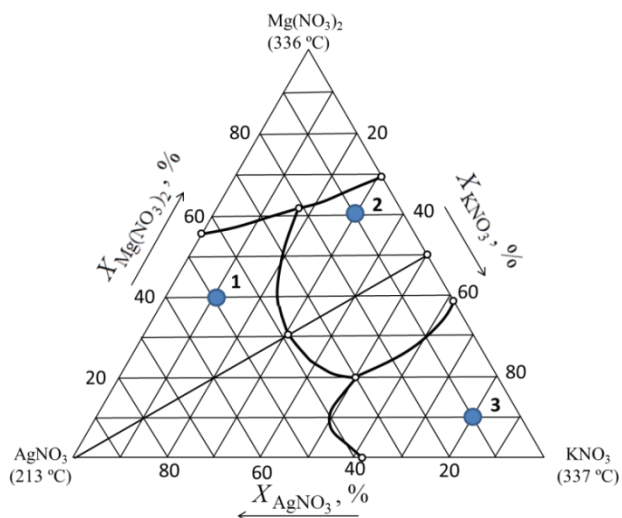


Рис. 73. Диаграмма состояния системы нитрат серебра – нитрат магния – нитрат калия

490. Расшифровать диаграмму состояния, как показано в примере 21, рассмотреть путь кристаллизации точки 1.

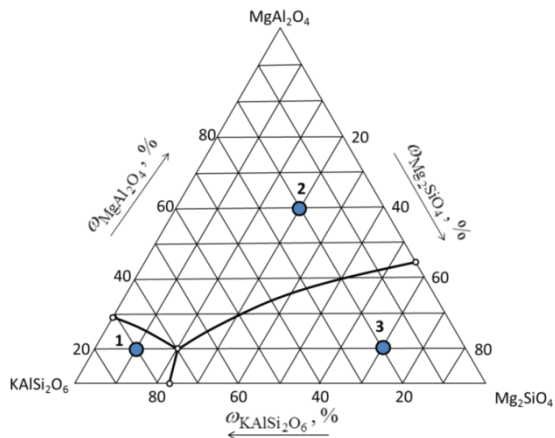


Рис. 75. Диаграмма состояния «алюмосиликат калия-алюминат магния-силикат магния»

491. Расшифровать диаграмму состояния, как показано в примере 21, рассмотреть путь кристаллизации точки 2.

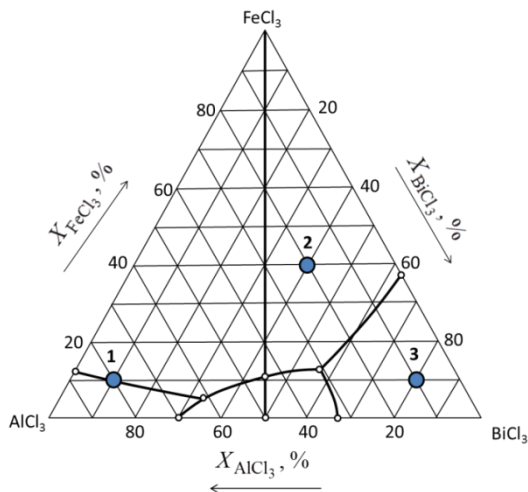


Рис. 76. Диаграмма состояния системы хлорид алюминия – хлорид железа – хлорид висмута

492. Расшифровать диаграмму состояния, как показано в примере 21, рассмотреть путь кристаллизации точки 3.

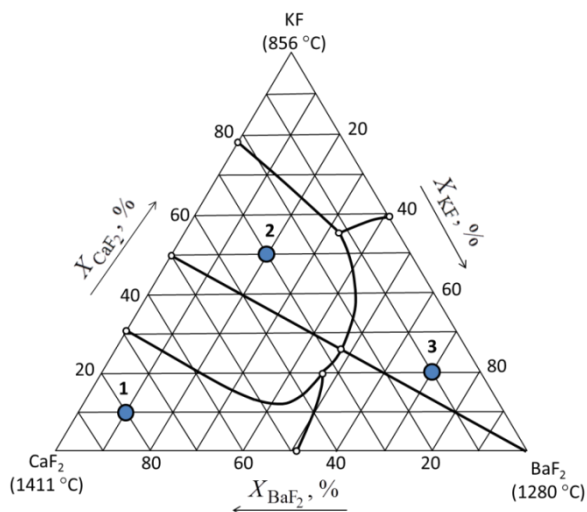


Рис. 77. Диаграмма состояния системы фторид кальция – фторид калия – фторид бария



493. Расшифровать диаграмму состояния, как показано в примере 21, рассмотреть путь кристаллизации точки 1.

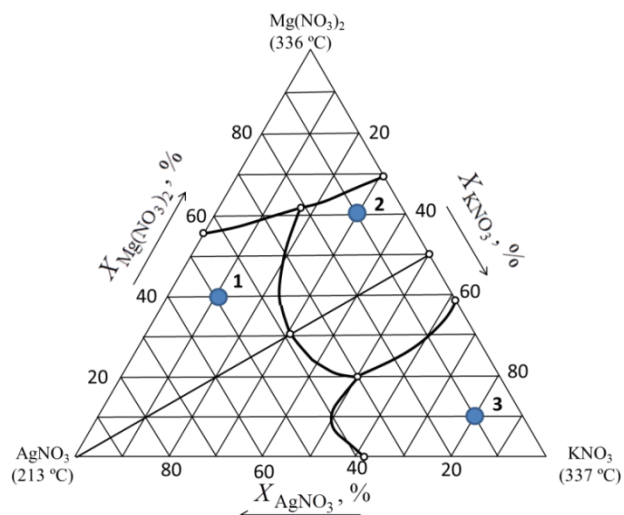


Рис. 78. Диаграмма состояния системы нитрат серебра – нитрат магния – нитрат калия

494. Расшифровать диаграмму состояния, как показано в примере 21, рассмотреть путь кристаллизации точки 1.

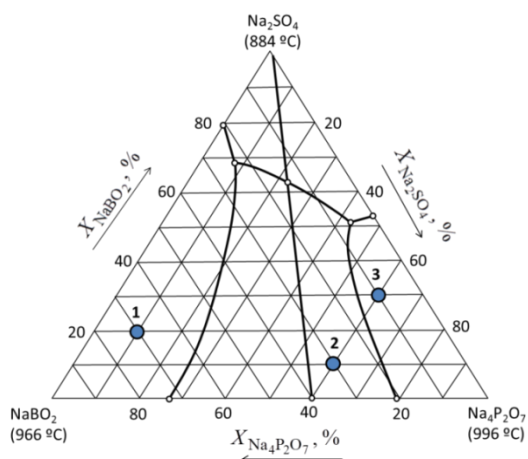


Рис. 79. Диаграмма состояния системы борат натрия – сульфат натрия – дифосфат натрия

495. Расшифровать диаграмму состояния, как показано в примере 21, рассмотреть путь кристаллизации точки 1.

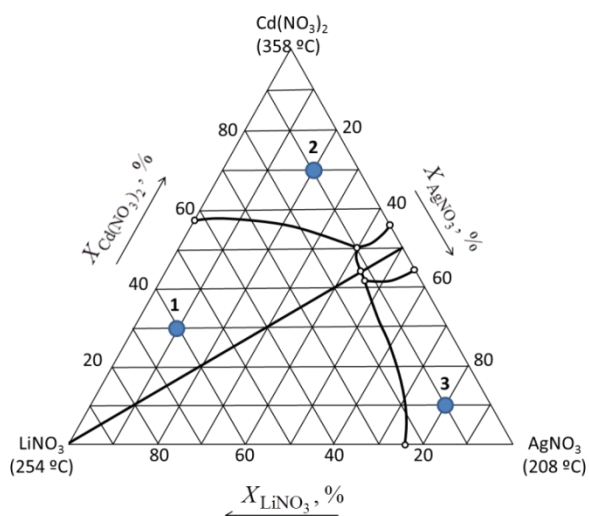


Рис. 80. Диаграмма состояния системы нитрат лития – нитрат кадмия – нитрат серебра

496. Расшифровать диаграмму состояния, как показано в примере 21, рассмотреть путь кристаллизации точки 1.

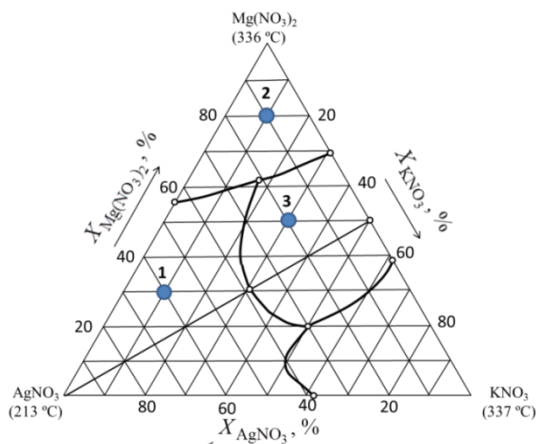


Рис. 81. Диаграмма состояния системы нитрат серебра – нитрат магния – нитрат калия

497. Расшифровать диаграмму состояния, как показано в примере 21, рассмотреть путь кристаллизации точки 1.

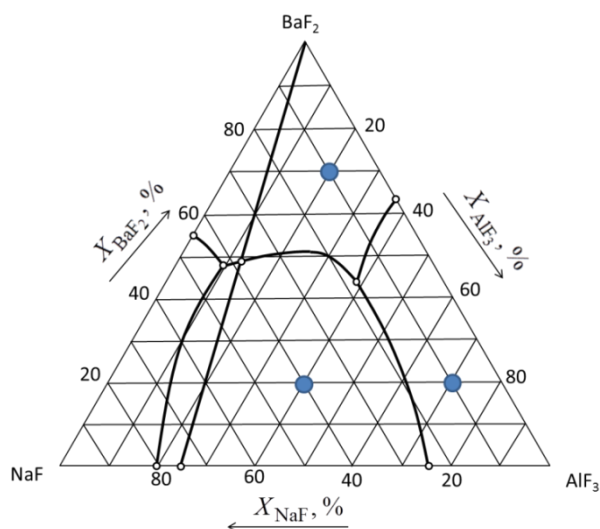


Рис. 82. Диаграмма состояния системы фторид натрия – фторид бария – фторид алюминия

498. Расшифровать диаграмму состояния, как показано в примере 21, рассмотреть путь кристаллизации точки 1.

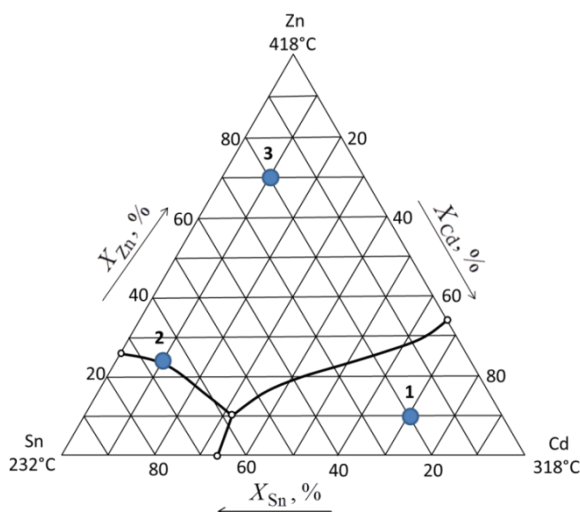


Рис. 83. Диаграмма состояния системы олово – цинк - кадмий

499. Расшифровать диаграмму состояния, как показано в примере 21, рассмотреть путь кристаллизации точки 3.

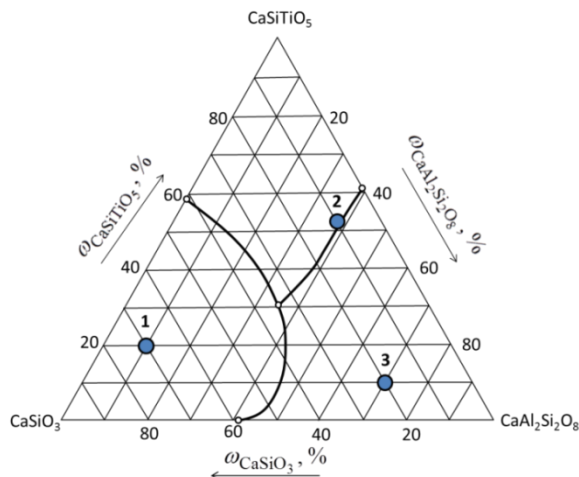


Рис. 84. Диаграмма состояния системы силикат – титаносиликат – алюмосиликат кальция

500. Расшифровать диаграмму состояния, как показано в примере 21, рассмотреть путь кристаллизации точки 2.

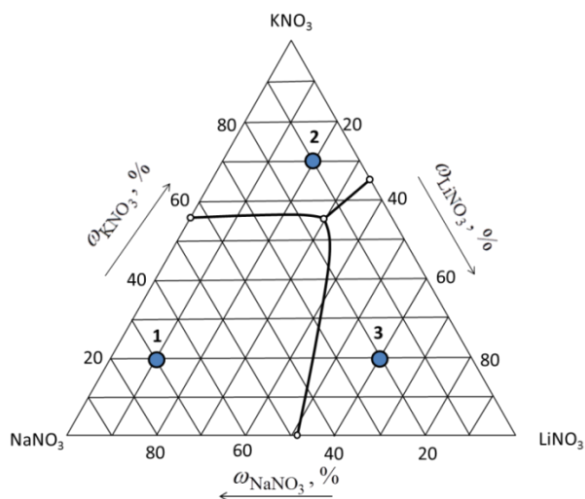


Рис. 85. Диаграмма состояния системы нитрат натрия – нитрат калия – нитрат лития

501. Расшифровать диаграмму состояния, как показано в примере 21, рассмотреть путь кристаллизации точки 1.

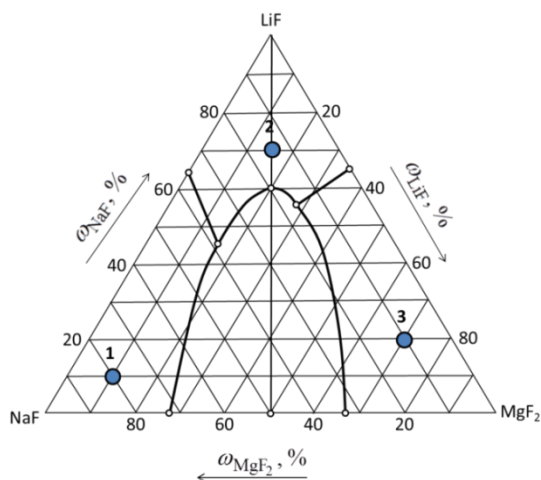


Рис. 86. Диаграмма состояния системы фторид натрия – фторид лития – фторид магния

502. Расшифровать диаграмму состояния, как показано в примере 21, рассмотреть путь кристаллизации точки 1.

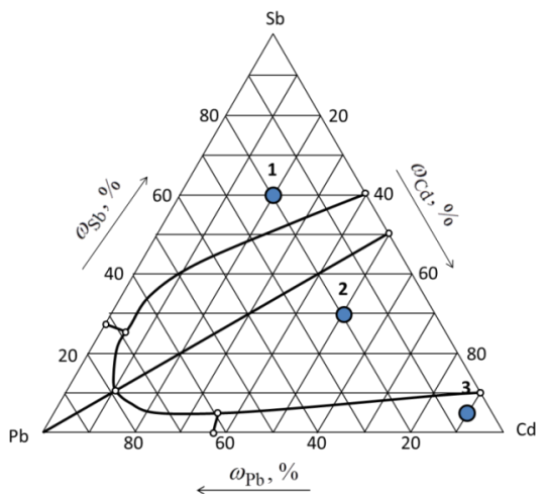


Рис. 87. Диаграмма состояния системы свинец – сурьма - кадмий

503. Расшифровать диаграмму состояния, как показано в примере 21, рассмотреть путь кристаллизации точки 2.

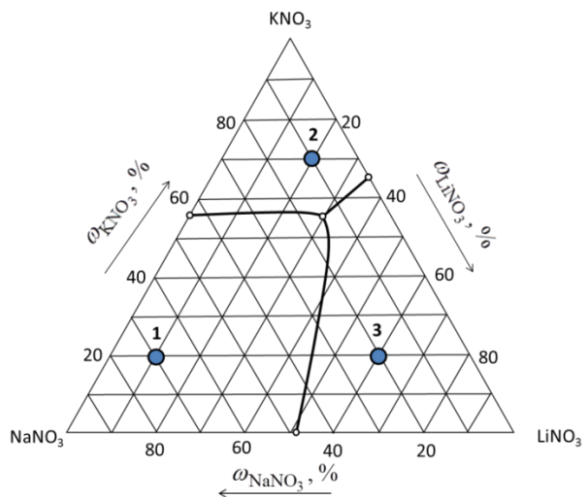


Рис. 88. Диаграмма состояния системы нитрат натрия – нитрат калия – нитрат лития

504. Расшифровать диаграмму состояния, как показано в примере 21, рассмотреть путь кристаллизации точки 1.

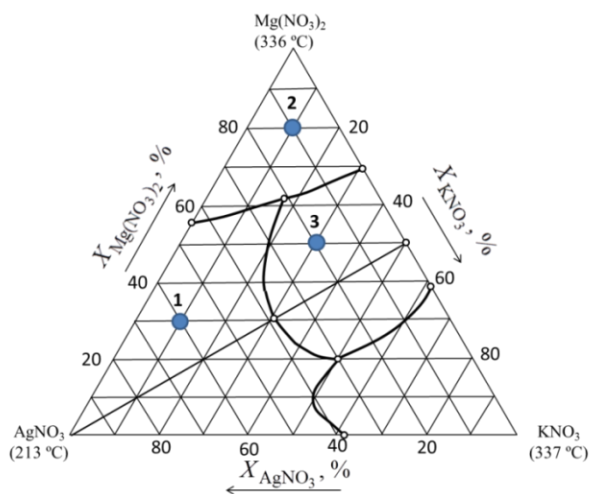


Рис. 89. Диаграмма состояния системы нитрат серебра – нитрат магния – нитрат калия

505. Расшифровать диаграмму состояния, как показано в примере 21, рассмотреть путь кристаллизации точки 1.

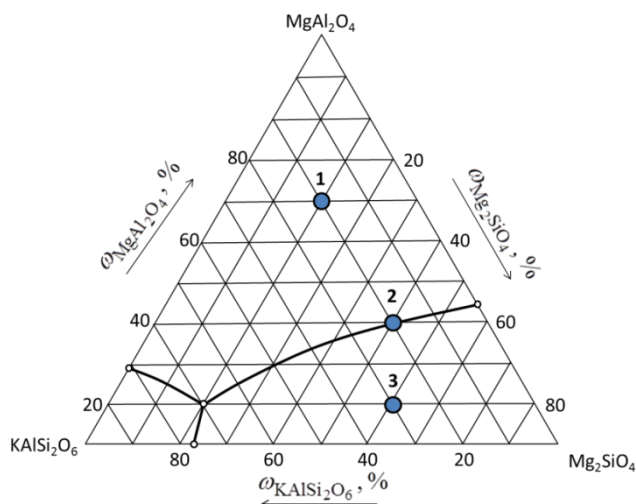


Рис. 90. Диаграмма состояния «алюмосиликат калия – алюминат магния – силикат магния»

506. Расшифровать диаграмму состояния, как показано в примере 21, рассмотреть путь кристаллизации точки 1.

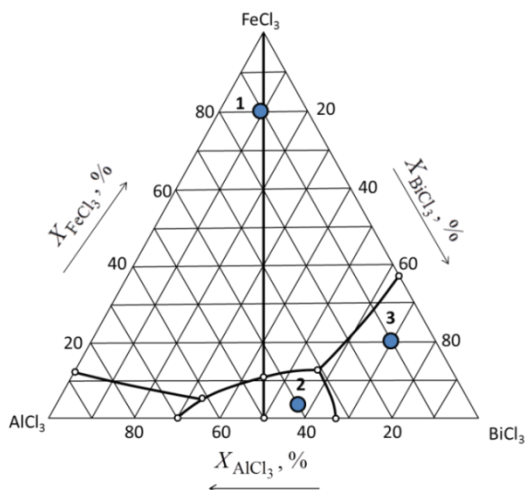
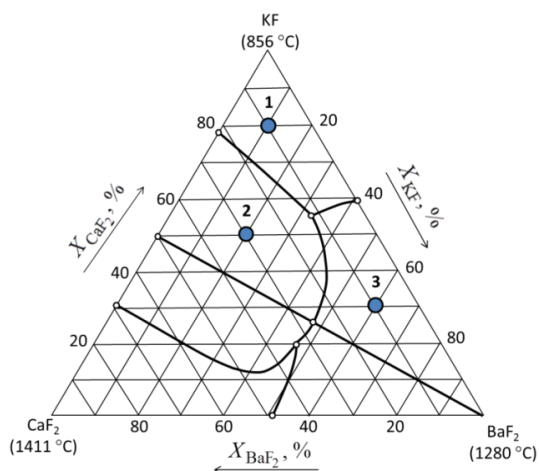


Рис. 91. Диаграмма состояния системы хлорид алюминия – хлорид железа – хлорид висмута

507. Расшифровать диаграмму состояния, как показано в примере 21, рассмотреть путь кристаллизации точки 1.



28

Рис. 92. Диаграмма состояния системы фторид кальция – фторид калия – фторид бария

508. Расшифровать диаграмму состояния, как показано в примере 21, рассмотреть путь кристаллизации точки 3.

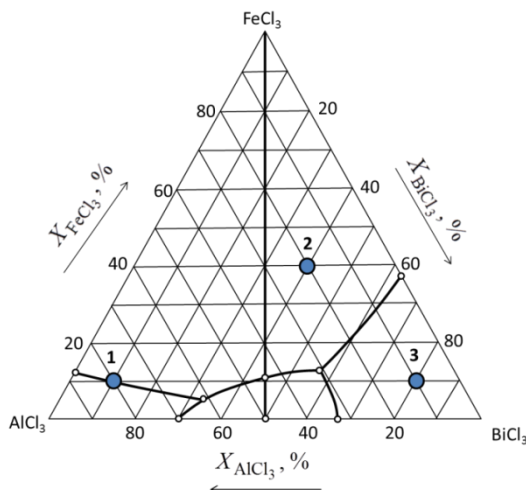


Рис. 93. Диаграмма состояния системы хлорид алюминия – хлорид железа – хлорид висмута

509. Расшифровать диаграмму состояния, как показано в примере 21, рассмотреть путь кристаллизации точки 1.

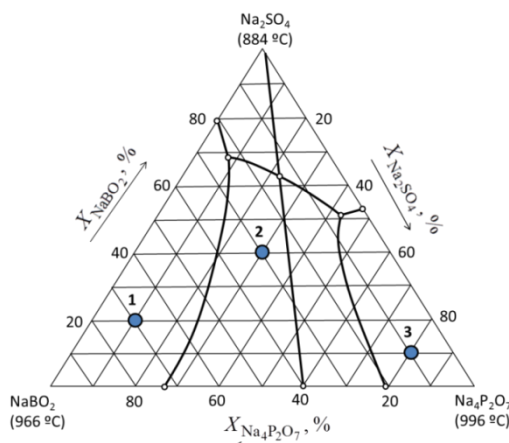


Рис. 94. Диаграмма состояния системы борат натрия – сульфат натрия – дифосфат натрия

## 9. ТРЕХКОМПОНЕНТНЫЕ ВОДНО-СОЛЕВЫЕ СИСТЕМЫ

### 9.1. КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

#### 9.1.1. 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.

9.1.2. 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 (табл. 4).

Таблица 4

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
	AX	AУ			AX	AУ		

9.1.3. НЕКОТОРЫЕ ТИПОВЫЕ ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ

Простейшая диаграмма растворимости в воде двух солей с одноименным ионом без образования двойных солей и кристаллогидратов приведена на рис. 95. Граничные линии диаграммы делят ее на четыре поля.

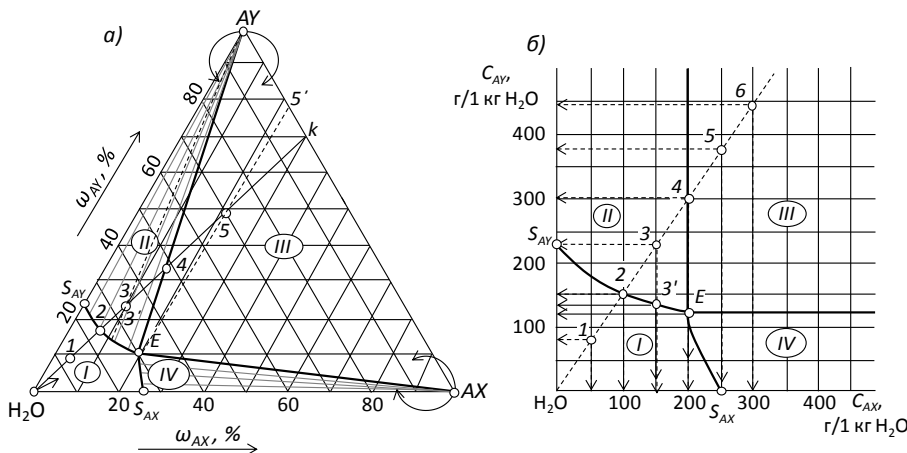


Рис. 95. Трехкомпонентная диаграмма растворимости двух солей с одноименным ионом в треугольнике Гиббса (а) и в прямоугольных координатах (б).

На диаграмме в треугольнике Гиббса (рис. 95-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<sub>AY</sub>-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<sub>AX</sub>-E является линией растворимости соли AX в присутствии AY. Точки S<sub>AY</sub> и S<sub>AX</sub> 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 находящихся 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. 96.

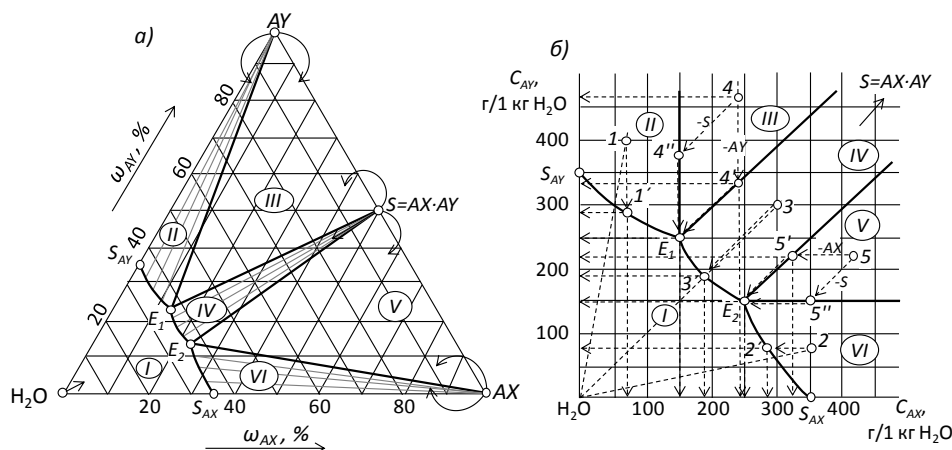


Рис. 96. Диаграмма растворимости двух солей с одноименным ионом и образованием двойной соли в треугольнике Гиббса (а) и прямоугольных координатах (б).

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.

## 9.2. ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

**Пример 23.** Описать диаграмму состояния трехкомпонентной водно-солевой системы с одноименным ионом (рис. 97).

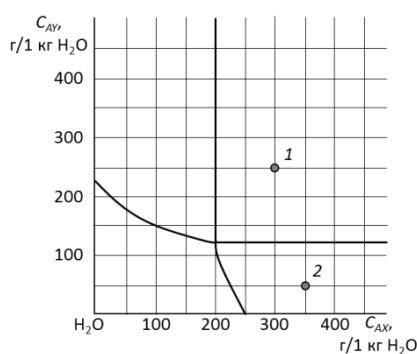


Рис. 97. Задание к примеру 13.

**Решение.** 1. Описание диаграммы: на рисунке 146 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. 98.



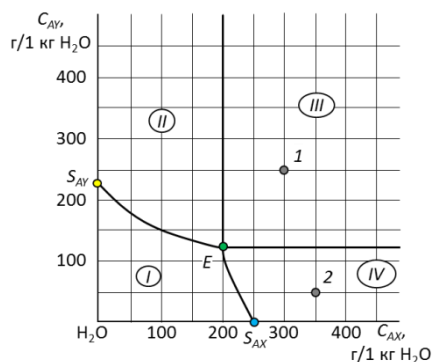


Рис. 98. Разметка диаграммы: поля, точки и линии.

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. 99.

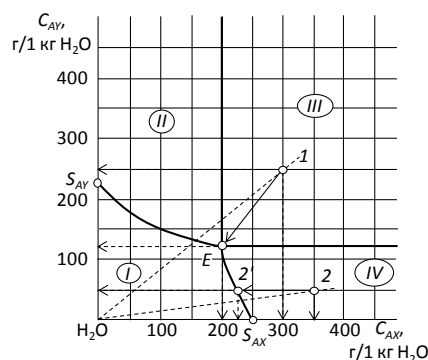


Рис. 99. Пути кристаллизации фигуративных точек и их графический расчет.

Таблица 5. 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
	AX	AY			AX	AY		
1	19,4	16,1	3	AX	100	0	6,5	1
				AY	0	100	8,1	
				$Ж_E$	20	12,5	85,5	
				Осадок (AX + AY)		44,4	56,6	
2	25,0	3,6	2	AX	100	0	8,9	2
				$Ж_2$	17,6	3,9	91,1	

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

Массовая доля компонента AX в системе:

$$\omega_{AX} = \frac{m_{AX}}{m_{\Sigma}} \cdot 100\% = \frac{m_{AX}}{m_{AX} + m_{AY} + m_{H_2O}} \cdot 100\% = \frac{300}{300 + 250 + 1000} \cdot 100\% = 19,4\%$$

Массовая доля компонента AY в системе:

$$\omega_{AY} = \frac{m_{AY}}{m_{\Sigma}} \cdot 100\% = \frac{m_{AY}}{m_{AX} + m_{AY} + m_{H_2O}} \cdot 100\% = \frac{250}{300+250+1000} \cdot 100\% = 16,1\% .$$

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

Масса кристаллов AY:  $m_{AY} = m_{AY}^{\Sigma} - m_{AY}^{p-p} = 250 - 125 = 125 \text{ г} = |1 - E|$ .

Массовая доля жидкой фазы состава E:

$$\omega_{p-p}^E = \frac{m_{p-p}^E}{m_{\Sigma}} \cdot 100\% = \frac{m_{AX}^E + m_{AY}^E + m_{H_2O}}{m_{AX}^{\Sigma} + m_{AY}^{\Sigma} + m_{H_2O}} \cdot 100\% = \frac{200+125+1000}{300+250+1000} \cdot 100\% = 85,5\% .$$

Массовая доля кристаллов AX в системе:

$$\omega_{AX} = \frac{m_{AX}}{m_{\Sigma}} \cdot 100\% = \frac{m_{AX}}{m_{AX}^{\Sigma} + m_{AY}^{\Sigma} + m_{H_2O}} \cdot 100\% = \frac{100}{300+250+1000} \cdot 100\% = 6,5\% .$$

Массовая доля кристаллов AY в системе:

$$\omega_{AY} = \frac{m_{AY}}{m_{\Sigma}} \cdot 100\% = \frac{m_{AY}}{m_{AX}^{\Sigma} + m_{AY}^{\Sigma} + m_{H_2O}} \cdot 100\% = \frac{125}{300+250+1000} \cdot 100\% = 8,1\% .$$

Массовая доля AX в растворе состава E:

$$\omega_{AX}^E = \frac{m_{AX}^E}{m_{p-p}^E} \cdot 100\% = \frac{m_{AX}^E}{m_{AX}^E + m_{AY}^E + m_{H_2O}} \cdot 100\% = \frac{200}{200+125+1000} \cdot 100\% = 15,1\% .$$

Массовая доля AY 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':

$$\omega_{AY}^{2'} = \frac{m_{AY}}{m_{p-p}^{2'}} \cdot 100\% = \frac{m_{AY}}{m_{AX}^{2'} + m_{AY} + m_{H_2O}} \cdot 100\% = \frac{50}{225 + 50 + 1000} \cdot 100\% = 3,9\% .$$

### 9.3. ЗАДАЧИ ДЛЯ РЕШЕНИЯ

510. Описать диаграмму состояния трехкомпонентной водно-солевой системы с одноименным ионом (рис. 100), состав которой задан фигуративной точкой 1.

511. Описать диаграмму состояния трехкомпонентной водно-солевой системы с одноименным ионом (рис. 100), состав которой задан фигуративной точкой 2.

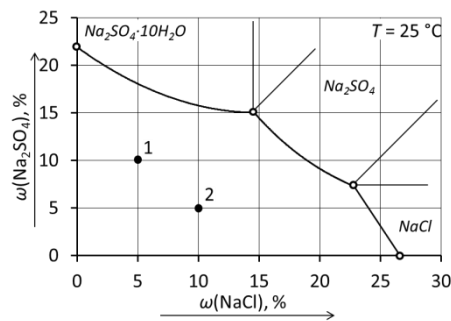


Рис. 100. Диаграмма состояния сульфат натрия – хлорид натрия – вода, полученная при температуре 25 °С.

512. Описать диаграмму состояния трехкомпонентной водно-солевой системы с одноименным ионом (рис. 101), состав которой задан фигуративной точкой 1.

513. Описать диаграмму состояния трехкомпонентной водно-солевой системы с одноименным ионом (рис. 101), состав которой задан фигуративной точкой 2.

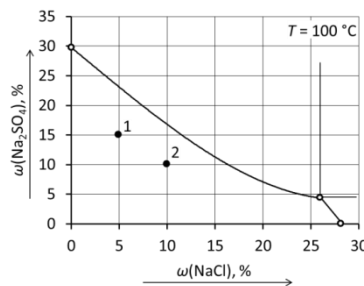


Рис. 101. Диаграмма состояния сульфат натрия – хлорид натрия – вода, полученная при температуре 100 °С.

514. Описать диаграмму состояния трехкомпонентной водно-солевой системы с одноименным ионом (рис. 102), состав которой задан фигуративной точкой 1.

515. Описать диаграмму состояния трехкомпонентной водно-солевой системы с одноименным ионом (рис. 102), состав которой задан фигуративной точкой 2.

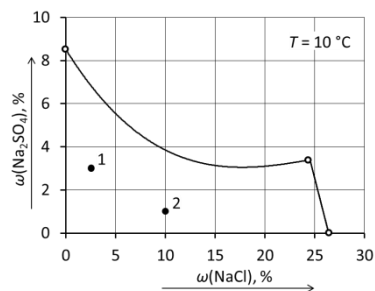


Рис. 102. Диаграмма состояния сульфат натрия – хлорид натрия – вода, полученная при температуре 10 °С.

516. Описать диаграмму состояния трехкомпонентной водно-солевой системы с одноименным ионом (рис. 103), состав которой задан фигуративной точкой 1.

517. Описать диаграмму состояния трехкомпонентной водно-солевой системы с одноименным ионом (рис. 103), состав которой задан фигуративной точкой 2.

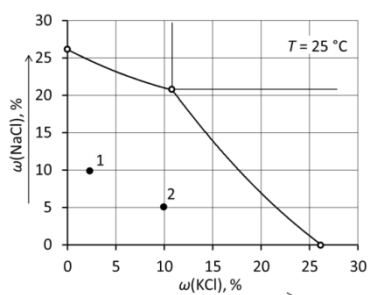


Рис. 103. Диаграмма состояния хлорид натрия – хлорид калия – вода, полученная при температуре 25 °С.

518. Описать диаграмму состояния трехкомпонентной водно-солевой системы с одноименным ионом (рис. 104), состав которой задан фигуративной точкой 1.

519. Описать диаграмму состояния трехкомпонентной водно-солевой системы с одноименным ионом (рис. 104), состав которой задан фигуративной точкой 2.

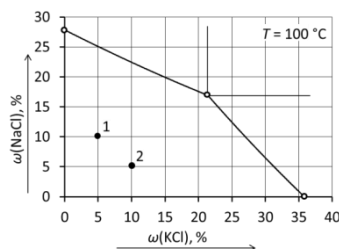


Рис. 104. Диаграмма состояния хлорид натрия – хлорид калия – вода, полученная при температуре 100 °С.

520. Описать диаграмму состояния трехкомпонентной водно-солевой системы с одноименным ионом (рис. 105), состав которой задан фигуративной точкой 1.

521. Описать диаграмму состояния трехкомпонентной водно-солевой системы с одноименным ионом (рис. 105), состав которой задан фигуративной точкой 2.

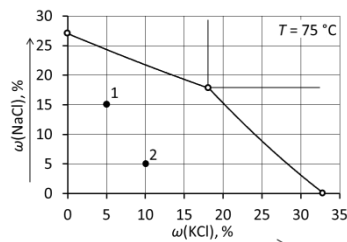


Рис. 105. Диаграмма состояния хлорид натрия – хлорид калия – вода, полученная при температуре 75 °С.

522. Описать диаграмму состояния трехкомпонентной водно-солевой системы с одноименным ионом (рис. 106), состав которой задан фигуративной точкой 1.

523. Описать диаграмму состояния трехкомпонентной водно-солевой системы с одноименным ионом (рис. 106), состав которой задан фигуративной точкой 2.

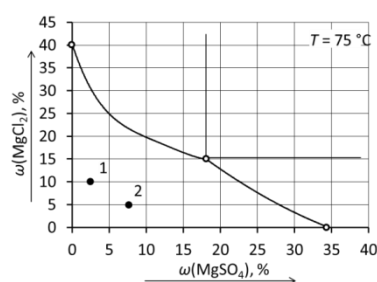


Рис. 106. Диаграмма состояния хлорид магния – сульфат магния – вода, полученная при температуре 75 °С.

524. Описать диаграмму состояния трехкомпонентной водно-солевой системы с одноименным ионом (рис. 107), состав которой задан фигуративной точкой 1.

525. Описать диаграмму состояния трехкомпонентной водно-солевой системы с одноименным ионом (рис. 107), состав которой задан фигуративной точкой 2.

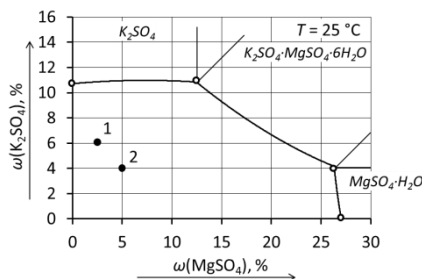


Рис. 107. Диаграмма состояния хлорид магния – сульфат магния – вода, полученная при температуре 25 °С.

526. Описать диаграмму состояния трехкомпонентной водно-солевой системы с одноименным ионом (рис. 108), состав которой задан фигуративной точкой 1.

527. Описать диаграмму состояния трехкомпонентной водно-солевой системы с одноименным ионом (рис. 108), состав которой задан фигуративной точкой 2.

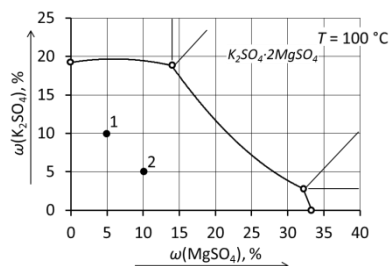


Рис. 108. Диаграмма состояния сульфат калия – сульфат магния – вода, полученная при температуре 100 °С.

528. Описать диаграмму состояния трехкомпонентной водно-солевой системы с одноименным ионом (рис. 109), состав которой задан фигуративной точкой 1.

529. Описать диаграмму состояния трехкомпонентной водно-солевой системы с одноименным ионом (рис. 109), состав которой задан фигуративной точкой 2.

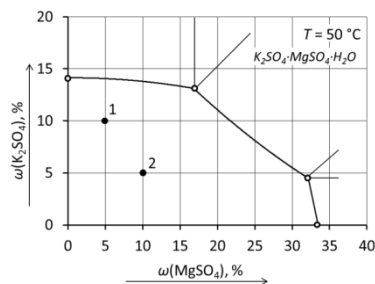


Рис. 109. Диаграмма состояния сульфат калия – сульфат магния – вода, полученная при температуре 50 °С.

530. Описать диаграмму состояния трехкомпонентной водно-солевой системы с одноименным ионом (рис. 110), состав которой задан фигуративной точкой 1.

531. Описать диаграмму состояния трехкомпонентной водно-солевой системы с одноименным ионом (рис. 110), состав которой задан фигуративной точкой 2.

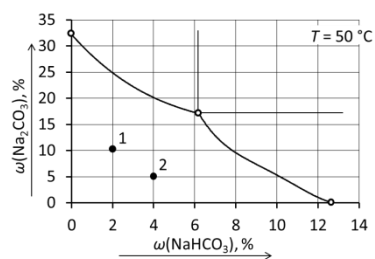


Рис. 110. Диаграмма состояния карбонат натрия – гидрокарбонат натрия – вода, полученная при температуре 50 °С.

532. Описать диаграмму состояния трехкомпонентной водно-солевой системы с одноименным ионом (рис. 111), состав которой задан фигуративной точкой 1.

533. Описать диаграмму состояния трехкомпонентной водно-солевой системы с одноименным ионом (рис. 111), состав которой задан фигуративной точкой 2.

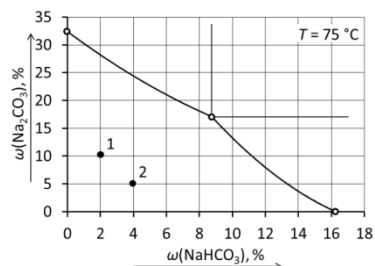


Рис. 111. Диаграмма состояния карбонат натрия – гидрокарбонат натрия – вода, полученная при температуре 75 °С.

534. Описать диаграмму состояния трехкомпонентной водно-солевой системы с одноименным ионом (рис. 112), состав которой задан фигуративной точкой 1.

535. Описать диаграмму состояния трехкомпонентной водно-солевой системы с одноименным ионом (рис. 112), состав которой задан фигуративной точкой 2.

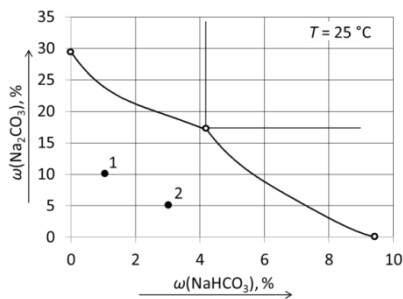


Рис. 112. Диаграмма состояния карбонат натрия – гидрокарбонат натрия – вода, полученная при температуре 25 °С.

536. Описать диаграмму состояния трехкомпонентной водно-солевой системы с одноименным ионом (рис. 113), состав которой задан фигуративной точкой 1.

537. Описать диаграмму состояния трехкомпонентной водно-солевой системы с одноименным ионом (рис. 113), состав которой задан фигуративной точкой 2.

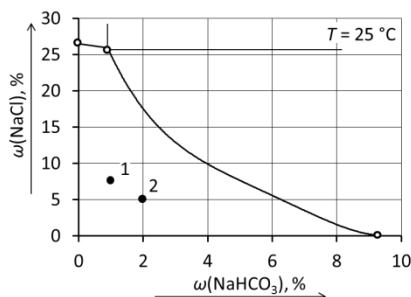


Рис. 113. Диаграмма состояния хлорид натрия – гидрокарбонат натрия – вода, полученная при температуре 25 °С.

538. Описать диаграмму состояния трехкомпонентной водно-солевой системы с одноименным ионом (рис. 114), состав которой задан фигуративной точкой 1.

539. Описать диаграмму состояния трехкомпонентной водно-солевой системы с одноименным ионом (рис. 114), состав которой задан фигуративной точкой 2.

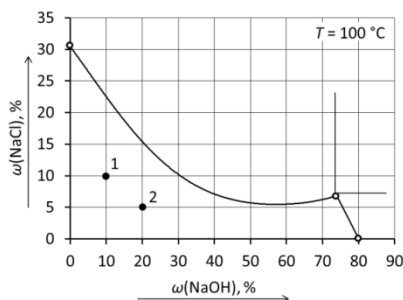


Рис. 114. Диаграмма состояния хлорид натрия – гидроксид натрия – вода, полученная при температуре 100 °С.