

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
Санкт-Петербургский горный университет

Кафедра общей и физической химии

Физическая химия
Методические указания для самостоятельной работы для студентов направления подготовки
бакалавриата 22.03.01 Материаловедение и технологии материалов

Санкт-Петербург
2013

ДОМАШНИЕ ЗАДАНИЯ

ОБЩИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ

В процессе изучения дисциплины студент должен выполнить 6 домашних заданий. 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 варианта, номер задачи, полное и краткое условия задачи. Задачи приводятся в том порядке, в котором они указаны в задании. Работы должны быть датированы, подписаны студентом и представлены преподавателю для проверки.

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

1 РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

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 ν – 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 «°». Тепловые эффекты образования веществ для температуры 298 К приводятся в справочной литературе.

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

Зависимость теплового эффекта реакции от температуры описывается уравнением

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

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

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

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

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

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

где ΔS – 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:

$$\Delta_r S_T^0 = \sum \nu_k S_{T,k}^0 - \sum \nu_i S_{T,i}^0,$$

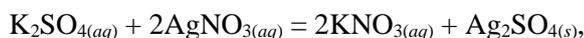
где ν – стехиометрический коэффициент; индекс i относится к исходным веществам, индекс k – к продуктам реакции. S_T^0 – энтропия образования вещества, приведенная к стандартным условиям при температуре T .

Зависимость изменения энтропии химической реакции от температуры описывается уравнением:

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

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

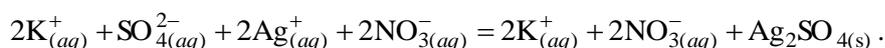
Пример 1. Вычислить тепловой эффект и изменение энергии Гиббса реакции



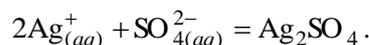
протекающей в водном растворе, при 298 К.

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

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



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



3. Составить таблицу справочных данных, необходимых для расчета:

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

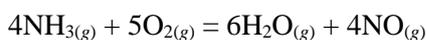
4. Составить уравнение для расчета теплового эффекта реакции и выполнить необходимые вычисления:

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

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

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

Пример 2. Вычислить изменение энергии Гиббса реакции



при 298 К.

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

Компонент	$\text{NH}_{3(g)}$	$\text{O}_{2(g)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(g)}$	$\text{NO}_{(g)}$
$\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль	-45,94	0	-241,81	91,26
S_{298}° , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	192,66	205,04	188,72	210,64

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

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

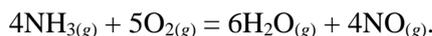
3. Составить уравнение для расчета изменения энтропии реакции в соответствии с законом Гесса и выполнить необходимые вычисления:

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

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

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

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



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

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

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

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

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

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

3. Вычислить тепловой эффект реакции при 850 К:

$$\begin{aligned} \Delta_r H_T^0 &= \Delta_r H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta_r C_P dT = \Delta_r H_{298}^0 + \int_{298}^T (\Delta_r a + \Delta_r bT + \Delta_r c'T^{-2}) dT = \\ &= \Delta_r H_{298}^0 + \Delta_r a(T - 298) + \frac{\Delta_r b}{2}(T^2 - 298^2) - \Delta_r c' \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right) = \\ &= -902,06 \cdot 10^3 + 21,82 \cdot (850 - 298) - \frac{39,21 \cdot 10^{-3}}{2} \cdot (850^2 - 298^2) - 25,15 \cdot 10^5 \cdot \left(\frac{1}{850} - \frac{1}{298} \right) = \\ &= -896,96 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

4. Вычислить изменение энтропии реакции при 850 К:

$$\begin{aligned} \Delta_r S_T^0 &= \Delta_r S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{\Delta_r C_P}{T} dT = \Delta_r S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{\Delta_r a + \Delta_r bT + \Delta_r c'T^{-2}}{T} dT = \\ &= \Delta_r S_{298}^0 + \Delta_r a \ln \frac{T}{298} + \Delta_r b(T - 298) - \frac{\Delta_r c'}{2} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right) = \\ &= 179,04 + 21,82 \cdot \ln \frac{850}{298} - 39,21 \cdot 10^{-3} \cdot (850 - 298) - \frac{25,15 \cdot 10^5}{2} \cdot \left(\frac{1}{850} - \frac{1}{298} \right) = 192,74 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}. \end{aligned}$$

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

$$\Delta G_{850}^0 = \Delta_r H_{850}^0 - T \Delta_r S_{850}^0 = -896,96 - 850 \cdot 192,74 \cdot 10^{-3} = -1060,789 \text{ кДж/моль}.$$

ЗАДАЧИ ДЛЯ РЕШЕНИЯ

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

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

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

№	Схема реакции
15.	$\text{KI}_{(aq)} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7_{(aq)} + \text{H}_2\text{SO}_4_{(aq)} = \text{KIO}_3_{(aq)} + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3_{(aq)} + \text{K}_2\text{SO}_4_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(ж)}$
16.	$\text{KMnO}_4_{(aq)} + \text{FeSO}_4_{(aq)} + \text{H}_2\text{SO}_4_{(aq)} = \text{MnSO}_4_{(aq)} + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3_{(aq)} + \text{K}_2\text{SO}_4_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(ж)}$
17.	$\text{KMnO}_4_{(aq)} + \text{MnSO}_4_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(ж)} = \text{MnO}_2_{(тв)} + \text{K}_2\text{SO}_4_{(aq)} + \text{H}_2\text{SO}_4_{(aq)}$
18.	$\text{KMnO}_4_{(aq)} + \text{Na}_2\text{SO}_3_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(ж)} = \text{MnO}_2_{(тв)} + \text{KOH}_{(aq)} + \text{Na}_2\text{SO}_4_{(aq)}$
19.	$\text{KMnO}_4_{(aq)} + \text{Na}_2\text{SO}_3_{(aq)} + \text{H}_2\text{SO}_4_{(aq)} = \text{MnSO}_4_{(aq)} + \text{K}_2\text{SO}_4_{(aq)} + \text{Na}_2\text{SO}_4_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(aq)}$
20.	$\text{KMnO}_4_{(aq)} + \text{NaBr}_{(aq)} + \text{H}_2\text{SO}_4_{(aq)} = \text{NaBrO}_3_{(aq)} + \text{K}_2\text{SO}_4_{(aq)} + \text{MnSO}_4_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(ж)}$
21.	$\text{KMnO}_4_{(aq)} + \text{NaNO}_2_{(aq)} + \text{KOH}_{(aq)} = \text{K}_2\text{MnO}_4_{(aq)} + \text{NaNO}_3_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(ж)}$; для $\text{MnO}_4^{2-}_{(aq)}$: $\Delta_f H^\circ_{298} = -655,2$ кДж/моль; $\Delta_f G^\circ_{298} = -449$ кДж/моль
22.	$\text{KMnO}_4_{(aq)} + \text{NaNO}_2_{(aq)} + \text{H}_2\text{SO}_4_{(aq)} = \text{MnSO}_4_{(aq)} + \text{K}_2\text{SO}_4_{(aq)} + \text{NaNO}_3_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(ж)}$
23.	$\text{KMnO}_4_{(aq)} + \text{HCl}_{(aq)} = \text{KCl}_{(aq)} + \text{MnCl}_2_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(ж)} + \text{Cl}_2_{(г)}$
24.	$\text{KMnO}_4_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}_2_{(aq)} + \text{H}_2\text{SO}_4_{(aq)} = \text{MnSO}_4_{(aq)} + \text{K}_2\text{SO}_4_{(aq)} + \text{O}_2_{(г)}$; для $\text{H}_2\text{O}_2_{(aq)}$: $\Delta_f H^\circ_{298} = -191,2$ кДж/моль; $\Delta_f G^\circ_{298} = -134,0$ кДж/моль
25.	$\text{KMnO}_4_{(aq)} + \text{KI}_{(aq)} + \text{H}_2\text{SO}_4_{(aq)} = \text{MnSO}_4_{(aq)} + \text{I}_2_{(aq)} + \text{K}_2\text{SO}_4_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(ж)}$; для $\text{I}_2_{(aq)}$: $\Delta_f H^\circ_{298} = 22,6$ кДж/моль; $\Delta_f G^\circ_{298} = 16$ кДж/моль
26.	$\text{KMnO}_4_{(aq)} + \text{KNO}_2_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(ж)} = \text{MnO}_2_{(тв)} + \text{KNO}_3_{(aq)} + \text{KOH}_{(aq)}$
27.	$\text{MnO}_2_{(тв)} + \text{NaHSO}_4_{(aq)} = \text{NaMnO}_4_{(aq)} + \text{NaHSO}_3_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(ж)} + \text{SO}_2_{(г)}$
28.	$\text{KMnO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{KOH} = \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ для $\text{MnO}_4^{2-}_{(aq)}$: $\Delta_f H^\circ_{298} = -655,20$ кДж/моль; $\Delta_f G^\circ_{298} = -449,00$ кДж/моль
29.	$\text{Na}_3\text{AlF}_6_{(тв., \alpha)} + \text{NaOH}_{(aq)} = \text{NaAlO}_2_{(тв)} + \text{NaF}_{(aq)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(ж)}$ для $\text{NaAlO}_2_{(тв)}$ $\Delta_f H^\circ_{298} = -1133,03$ кДж/моль; $\Delta_f G^\circ_{298} = -1070,00$ кДж/моль
30.	$\text{Pt}_{(тв)} + \text{HNO}_3_{(aq)} + \text{HCl}_{(aq)} = \text{H}_2[\text{PtCl}_6]_{(aq)} + \text{NO}_{(г)} + \text{H}_2\text{O}_{(ж)}$

1.2. ВЫЧИСЛИТЬ ЭНЕРГИЮ ГИББСА РЕАКЦИИ ПРИ ЗАДАННОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

№	Уравнение реакции	T, °C
31.	$2\text{CO}_{(г)} + \text{SO}_2_{(г)} = \text{S}_2_{(г)} + 2\text{CO}_2_{(г)}$	850
32.	$2\text{NaHCO}_3_{(тв.)} = \text{Na}_2\text{CO}_3_{(тв.)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)} + \text{CO}_2_{(г)}$	900
33.	$2\text{NO}_2_{(г)} + \text{O}_3_{(г)} = \text{O}_2_{(г)} + \text{N}_2\text{O}_5_{(г)}$	800
34.	$4\text{H}_2\text{S}_{(г)} + 2\text{SO}_2_{(г)} = 3\text{S}_2_{(г)} + 4\text{H}_2\text{O}_{(г)}$	850
35.	$4\text{HCl}_{(г)} + \text{O}_2_{(г)} = 2\text{H}_2\text{O}_{(г)} + 2\text{Cl}_2_{(г)}$	700
36.	$4\text{CO}_{(г)} + 2\text{SO}_2_{(г)} = \text{S}_2_{(г)} + 4\text{CO}_2_{(г)}$	850
37.	$\text{CH}_4_{(г)} + 2\text{H}_2\text{S}_{(г)} = \text{CS}_2_{(г)} + 4\text{H}_2_{(г)}$	850
38.	$\text{CH}_4_{(г)} + 2\text{O}_2_{(г)} = \text{CO}_2_{(г)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(г)}$	850
39.	$\text{CH}_4_{(г)} + \text{CO}_2_{(г)} = 2\text{CO}_{(г)} + 2\text{H}_2_{(г)}$	850
40.	$\text{CuS}_{(тв)} + \text{O}_2_{(г)} = \text{Cu}_{(г)} + \text{SO}_2_{(г)}$	800
41.	$\text{CuSO}_4_{(тв)} = \text{CuO}_{(тв)} + \text{SO}_3_{(г)}$	1000
42.	$\text{CuCO}_3_{(тв)} = \text{CuO}_{(тв)} + \text{CO}_2_{(г)}$; 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
43.	$\text{Fe}_2\text{O}_3_{(тв)} + 3\text{CO}_{(г)} = 2\text{Fe}_{(ж)} + 3\text{CO}_2_{(г)}$	700
44.	$\text{Fe}_2\text{O}_3_{(тв)} + \text{C}_{(графит)} = \text{Fe}_{(ж)} + \text{CO}_2_{(г)}$	1500
45.	$\text{MgCO}_3_{(г)} = \text{MgO}_{(г)} + \text{CO}_2_{(г)}$	800
46.	$\text{Na}_2\text{SO}_4_{(ж)} + 2\text{C}_{(графит)} = \text{Na}_2\text{S}_{(тв)} + 2\text{CO}_2_{(г)}$	800
47.	$\text{PbCO}_3_{(тв)} + \text{H}_2\text{S}_{(г)} = \text{PbS}_{(тв)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)} + \text{CO}_2_{(г)}$	500
48.	$\text{SiO}_2_{(кварц-\alpha)} + 4\text{HF}_{(г)} = \text{SiF}_4_{(г)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(г)}$	800
49.	$\text{CaCO}_3_{(кальцит)} = \text{CaO}_{(тв)} + \text{CO}_2_{(г)}$	800
50.	$\text{Al}_2\text{O}_3_{(корунд)} + \text{Na}_2\text{CO}_3_{(ж)} = 2\text{NaAlO}_2_{(тв)} + \text{CO}_2_{(г)}$	450
51.	$\text{TiO}_2_{(рутил)} + \text{CCl}_4_{(г)} = \text{TiCl}_4_{(г)} + \text{CO}_2_{(г)}$	700

№	Уравнение реакции	T, °C
52.	$2\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{тв})} = \text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{тв})} + 3\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})};$ для $\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{тв})}$: $\Delta_f H_{298}^\circ = -823$ кДж/моль, $S_{298}^\circ = -105$ 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
53.	$2\text{PbS}_{(\text{тв})} + 3\text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{PbO}_{(\text{тв, желтый})} + 2\text{SO}_{2(\text{г})}$	500
54.	$\text{Ni}(\text{OH})_{2(\text{тв})} = \text{NiO}_{(\text{тв})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})};$ для $\text{Ni}(\text{OH})_{2(\text{тв})}$: $\Delta_f H_{298}^\circ = -547,1$ кДж/моль, $S_{298}^\circ = 88$ 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
55.	$\text{Cu}(\text{OH})_{2(\text{тв})} = \text{CuO}_{(\text{тв})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})};$ для $\text{Cu}(\text{OH})_{2(\text{тв})}$: $\Delta_f H_{298}^\circ = -443,09$ кДж/моль, $S_{298}^\circ = 81$ 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
56.	$4\text{CuS}_{(\text{тв})} = 2\text{Cu}_2\text{S}_{(\text{тв})} + \text{S}_{2(\text{г})}$	1200
57.	$\text{Cu}_2\text{O}_{(\text{тв})} + \text{FeS}_{(\text{г})} = \text{Cu}_2\text{S}_{(\text{тв})} + \text{FeO}_{(\text{тв})}$	1200
58.	$6\text{FeO}_{(\text{тв})} + 4\text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{Fe}_3\text{O}_{4(\text{тв})}$	1400
59.	$3\text{CaSO}_{4(\text{тв})} + \text{CaS}_{(\text{тв})} = 4\text{CaO}_{(\text{тв})} + 4\text{SO}_{2(\text{г})}$	1000
60.	$\text{CaSO}_{4(\text{тв})} + 4\text{CO}_{(\text{г})} = \text{CaS}_{(\text{тв})} + 4\text{CO}_{2(\text{г})}$	1000

2. РАСЧЕТ КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ ПРИ ЗАДАННОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

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

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

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

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

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

В этой формуле M_0 , M_1 , M_{-2} – заранее рассчитанные численные значения, являющиеся частью зависимости теплоемкости от температуры.

После расчета энергии Гиббса вычисляют константу равновесия по формуле

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

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

По методу приведенных энергий Гиббса вычисляют константу равновесия по формуле

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

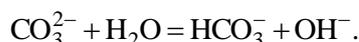
Значения $\Delta_f H_0^\circ$ (энтальпии при абсолютном нуле) и $\frac{G_T^\circ - H_0^\circ}{T} = -\Phi_T$ (приведенной энергии Гиббса) приводятся в справочной литературе.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

ПРИМЕНЕНИЕ УРАВНЕНИЯ ИЗОБАРЫ

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

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



2. Составить таблицу справочных данных, необходимых для расчета:

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

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

$$\begin{aligned} \Delta_{h_1} G_{298}^\circ &= [\Delta_f G_{298}^\circ(\text{OH}^-_{aq}) + \Delta_f G_{298}^\circ(\text{HCO}_3^-_{aq})] - [\Delta_f G_{298}^\circ(\text{H}_2\text{O}_l) + \Delta_f G_{298}^\circ(\text{CO}_3^{2-}_{aq})] = \\ &= [(-157,35) + (-586,56)] - [(-237,23) + (-527,60)] = 20,92 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

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

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

5. Вычислить тепловой эффект реакции гидролиза

$$\begin{aligned} \Delta_{h_1} H_{298}^\circ &= [\Delta_f H_{298}^\circ(\text{OH}^-_{aq}) + \Delta_f H_{298}^\circ(\text{HCO}_3^-_{aq})] - [\Delta_f H_{298}^\circ(\text{H}_2\text{O}_l) + \Delta_f H_{298}^\circ(\text{CO}_3^{2-}_{aq})] = \\ &= [(-230,02) + (-691,28)] - [(-285,83) + (-676,40)] = 40,93 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

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

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

6.4.2.2. МЕТОД ТЕМКИНА-ШВАРЦМАНА

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

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

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

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

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

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

$$\Delta_r S_{298}^0 = [6S_{298}^0(\text{H}_2\text{O}_{(g)}) + 4S_{298}^0(\text{NO}_{(g)})] - [4S_{298}^0(\text{NH}_3_{(g)}) + 5S_{298}^0(\text{O}_2_{(g)})] =$$

$$= [6 \cdot 188,72 + 4 \cdot 210,64] - [4 \cdot 192,66 + 5 \cdot 205,04] = 179,04 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}.$$

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

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

$$= (6 \cdot 30,00 + 4 \cdot 29,58) - (4 \cdot 29,80 + 5 \cdot 31,46) = 21,82 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}.$$

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

$$= [(6 \cdot 10,71 + 4 \cdot 3,85) - (4 \cdot 25,48 + 5 \cdot 3,39)] \cdot 10^{-3} = -39,21 \cdot 10^{-3} \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}.$$

$$\Delta_r c'_{298} = [6c'(\text{H}_2\text{O}_{(g)}) + 4c'(\text{NO}_{(g)})] - [4c'(\text{NH}_3_{(g)}) + 5c'(\text{O}_2_{(g)})] =$$

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

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

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

6. Подставить данные в расчетную формулу:

$$\Delta_r G_T^0 = \Delta_r H_{298}^0 - T \Delta_r S_{298}^0 - T(\Delta_r a M_0 + \Delta_r b M_1 + \Delta_r c' M_2):$$

$$\Delta_r G_{850}^0 = \Delta_r H_{298}^0 - 850 \cdot \Delta_r S_{298}^0 - 850 \cdot (\Delta_r a M_0 + \Delta_r b M_1 + \Delta_r c' M_2) =$$

$$= -902060 - 850 \cdot 179,04 - 850 \cdot (21,82 \cdot 0,3979 + (-39,21 \cdot 10^{-3}) \cdot 0,1793 \cdot 10^3 + 25,15 \cdot 10^5 \cdot 0,2376 \cdot 10^{-5}) =$$

$$= -902060 - 152184 - 850 \cdot (8,68 - 7,03 + 5,98) =$$

$$= -902060 - 152184 - 850 \cdot 7,63 = -902060 - 152184 - 6486 =$$

$$= -1060730 \text{ Дж} / \text{моль} = -1060,73 \text{ кДж} / \text{моль}$$

7. Вычислить константу равновесия по формуле:

$$K = e^{-\frac{\Delta_r G_T^0}{RT}}; K_{850} = e^{-\frac{\Delta_r G_{850}^0}{850R}} = \exp\left(-\frac{-106073 \cdot 10^3}{8,314 \cdot 850}\right) = e^{150} = 1,5 \cdot 10^{65}$$

МЕТОД ПРИВЕДЕННЫХ ЭНЕРГИЙ ГИББСА

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

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

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

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

таблица справочных данных, необходимых для расчета:

Компонент	$\text{NH}_3_{(r)}$	$\text{O}_2_{(r)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(r)}$	$\text{NO}_{(r)}$
$\Delta_f H_0^0$, кДж/моль	-39,22	0	-238,91	90,15
$\Phi_T = -\frac{G_T^0 - H_0^0}{T}$, Дж/моль·К				
800 К	194,46	205,16	188,84	210,07

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

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

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

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

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:

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

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

ЗАДАЧИ ДЛЯ РЕШЕНИЯ

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

№	Вещество	Процесс	T, °C	$\Delta_f G_{298}^\circ; \Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль
61.	(CH ₃ COO) ₂ Ba	гидролиз	60	$\Delta_f G_{298}^\circ(\text{CH}_3\text{COOH}_{aq}) = -396,5$ $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{CH}_3\text{COOH}_{aq}) = -485,2$
62.	Ag ₂ CO ₃	растворимость	80	См. краткий справочник
63.	NH ₄ NO ₃	гидролиз	80	$\Delta_f G_{298}^\circ(\text{NH}_4\text{OH}_{aq}) = -366,2$ $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{NH}_4\text{OH}_{aq}) = -264,0$
64.	Hg ₂ CrO ₄	растворимость	90	См. краткий справочник
65.	Na ₃ PO ₄	гидролиз	70	См. краткий справочник
66.	CaCO ₃	растворимость	60	См. краткий справочник
67.	Na ₂ HPO ₃	гидролиз	90	См. краткий справочник
68.	CaSO ₄	растворимость	70	См. краткий справочник
69.	FeCl ₃	гидролиз	60	$\Delta_f G_{298}^\circ(\text{FeOH}_{aq}^{2+}) = -229,4$ $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{FeOH}_{aq}^{2+}) = -286,2$
70.	PbCl ₂	растворимость	80	$\Delta_f G_{298}^\circ(\text{Pb}_{aq}^{2+}) = -24,4$ $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{Pb}_{aq}^{2+}) = -0,92$
71.	MnCl ₂	гидролиз	70	$\Delta_f G_{298}^\circ(\text{MnOH}_{aq}^+) = -406,8$ $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{MnOH}_{aq}^+) = -445,6$
72.	Li ₃ PO ₄	растворимость	90	См. краткий справочник
73.	Sn(NO ₃) ₂	гидролиз	80	$\Delta_f G_{298}^\circ(\text{SnOH}_{aq}^+) = -255,2$ $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{SnOH}_{aq}^+) = -287,0$
74.	PbI ₂	растворимость	80	$\Delta_f G_{298}^\circ(\text{Pb}_{aq}^{2+}) = -24,4$

№	Вещество	Процесс	T, °C	$\Delta_f G_{298}^{\circ}; \Delta_f H_{298}^{\circ}$, кДж/моль
				$\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{Pb}_{aq}^{2+}) = -0,92$
75.	Zn(NO ₃) ₂	гидролиз	70	$\Delta_f G_{298}^{\circ}(\text{ZnOH}_{aq}^{+}) = -333,3$ $\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{ZnOH}_{aq}^{+}) = -383,3$
76.	HCOOK	гидролиз	90	$\Delta_f G_{298}^{\circ}(\text{HCOOH}_{aq}) = -351,5$ $\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{HCOOH}_{aq}) = -426,2$
77.	K ₂ C ₂ O ₄	гидролиз	60	См. краткий справочник
78.	Ca ₃ (PO ₄) ₂	растворимость	60	См. краткий справочник
79.	Na ₂ CO ₃	гидролиз	80	
80.	AgCN	растворимость	80	См. краткий справочник
81.	KHCO ₃	гидролиз	70	$\Delta_f G_{298}^{\circ}(\text{H}_2\text{CO}_{3, aq}) = -623,3$ $\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{H}_2\text{CO}_{3, aq}) = -699,0$
82.	BaSO ₃	растворимость	60	См. краткий справочник
83.	Na ₂ S	гидролиз	90	См. краткий справочник
84.	Zn(OH) ₂	растворимость	90	См. краткий справочник
85.	Na ₂ SO ₃	гидролиз	60	См. краткий справочник
86.	CaC ₂ O ₄	растворимость	70	См. краткий справочник
87.	NaNO ₂	гидролиз	80	$\Delta_f G_{298}^{\circ}(\text{HNO}_{2, aq}) = -115,9$ $\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{HNO}_{2, aq}) = -55,8$
88.	BaCO ₃	растворимость	90	См. краткий справочник
89.	MgCO ₃	растворимость	70	См. краткий справочник
90.	Fe(OH) ₂	растворимость	70	См. краткий справочник

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

№	Реакция	Температура, °C
91.	$2\text{HBr}_{(r)} = \text{H}_{2(r)} + \text{Br}_{2(r)}$	827
92.	$\text{CO}_{2(r)} + 4\text{H}_{2(r)} = \text{CH}_{4(r)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(r)}$	402
93.	$2\text{HCl}_{(r)} = \text{Cl}_{2(r)} + \text{H}_{2(r)}$	1227
94.	$2\text{N}_{2(r)} + \text{O}_{2(r)} = 2\text{N}_2\text{O}_{(r)}$	1227
95.	$\text{N}_{2(r)} + \text{O}_{2(r)} = 2\text{NO}_{(r)}$	1127
96.	$4\text{HCl}_{(r)} + \text{O}_{2(r)} = 2\text{H}_2\text{O}_{(r)} + 2\text{Cl}_{2(r)}$	430
97.	$\text{CO}_{(r)} + 3\text{H}_{2(r)} = \text{CH}_{4(r)} + \text{H}_2\text{O}_{(r)}$	427
98.	$2\text{H}_2\text{S}_{(r)} = 2\text{H}_{2(r)} + \text{S}_{2(r)}$	727
99.	$\text{H}_{2(r)} + \text{CO}_{2(r)} = \text{CO}_{(r)} + \text{H}_2\text{O}_{(r)}$	527
100.	$2\text{H}_2\text{O}_{(r)} = 2\text{H}_{2(r)} + \text{O}_{2(r)}$	1327
101.	$2\text{CO}_{2(r)} = 2\text{CO}_{(r)} + \text{O}_{2(r)}$	1727
102.	$2\text{SO}_{2(r)} = 2\text{O}_{2(r)} + \text{S}_{2(r)}$	527
103.	$4\text{HCl}_{(r)} + \text{O}_{2(r)} = 2\text{H}_2\text{O}_{(r)} + 2\text{Cl}_{2(r)}$	650
104.	$\text{C}_2\text{H}_{6(r)} = \text{C}_2\text{H}_{4(r)} + \text{H}_{2(r)}$	627
105.	$3\text{H}_{2(r)} + \text{N}_{2(r)} = 2\text{NH}_{3(r)}$	527
106.	$\text{CH}_{4(r)} + \text{CO}_{2(r)} = 2\text{CO}_{(r)} + 2\text{H}_{2(r)}$	490
107.	$2\text{CO}_{2(r)} = 2\text{CO}_{(r)} + \text{O}_{2(r)}$	1127
108.	$\text{CO}_{(r)} + \text{H}_2\text{O}_{(r)} = \text{CO}_{2(r)} + \text{H}_{2(r)}$	927
109.	$2\text{HI}_{(r)} = \text{H}_{2(r)} + \text{I}_{2(r)}$	727
110.	$2\text{NO}_{2(r)} = 2\text{NO}_{(r)} + \text{O}_{2(r)}$	727

№	Реакция	Температура, °С
111.	$\text{H}_2(\text{r}) + \text{CO}(\text{r}) = \text{НСОН}(\text{r})$	727
112.	$3\text{CO}(\text{r}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{r}) = \text{СН}_3\text{OH}(\text{r}) + 2\text{CO}_2(\text{r})$	127
113.	$\text{CO}_2(\text{r}) + 3\text{H}_2(\text{r}) = \text{СН}_3\text{OH}(\text{r}) + \text{H}_2\text{O}(\text{r})$	627
114.	$\text{CO}(\text{r}) + \text{H}_2\text{O}(\text{r}) = \text{CO}_2(\text{r}) + \text{H}_2(\text{r})$	727
115.	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{r}) = \text{СН}_3\text{CHO}(\text{r}) + \text{H}_2(\text{r})$	523
116.	$2\text{SO}_3(\text{r}) = 2\text{SO}_2(\text{r}) + \text{O}_2(\text{r})$	1227
117.	$2\text{NO}_2(\text{r}) = \text{N}_2(\text{r}) + 2\text{O}_2(\text{r})$	627
118.	$2\text{HBr} = \text{H}_2 + \text{Br}_2$	727
119.	$2\text{HI}(\text{r}) = \text{H}_2(\text{r}) + \text{I}_2(\text{r})$	927
120.	$\text{C}_2\text{H}_6(\text{r}) = \text{C}_2\text{H}_4(\text{r}) + \text{H}_2(\text{r})$	727

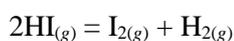
3 РАСЧЕТ СОСТАВА РАВНОВЕСНОЙ ГАЗОВОЙ СМЕСИ

КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

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

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Пример 7. Определить степень диссоциации иодоводорода на водород и иод



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

Обозначим степень диссоциации иодоводорода через α .

1. Баланс реакции:

	$2\text{HI}(\text{g}) = \text{I}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$		
Вещество	HI	I ₂	H ₂
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 H₂ и I₂.

Следовательно, если на момент равновесия в реакцию вступает $n\alpha$ моль HI, то образуется по $\frac{n\alpha}{2}$ моль H₂ и I₂.

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_{Σ} – 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:

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

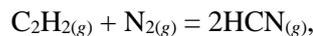
и решить его относительно α :

$$\alpha^2 = 0,02 \cdot 4(1 - \alpha)^2 = 0,08(1 - 2\alpha + \alpha^2) = 0,08 - 0,16\alpha - 0,08\alpha^2 \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow \alpha^2 - 0,08 + 0,16\alpha + 0,08\alpha^2 = 0 \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow 1,08\alpha^2 + 0,16\alpha - 0,08 = 0 \Rightarrow \alpha = 0,21.$$

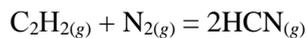
Пример 8. Вычислить состав равновесной смеси, образующейся при протекании реакции



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

Решение. Обозначим степень превращения реакции через α .

1. Составить баланс реакции:



Вещество	C_2H_2	N_2	HCN
Было:	1	1	0
Реакция:	$-\alpha$	$-\alpha$	2α
Итого:	$1-\alpha$	$1-\alpha$	2α

2. Определить равновесные молярные доли компонентов системы:

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

где n_i – количество вещества отдельного компонента системы; Σn_i – суммарное количество вещества всех компонентов системы:

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

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

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

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

3. Определить равновесные парциальные давления компонентов системы согласно формуле:

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

где P_{Σ} – 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 α :

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

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.

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

ЗАДАЧИ ДЛЯ РЕШЕНИЯ

3.1. ЗАДАЧИ НА РАСЧЕТ СТЕПЕНИ ПРЕВРАЩЕНИЯ ВЕЩЕСТВА

121. Вычислить степень диссоциации четырехоксида азота на оксид азота (IV) по реакции $N_2O_4(g) = 2NO_2(g)$, если при температуре 50 °С и давлении 0,93 атм. константа равновесия равна 0,44.

122. При 2400 К для реакции $2H_2O(g) = 2H_2(g) + O_2(g)$ $\lg K_p = -2,41$. При каком давлении степень диссоциации водяного пара уменьшится в два раза, если вначале давление равнялось 507 гПа?

123. При 49,7 °С и 348 гПа N_2O_4 диссоциирует на 63 % согласно уравнению $N_2O_4(g) = 2NO_2(g)$. Определить при каком давлении степень диссоциации при указанной температуре будет равна 50%.

124. Определить степень диссоциации фосгена по реакции $COCl_2(g) = CO(g) + Cl_2(g)$, если при температуре 600 °С и давлении 1,36 атм. величина константы равновесия равна 5,8.

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

126. 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 %.

127. Вычислить степень диссоциации N_2O_4 по реакции $N_2O_4(g) = 2NO_2(g)$ при температуре 50 °С и давлении 34800 Па, если константа равновесия равна 0,4.

128. Вычислить степень диссоциации хлорида фосфора (V) на хлорид фосфора (III) и хлор при температуре 230 °С и давлении $8,104 \cdot 10^5$ Па, если константа равновесия равна 3,00.

129. Вычислить давление, при котором степень диссоциации фосгена на угарный газ и хлор при температуре 600 °С составит 10 %, если константа равновесия равна 5,8.

130. Вычислить давление, при котором степень диссоциации N_2O_4 на оксид азота (IV) при температуре 27 °С составит 40 %, если константа равновесия равна 0,042.

131. Вычислить степень диссоциации N_2O_4 на оксид азота (IV) при температуре 27 °С и атмосферном давлении, если константа равновесия равна 0,042.

132. Вычислить степень диссоциации хлорида фосфора (V) на хлорид фосфора (III) и хлор при температуре 212 °С если константа равновесия равна 0,042 при условии, что 9,65 г хлорида фосфора (V) при указанной температуре занимают объем 2,64 л.

133. Вычислить давление, при котором степень диссоциации N_2O_4 на оксид азота (IV) при температуре 50 °С составляет 92 %, если константа равновесия равна 0,2.

134. При 49,7 °С и 348 гПа N_2O_4 диссоциирует на 63 % по уравнению $N_2O_4(g) = 2NO_2(g)$. Вычислить степень диссоциации при той же температуре и давлении 125 гПа.

135. При 830 °С и 1013 гПа степень диссоциации сероводорода $2H_2S(g) = 2H_2(g) + S_2(g)$ равна 8,7 %. Определить константу равновесия K_p этой реакции.

136. При 1500 К и 1013 гПа степень диссоциации CO_2 на угарный газ и кислород равна 0,1 %. Определить константу равновесия и рассчитать степень диссоциации CO_2 при давлении $202,6 \cdot 10^3$ гПа, пренебрегая малыми значениями α по сравнению с единицей в $(1 - \alpha)$ и $(1 + \alpha/2)$.

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

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

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

140. При 727 °С константа равновесия диссоциации оксида серы (VI) на оксид серы (IV) и кислород равна 3,461. Определить, под каким давлением степень диссоциации SO_3 составит 20 %?

141. При каком давлении степень превращения оксида серы (IV) в оксид серы (VI) по реакции $2SO_2(g) + O_2(g) = 2SO_3(g)$ составит 95 % при температуре 700 °С и константе равновесия 0,29.

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

143. Вычислить общее давление в равновесной газовой смеси, при котором степень превращения метана по реакции $CH_4(g) + CO_2(g) = 2CO(g) + 2H_2(g)$ при 1100 К составит 30 %, если константа равновесия равна 287,2.

144. Вычислить степень превращения метана при по реакции $CH_4(g) + CO_2(g) = 2CO(g) + 2H_2(g)$, при температуре 900 К и давлении 1 атм., если константа равновесия равна 0,52.

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

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

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

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

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

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

3.2. ЗАДАЧИ НА РАСЧЕТ РАВНОВЕСНОГО СОСТАВА ГАЗОВОЙ СМЕСИ

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

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

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

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

155. Для реакции $CO_{(g)} + H_2O_{(g)} = H_{2(g)} + CO_{2(g)}$, 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 %.

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

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

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

159. Рассчитать константу равновесия реакции $4HCl_{(g)} + O_{2(g)} = 2H_2O_{(g)} + Cl_{2(g)}$, 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 %.

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

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

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

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

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

165. Определить равновесный состав смеси для реакции $\text{CO}_{(г)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)} = \text{CO}_2_{(г)} + \text{H}_2_{(г)}$ Если известно, что при 930,5 К константа равновесия равна 1, а до начала реакции были смешаны 3 моль CO и 4 моль H_2O .

166. 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.

167. 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.

168. 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 $5,2 \cdot 10^{-5}$.

169. 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.

170. Вычислить парциальное давление окиси углерода в процессе восстановления оксида железа (III) по реакции: $\text{CO}_{(г)} + \text{Fe}_2\text{O}_3_{(г)} = \text{FeO}_{(г)} + \text{CO}_2_{(г)}$ при температуре 1000 К и общем давлении в системе 4 атм.; константа равновесия равна 95.

171. 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.

172. 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.

173. Вычислить равновесный состав газовой смеси, образующейся при диссоциации 12,3 л SO_2Cl_2 на оксид серы (IV) и хлор при температуре 400 К и давлении 1 атм.; константа равновесия равна 0,48.

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

175. 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.

176. 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.

177. 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.

178. Вычислить равновесный состав газовой смеси при образовании SO_2Cl_2 при взаимодействии эквимолярных количеств (по 2 моль) SO_2 и Cl_2 при температуре 400 К и давлении 2 атм.; константа равновесия равна 2,1.

179. 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.

180. 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.

4. ДВУХКОМПОНЕНТНЫЕ ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ ЖИДКОСТЬ-ГАЗ

КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

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.

ТИПОВЫЕ ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ

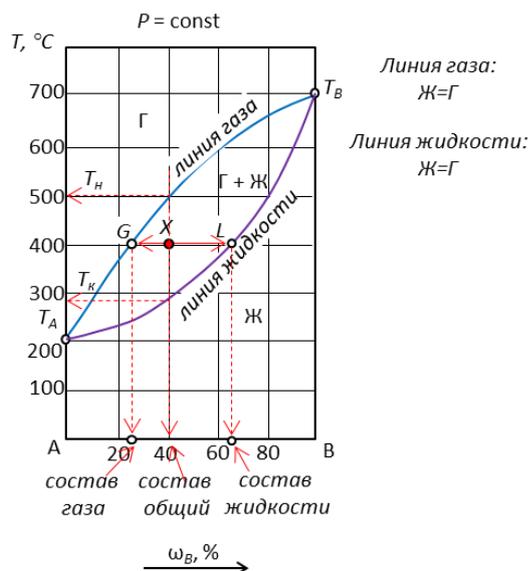


Рис. 1. Диаграмма с неограниченной растворимостью компонентов, без точек азеотропа
Свойства систем, заданных фигуративными точками

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_H	T_K	
X	40	2	Ж	65	37,5	500	290	2-2+1=1
			Г	25	62,5			

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

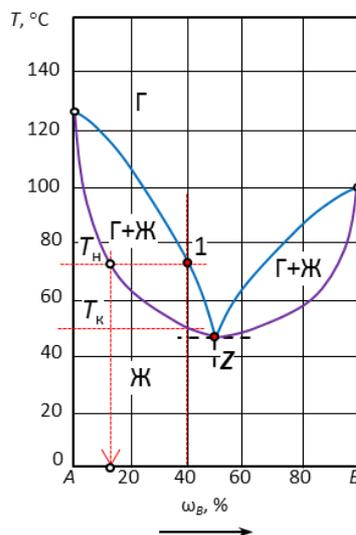


Рис. 2. Диаграмма с неограниченной растворимостью компонентов и нижним азеотропом

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_H	T_K	
1	40	2	Ж	12	Ж=Г	72	50	2-2+1=1
			Г	40				

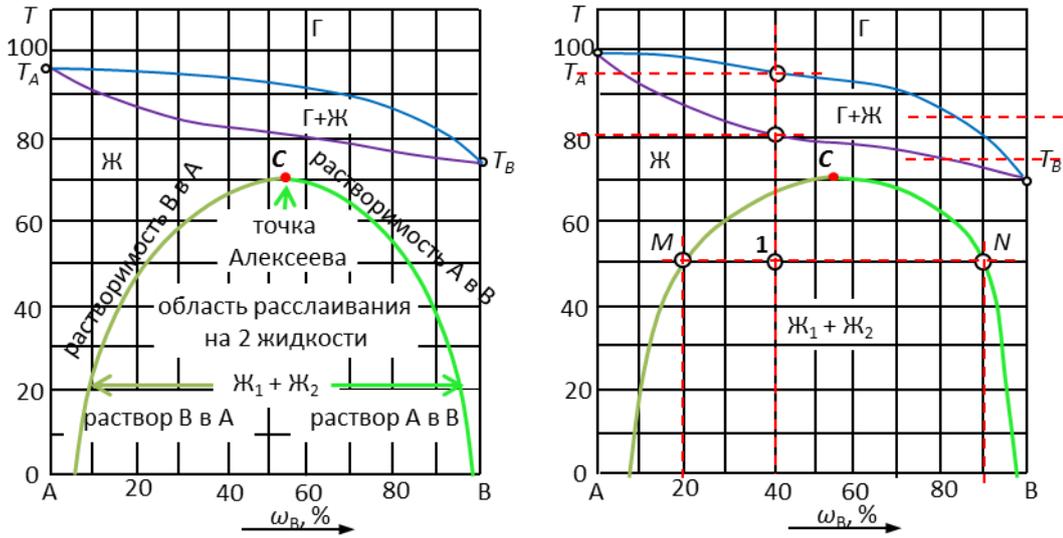


Рис. 3. Диаграмма с областями полной и частичной растворимостью жидкостей

Точка	Исходный состав системы, % B	Кол-во фаз в точке	Наименование фаз	Состав каждой фазы, % B	Относительное кол-во фаз, %	Температура конденсации		Число степеней свободы F=K-Φ+1
						T _H	T _K	
1	40	2	Ж ₁	20	75	95	80	2-2+1=1
			Ж ₂	90	25			

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

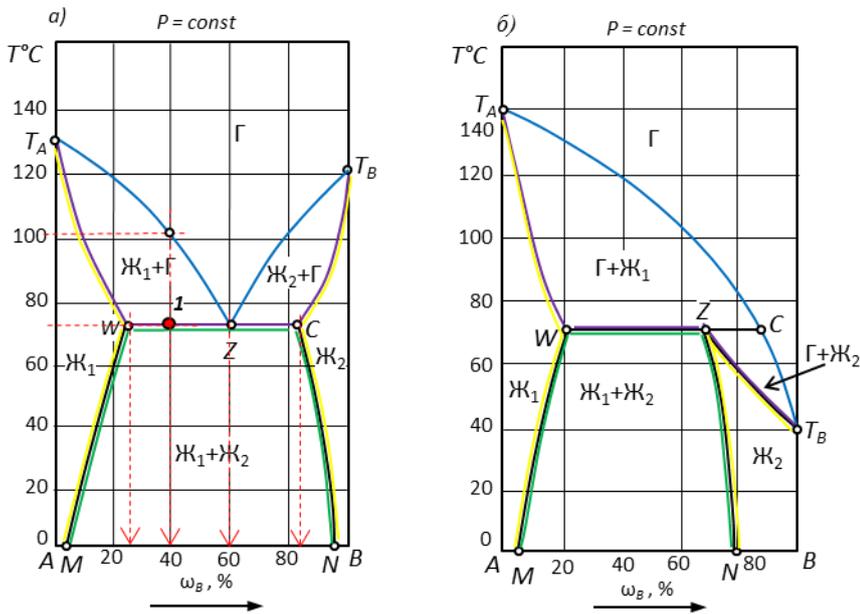


Рис. 4. Диаграмма с ограниченной растворимостью компонентов, полной растворимости нет.

Точка	Исходный состав системы, % B	Кол-во фаз в точке	Наименование фаз	Состав каждой фазы, % B	Относительное кол-во фаз, %	Температура конденсации		Число степеней свободы F=K-Φ+1
						T _H	T _K	
1	40	3	Ж ₁	25	Ж ₁ =Ж ₂ =Г	101	72	2-3+1=0
			Г	60				
			Ж ₂	82				

6.6.1.3. 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	

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Пример 9. Обозначить поля диаграммы (рис. 5), дать характеристику компонентов системы. Описать путь конденсации системы, содержащей 45 % компонента В (точка M), заполнить таблицу.

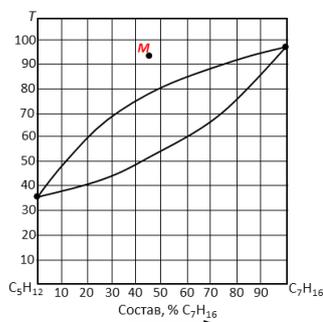


Рис. 5. Диаграмма состояния двухкомпонентной неконденсированной системы пентан – гептан.

- 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''').

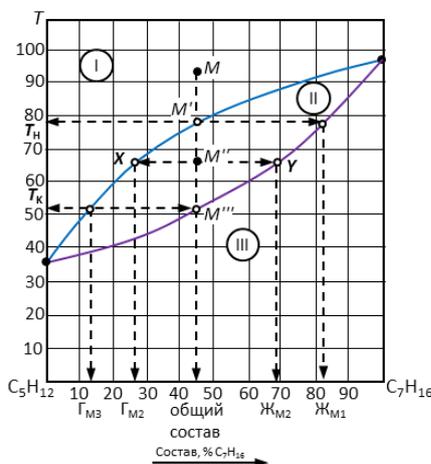


Рис. 6. Решение примера 1.

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 $78^\circ C$. 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 $J_{M'}$ 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 $\Gamma_{M''}$ на рис. 6), от линии испарения – состав жидкой фазы (69 % гептана – точка $J_{M''}$ 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 $51^\circ C$. 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 10. 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.

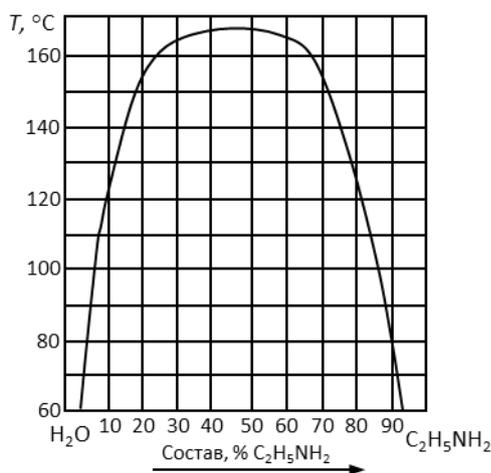


Рис. 7. Диаграмма состояния вода – этаноламин.

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.

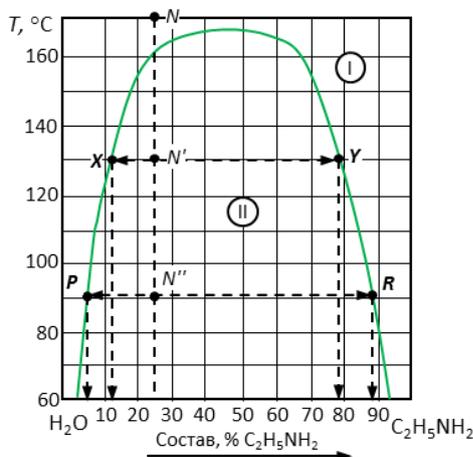


Рис. 8. Решение примера 2.

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.

Для точки N' :

$$\omega_{ж_1} = \frac{|N'Y|}{|XY|} \cdot 100\% = 80\%; \quad \omega_{ж_2} = \frac{|N'X|}{|XY|} \cdot 100\% = 20\%.$$

Для точки N'' :

$$\omega_{ж_1} = \frac{|N''P|}{|PR|} \cdot 100\% = 75\%; \quad \omega_{ж_2} = \frac{|N''R|}{|PR|} \cdot 100\% = 25\%.$$

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

4.1 ЗАДАЧИ ДЛЯ РЕШЕНИЯ

Обозначить поля диаграммы, дать характеристику компонентов системы, заполнить таблицу и т.д. см. пример 9 или пример 10.

181. Описать путь испарения системы с массовой долей CCl_4 20 %, рис. 9.

182. Описать путь испарения системы с массовой долей CCl_4 40 %, рис. 9.

183. Описать путь испарения системы с массовой долей CCl_4 50 %, рис. 9.

184. Описать путь испарения системы с массовой долей CCl_4 60 %, рис. 9.

185. Описать путь испарения системы с массовой долей CCl_4 80 %, рис. 9

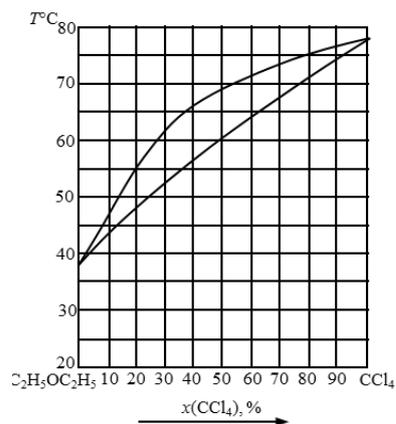


Рис. 9. Система диэтиловый эфир-четырёххлористый углерод.

186. Определить изменение состава и количества фаз в системе, содержащей 15 % воды (рис. 10) при охлаждении от 170 до 60°C с интервалом 40°C.

187. Определить изменение состава и количества фаз в системе, содержащей 25 % воды (рис. 10) при охлаждении от 170 до 60°C с интервалом 40°C.

188. Определить изменение состава и количества фаз в системе, содержащей 35 % воды (рис. 10) при охлаждении от 170 до 60°C с интервалом 40°C.

189. Определить изменение состава и количества фаз в системе, содержащей 45 % воды (рис. 10) при охлаждении от 170 до 60°C с интервалом 40°C.

190. Определить изменение состава и количества фаз в системе, содержащей 55 % воды (рис. 10) при охлаждении от 170 до 60°C с интервалом 40°C.

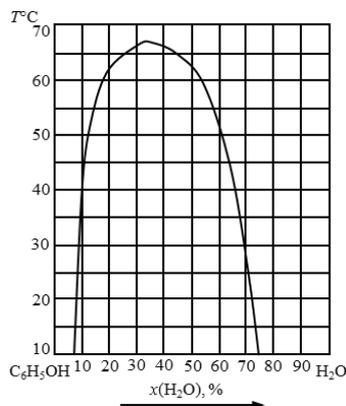


Рис. 10. Система фенол-вода.

191. Описать процессы, происходящие при конденсации системы, содержащей 20 % спирта (рис. 11). Можно ли из раствора заданного исходного состава выделить чистый спирт путем перегонки?

192. Описать процессы, происходящие при конденсации системы, содержащей 40 % спирта (рис. 11). Можно ли из раствора заданного исходного состава выделить чистый спирт путем перегонки?

193. Описать процессы, происходящие при конденсации системы, содержащей 50 % спирта (рис. 11). Можно ли из раствора заданного исходного состава выделить чистый спирт путем перегонки?

194. Описать процессы, происходящие при конденсации системы, содержащей 70 % спирта (рис. 11). Можно ли из раствора заданного исходного состава выделить чистый спирт путем перегонки?

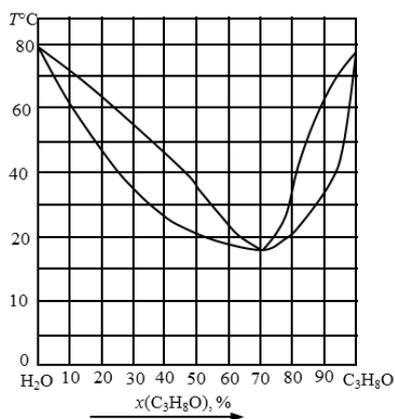


Рис. 11. Система вода – пропанол.

195. Описать процессы, происходящие при испарении раствора, содержащего 30 % кислоты (рис. 12).

196. Описать процессы, происходящие при испарении раствора, содержащего 50 % кислоты (рис. 12).

197. Описать процессы, происходящие при испарении раствора, содержащего 70 % кислоты (рис. 12).

198. Описать процессы, происходящие при испарении раствора, содержащего 10 % уксусной кислоты (рис. 12). Можно ли методом перегонки получить из этого раствора чистую уксусную кислоту?

199. Описать процессы, происходящие при испарении раствора, содержащего 80 % кислоты (рис. 12).

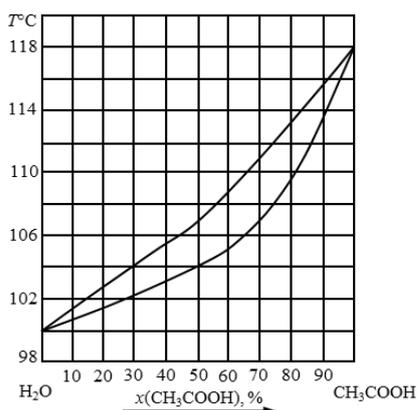


Рис. 12. Диаграмма состояния системы вода – уксусная кислота.

200. Перечертить диаграмму состояния неконденсированной системы (рис. 13), обозначить ее поля. Определить состав азеотропной жидкости. Описать последовательность процессов, происходящих при испарении раствора, содержащего 15 % HNO_3 . Заполнить таблицу 1. Можно ли методом перегонки этого раствора получить чистую азотную кислоту?

201. Перечертить диаграмму состояния неконденсированной системы (рис. 13), обозначить ее поля. Определить состав азеотропной жидкости. Описать последовательность процессов, происходящих при испарении раствора, содержащего 25 % HNO_3 . Заполнить таблицу 1. Можно ли методом перегонки этого раствора получить чистую азотную кислоту?

202. Перечертить диаграмму состояния неконденсированной системы (рис. 13), обозначить ее поля, дать характеристику компонентов этой системы, описать последовательность фазовых превращений при охлаждении и конденсации паров в системе, содержащей 40 % HNO_3 , а также при нагревании и испарении раствора, содержащего 75% HNO_3 .

203. Перечертить диаграмму состояния неконденсированной системы (рис. 13), обозначить ее поля. Определить состав азеотропной жидкости. Описать последовательность процессов, происходящих при испарении раствора, содержащего 55 % HNO_3 . Заполнить таблицу 1. Можно ли методом перегонки этого раствора получить чистую азотную кислоту?

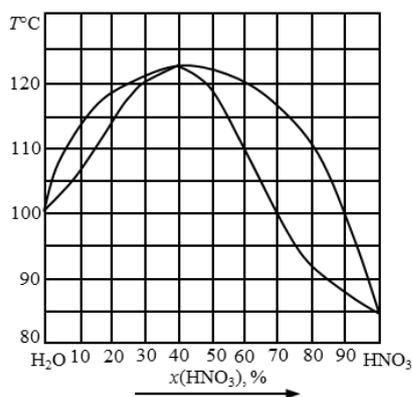


Рис. 13. Диаграмма состояния системы вода – азотная кислота.

204. Определить изменение состава и количества фаз в системе, содержащей 20 % анилина (рис. 14) при охлаждении от 165 до 60°C с интервалом 40°C.

205. Определить изменение состава и количества фаз в системе, содержащей 80 % анилина (рис. 14) при охлаждении от 165 до 60°C с интервалом 40°C.

206. Определить изменение состава и количества фаз в системе, содержащей 60 % анилина (рис. 14) при охлаждении от 165 до 60°C с интервалом 40°C.

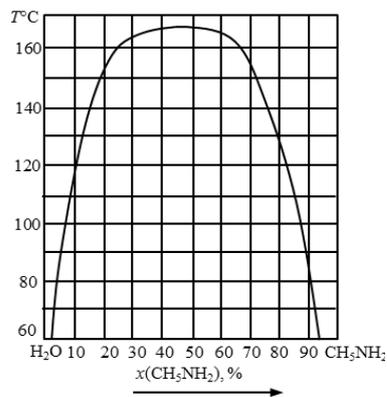


Рис. 14. Диаграмма состояния системы вода – анилин.

207. Определить изменение состава и количества фаз в системе, содержащей 40 % воды (рис. 15) при охлаждении от 220 до 40°C с интервалом 40°C.

208. Определить изменение состава и количества фаз в системе, содержащей 80 % воды (рис. 15) при охлаждении от 165 до 60°C с интервалом 40°C.

209. Определить изменение состава и количества фаз в системе, содержащей 60 % воды (рис. 15) при охлаждении от 165 до 60°C с интервалом 40°C.

210. Определить изменение состава и количества фаз в системе, при температуре 140 °C (рис. 15), содержащей от 0 до 80 % никотина с интервалом 40%.

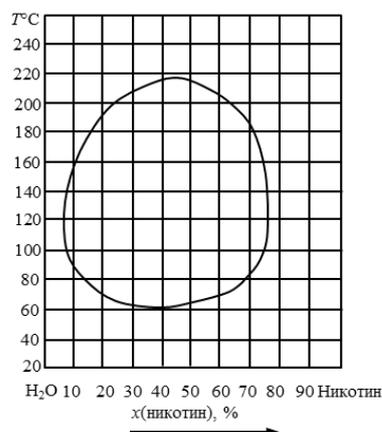


Рис. 15 Диаграмма состояния никотин-вода.

5 ДВУХКОМПОНЕНТНЫЕ ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ ЖИДКОСТЬ-ТВЕРДОЕ

КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

ОБЩАЯ ИНФОРМАЦИЯ

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

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

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

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

ПОРЯДОК РАССМОТРЕНИЯ ДИАГРАММЫ

1. Перечертить диаграмму, соблюдая топологию, в заданном масштабе.

2. Дать общую характеристику диаграммы. При наличии химических соединений вывести их формулу.

3. Отметить линию ликвидуса, линию солидуса, линии растворимости компонентов; написать равновесия на линиях. Составить равновесия на линиях эвтектики и перитектики.

4. Обозначить поля диаграммы греческими или римскими цифрами.

5. Указать фазовый состав полей диаграммы. Начинать следует с определения полей, содержащих одну фазу. Поля, содержащие две фазы находятся обычно между однофазными элементами диаграммы.

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

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

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

6.7.1.3. ТИПОВЫЕ ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ

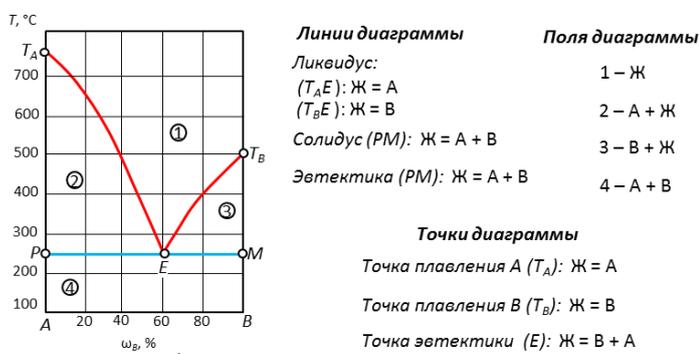


Рис. 16. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы с одной точкой эвтектики.

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

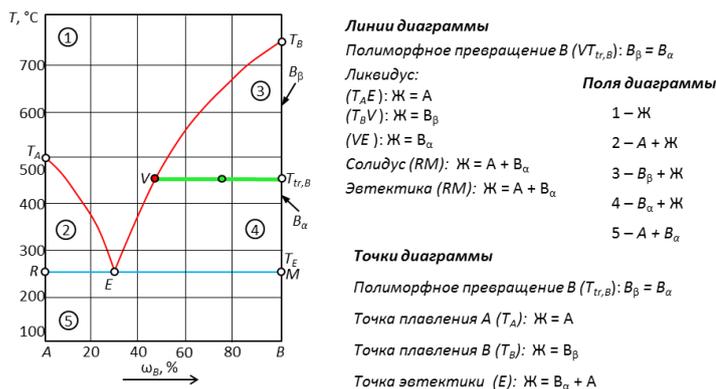


Рис. 17. Диаграмма с полиморфным превращением компонента B

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

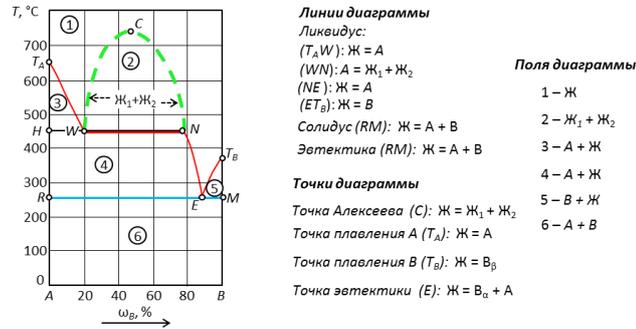


Рис. 18. Диаграмма с ограниченной растворимостью жидкостей

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

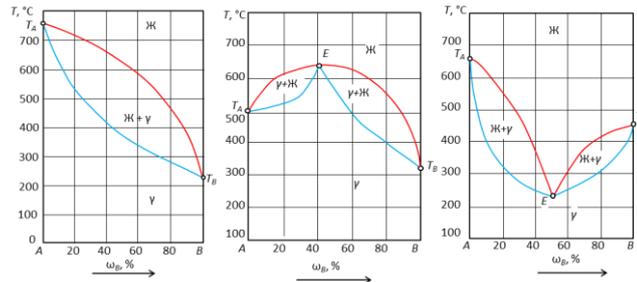


Рис. 19. Диаграммы состояния с твердыми растворами замещения.

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

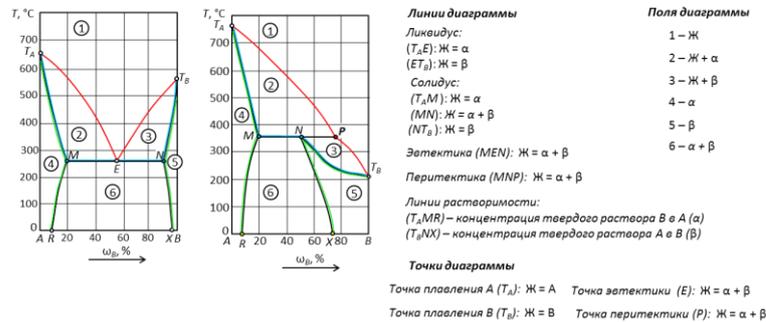


Рис. 20. Диаграммы с твердыми растворами внедрения.

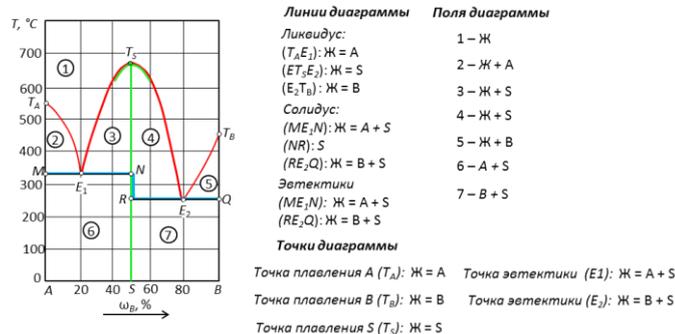


Рис. 21. Диаграмма с химическим соединением постоянного состава, которое плавится без разложения (конгруэнтно).

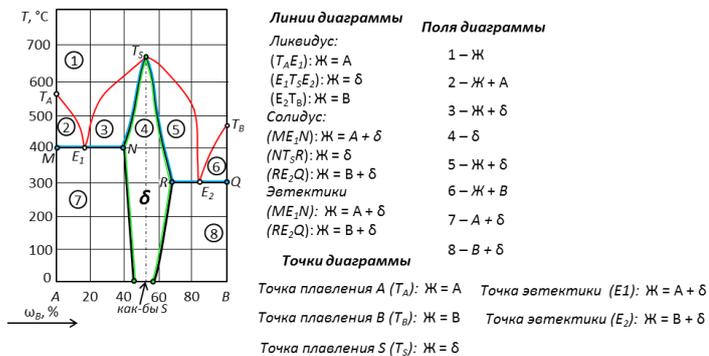


Рис. 22. Диаграмма с дальтонидом, который плавится без разложения

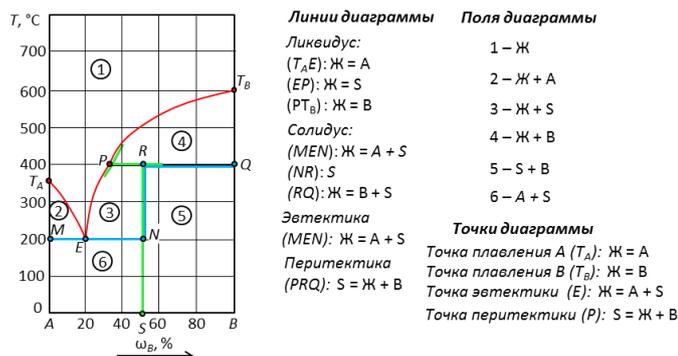


Рис. 23. Химическое соединение постоянного состава, которое плавится с разложением.

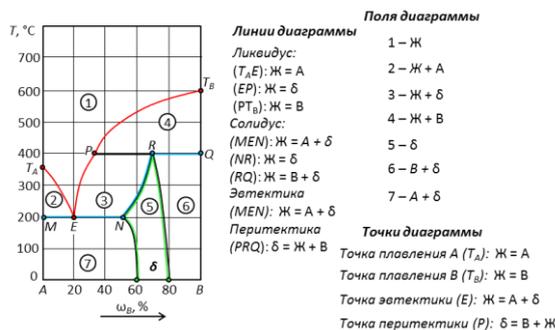


Рис. 24. Химическое соединение переменного состава, которое плавится с разложением. Обозначается на диаграммах как область состава δ , ограниченная линией перитектики.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

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

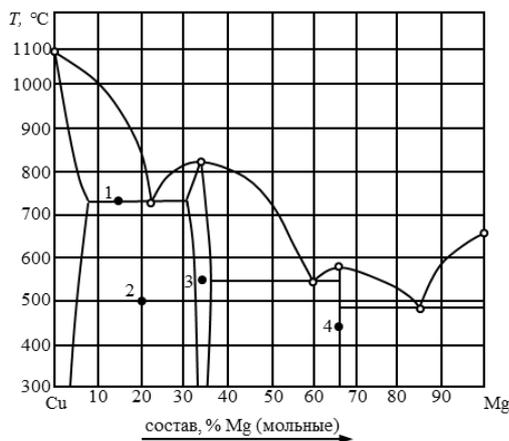


Рис. 16. Диаграмма состояния медь-магний.

Решение. 1. Дать общую характеристику диаграммы состояния.

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

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

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

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

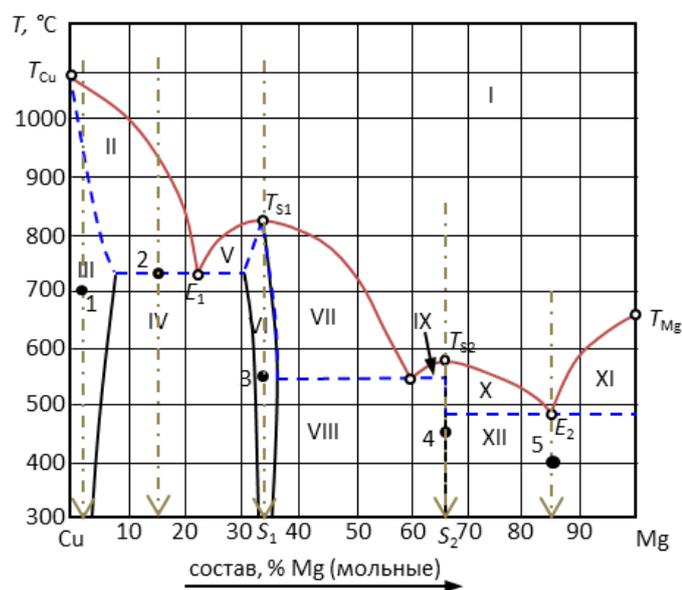


Рис. 17. Решение примера 1.

2. Пронумеровать поля диаграммы и дать их наименование.

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

3.

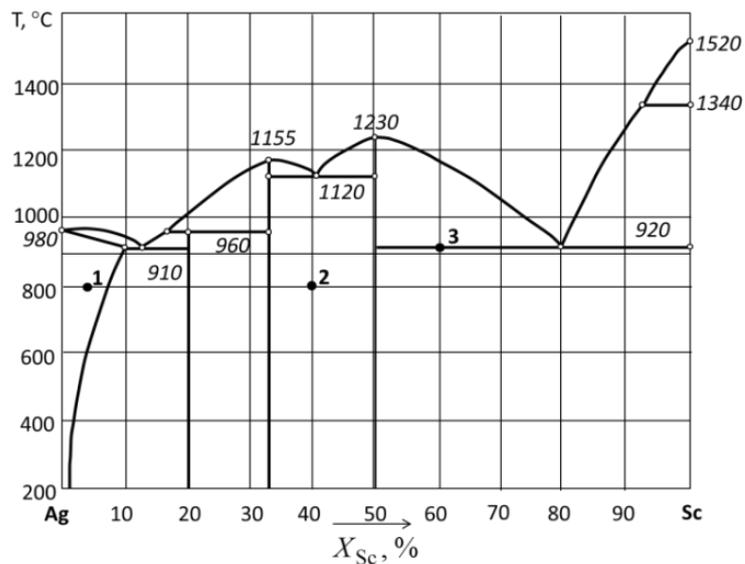
№	Состав, % В	Кол-во фаз	Наименование фаз	Состав каждой фазы, %В	Относит. кол-во каждой фазы, %	Т крист.		F
						T_n	T_k	
1	3	1	α	3	100	1090	950	2-1+1=2
2	15	3	α	8	Ж= δ = α	930	730	2-3+1=0
			Ж	21				
			δ	30				
3	33	1	δ	33	100	820	820	2-1+1=2
4	65	1	S_2	65	100	580	580	2-1+1=2
5	85	2	S_2	65	43	490	490	2-2+1=1
			Mg	100	57			

Расчет точки 5

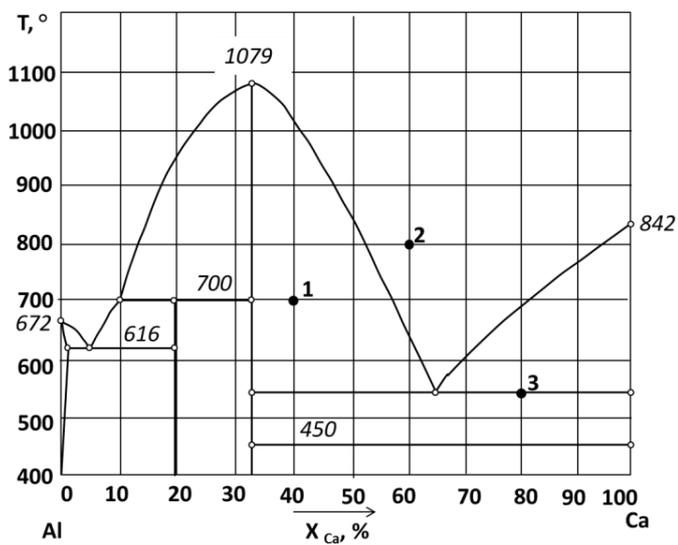
$$\omega_{S_2} = \frac{100 - 85}{100 - 65} \cdot 100\% = 43\%; \quad \omega_{Mg} = \frac{85 - 65}{100 - 65} \cdot 100\% = 57\%$$

5.1 ЗАДАЧИ ДЛЯ РЕШЕНИЯ

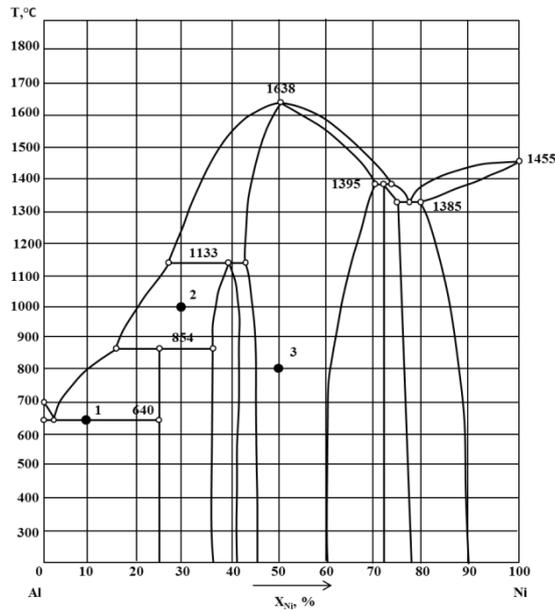
211.



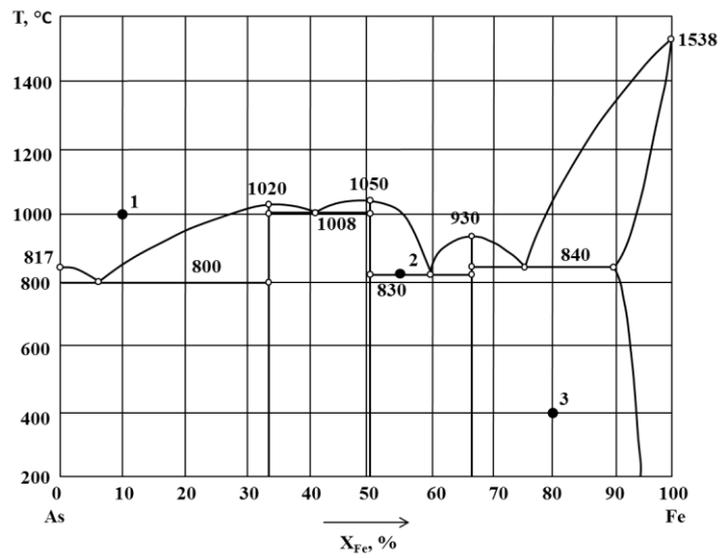
212.



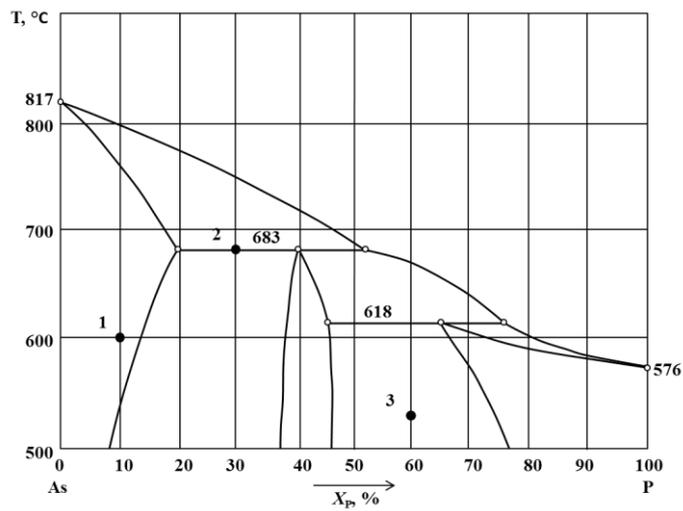
213.



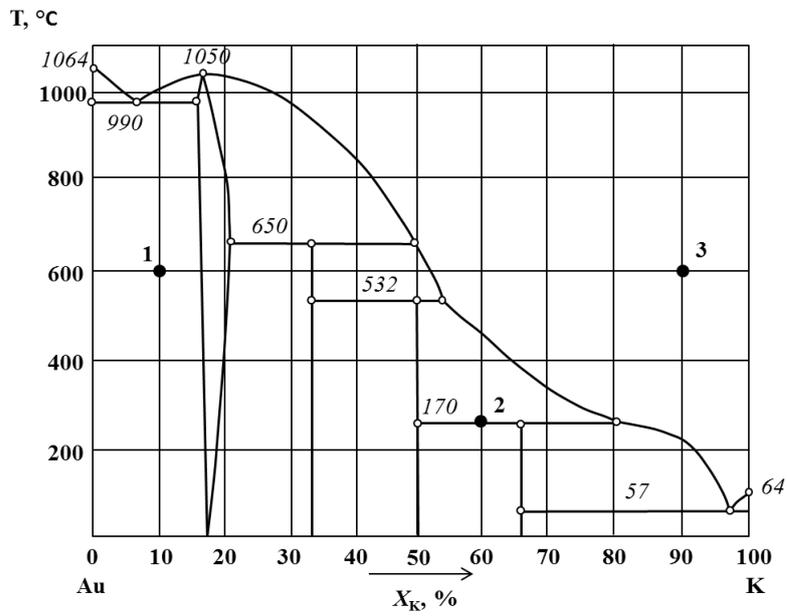
214.



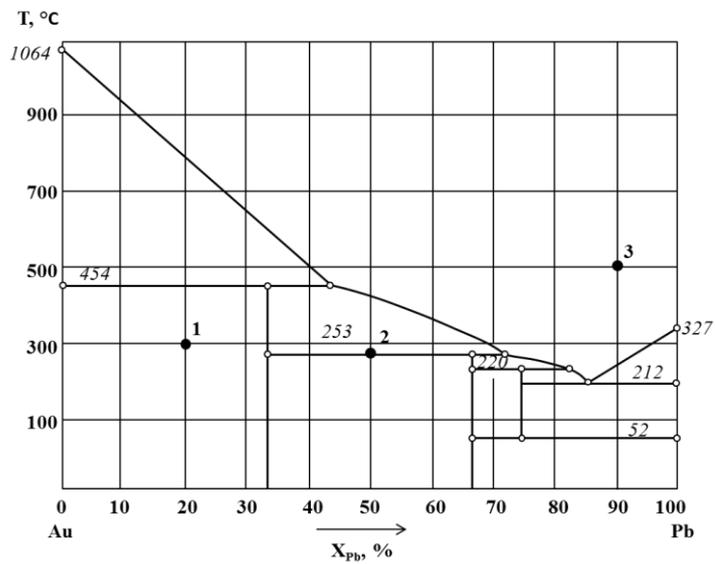
215.



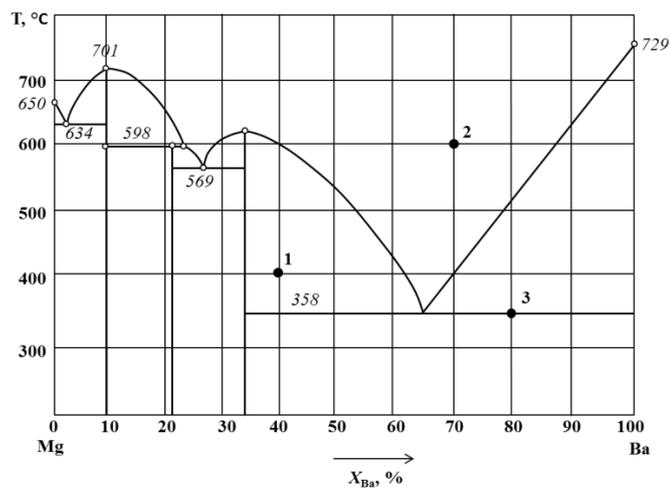
216.



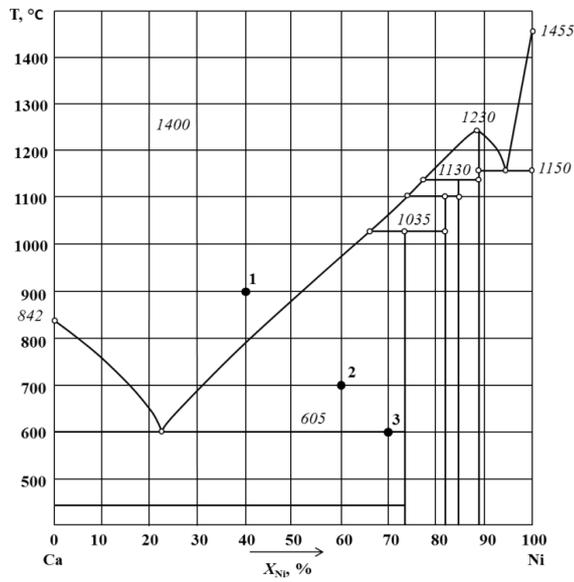
217.



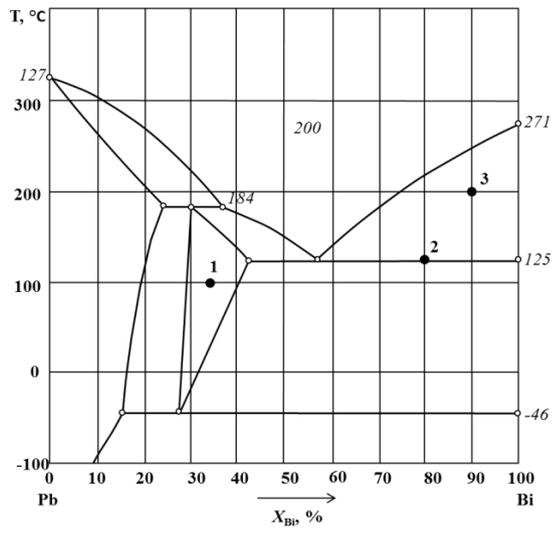
218.



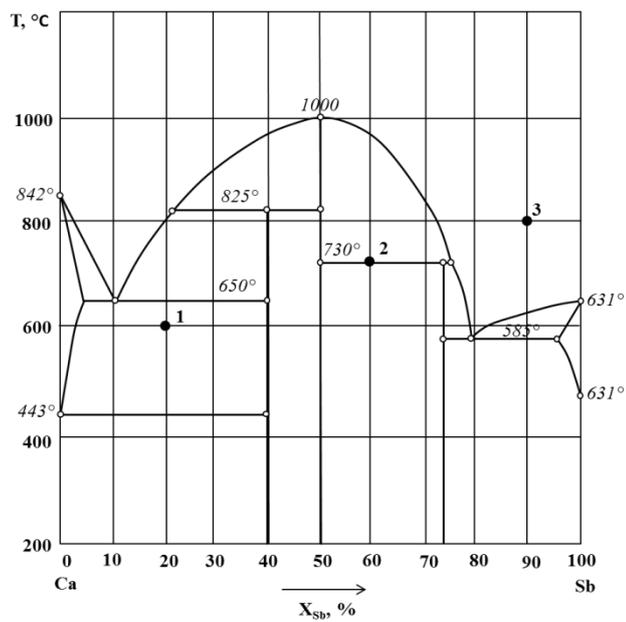
219.



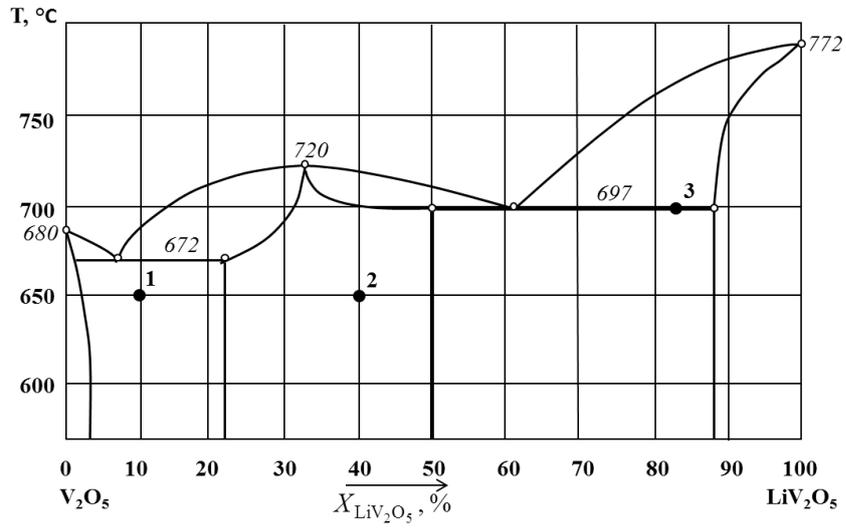
220.



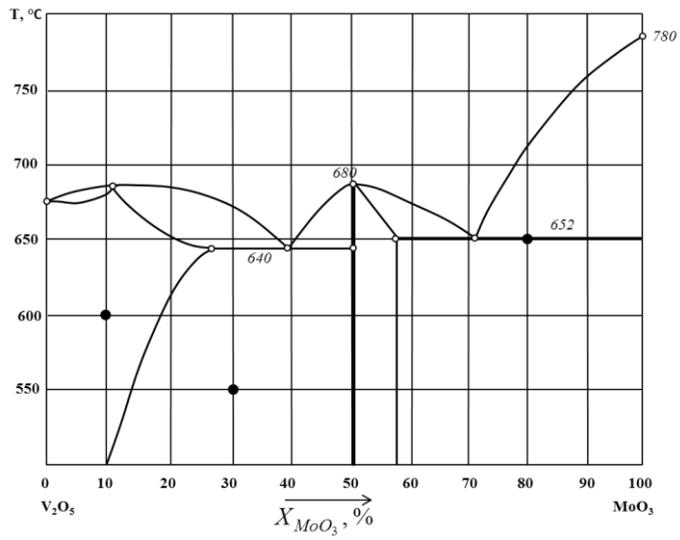
221.



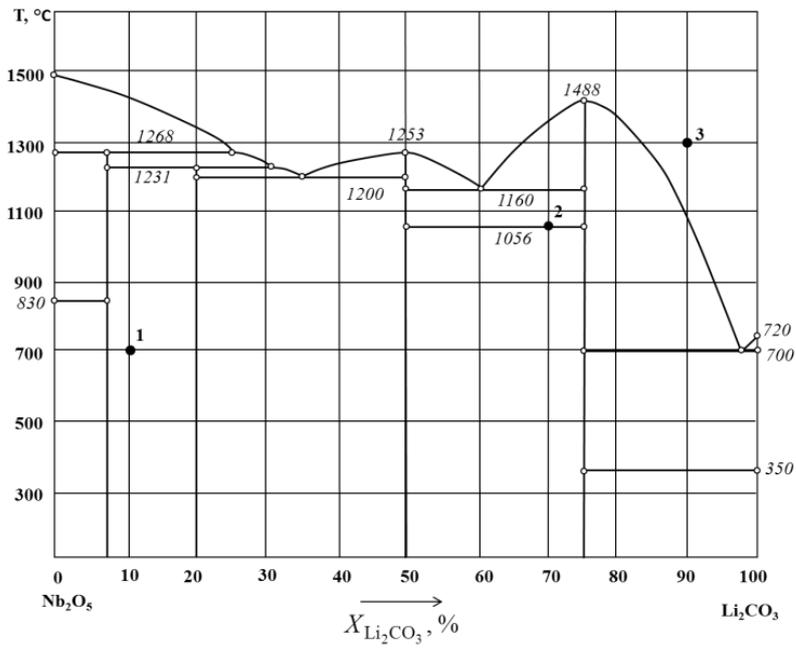
222.



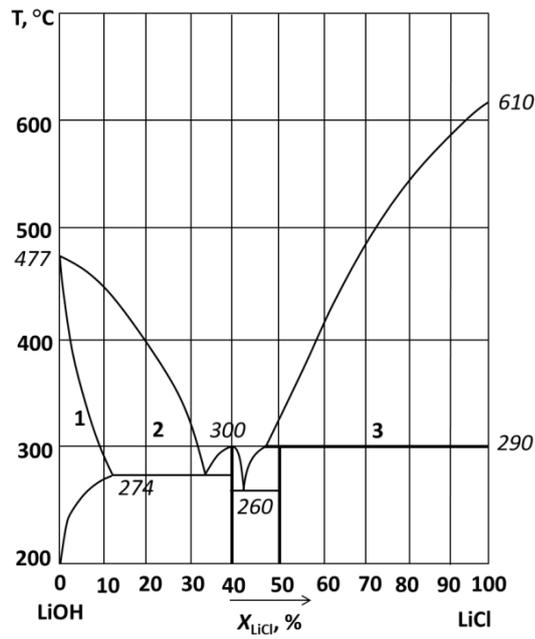
223.



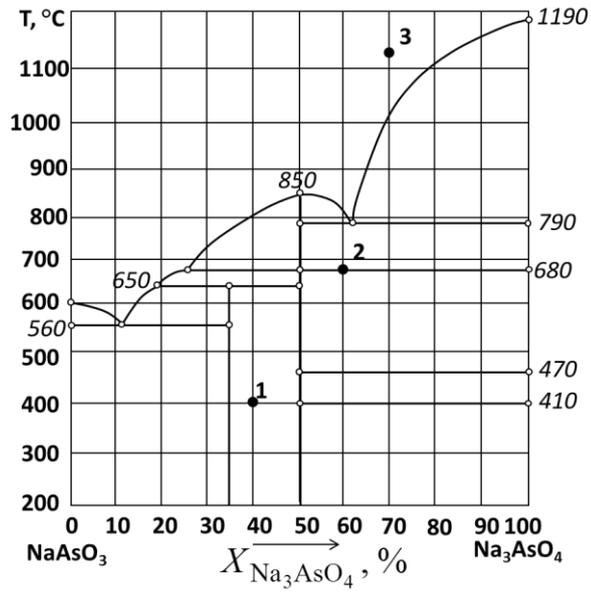
224.



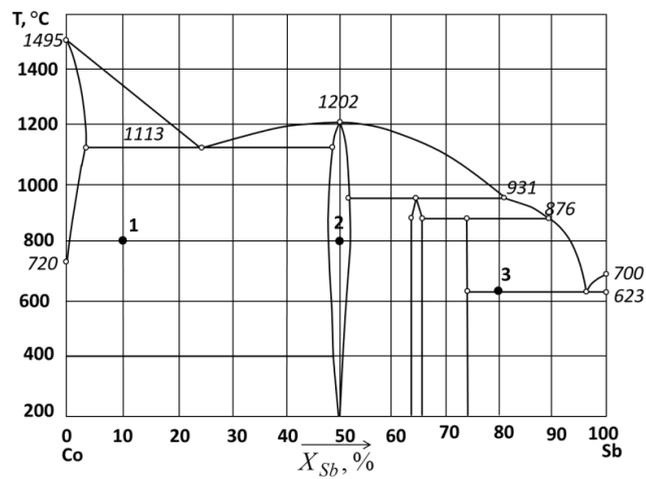
225.



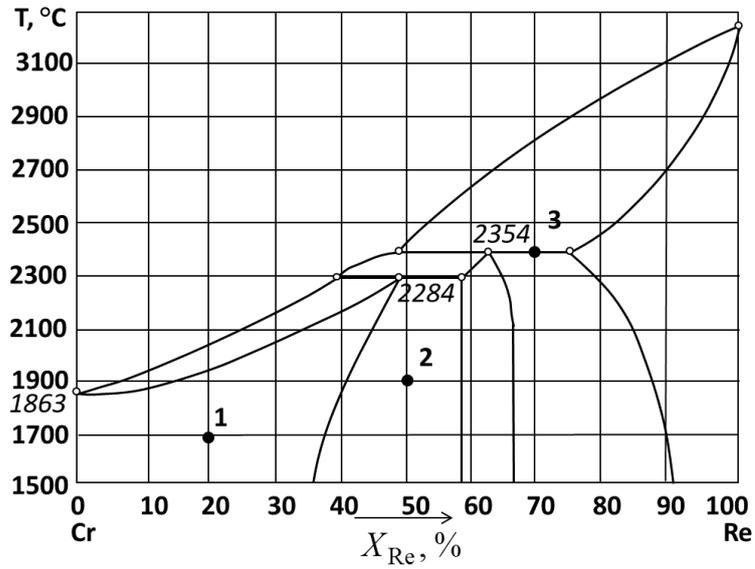
226.



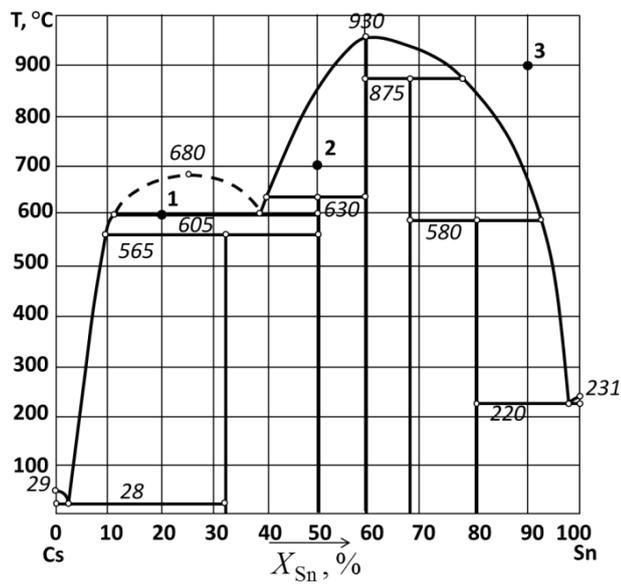
227.



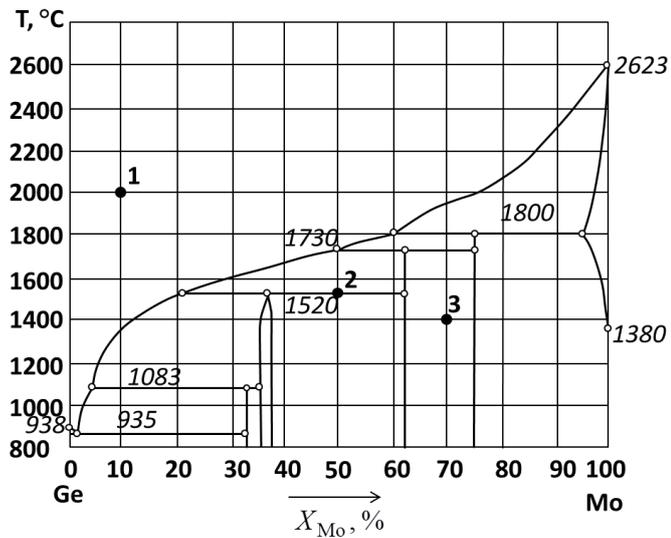
228.



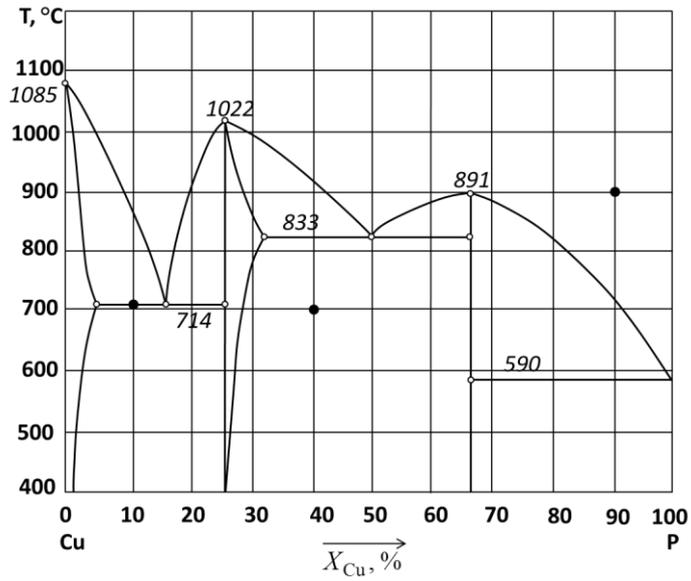
229.



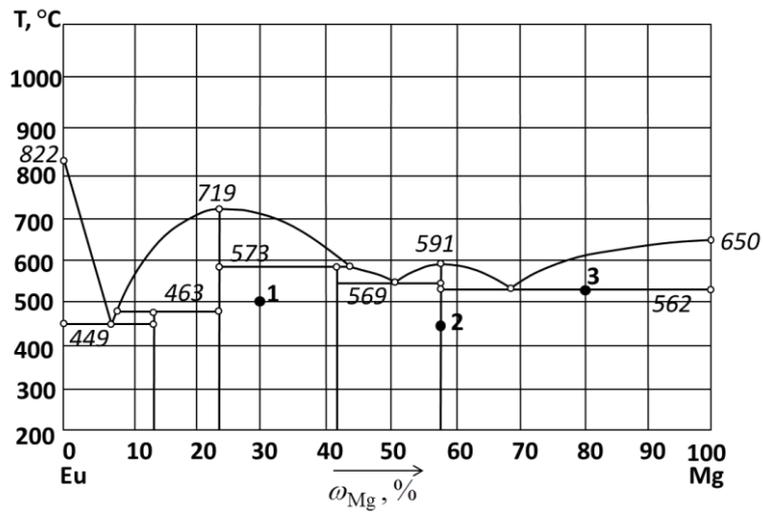
230.



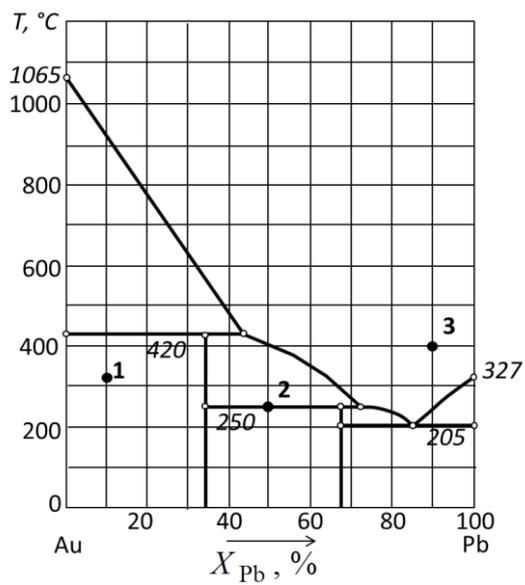
231.



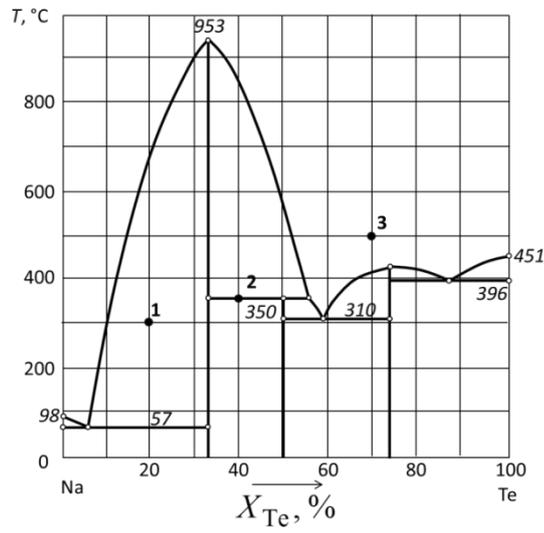
232.



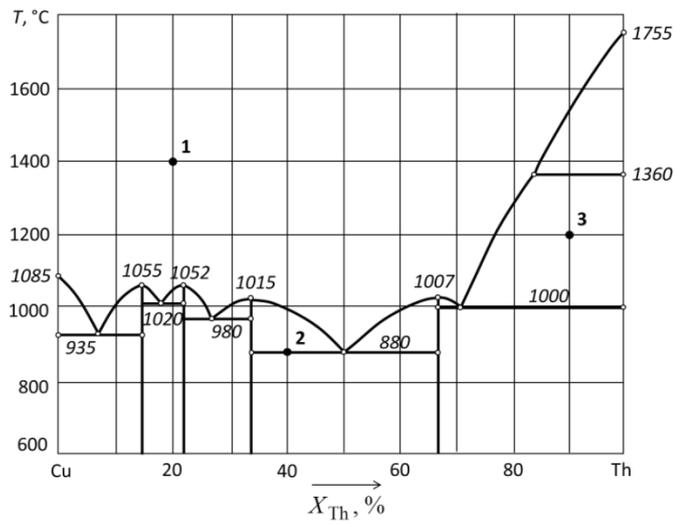
233.



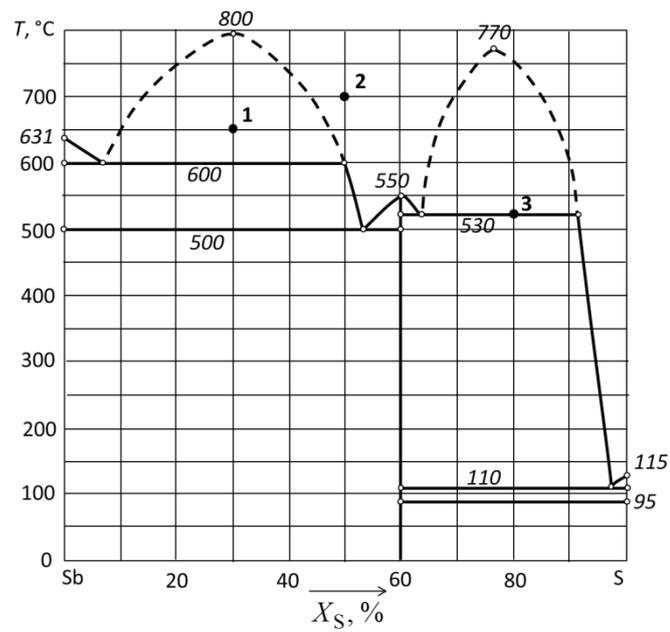
234.



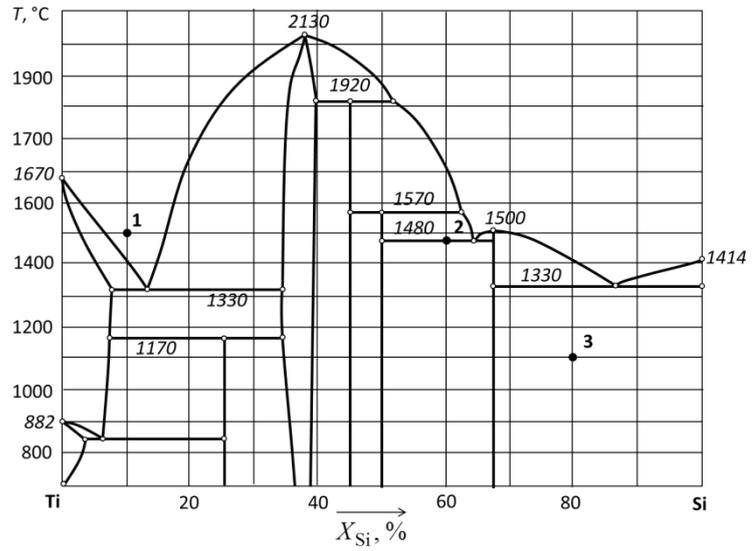
235.



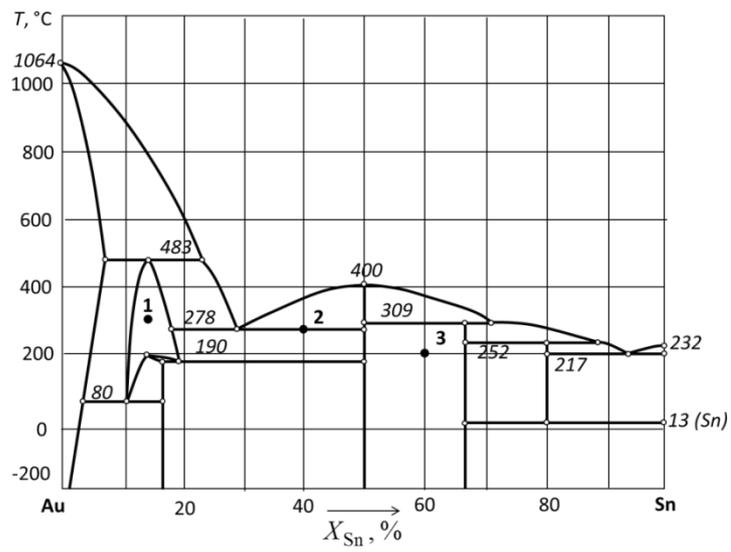
236.



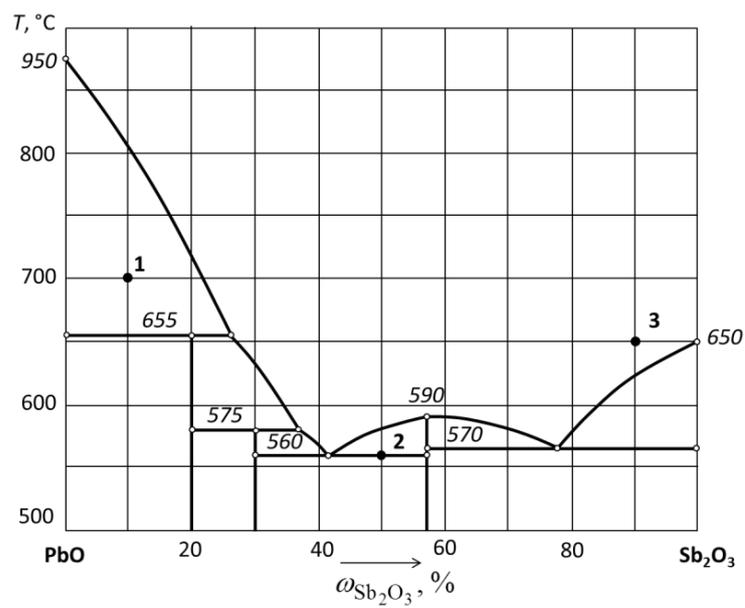
237.



238.



239.



240.

