

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

Кафедра общей и физической химии

Физическая химия  
Часть 2  
Методические указания для самостоятельной работы

Санкт-Петербург  
2013

## 1. ТЕМЫ ПРАКТИЧЕСКИХ ЗАНЯТИЙ

### 1.1. ОБЩИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ

Целью практических занятий ставится приобретение навыков выполнения основных химических расчетов. Для подготовки к практическим занятиям рекомендуется ознакомиться с материалом соответствующего практического занятия по конспектам лекций, учебникам и учебным пособиям. На практические занятия следует приносить конспекты лекций, **методические указания для самостоятельной работы**, средства вычислительной техники.

### 1.2. ТЕМЫ ПРАКТИЧЕСКИХ ЗАНЯТИЙ

№	Тема
1.	Расчет энергии Гиббса и константы равновесия при заданной температуре
2.	Расчет выхода реакции и равновесного состава реакции для идеального газа
3.	Расчет равновесного состава для реального газа
4.	Подготовка к контрольной работе
5.	Расшифровка фазовых диаграмм однокомпонентных систем
6.	Расшифровка фазовых диаграмм жидкость-газ
7.	Расшифровка фазовых диаграмм жидкость-жидкость
8.	Расшифровка двухкомпонентных фазовых диаграмм жидкость-твердое
9.	Расшифровка двухкомпонентных фазовых диаграмм жидкость-твердое
10.	Расшифровка двухкомпонентных фазовых диаграмм жидкость-твердое
11.	Построение двухкомпонентных фазовых диаграмм жидкость-твердое
12.	Построение двухкомпонентных фазовых диаграмм жидкость-твердое
13.	Расшифровка трехкомпонентных фазовых диаграмм жидкость-твердое
14.	Расшифровка трехкомпонентных фазовых диаграмм жидкость-твердое
15.	Расшифровка трехкомпонентных фазовых диаграмм водно-солевых систем
16.	Расшифровка трехкомпонентных фазовых диаграмм водно-солевых систем
17.	Защита лабораторных работ/переписка контрольных работ

## 2. ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ

### 2.1. ОБЩИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ

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

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

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

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

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

## 2.2. ТЕМЫ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ

№	Наименование лабораторных работ	№ лаб. работы
1	Техника безопасности и правила поведения в лаборатории	
2	Сборка лабораторных установок	
3	Экстракция (3536)	4
4	Давление насыщенного пара (3536)	1
5	Получение диаграммы состояния двухкомпонентной системы жидкость-газ (3533)	3
6	Получение кривой разгонки (3535)	2
7	Определение константы нестойкости (3533)	5
8	Кинетика окисления иодида калия персульфатом (3536)	6
9	Кинетика ионного обмена (гетерогенная кинетика) (3536)	7
10	Кинетика омыления эфира (3536)	8
11	Вискозиметр (3535)	
12	Разгонка бензина (3535)	

## 3. СЕМИНАРСКИЕ ЗАНЯТИЯ

### 3.1. ОБЩИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ

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.

### 3.2. ТЕМЫ СЕМИНАРСКИХ ЗАНЯТИЙ

№	Тема
1	Контрольная работа по расчету равновесного состава реакционной системы
2	Контрольная работа по фазовым диаграммам
3	Решение задач по кинетике
4	Защита лабораторных работ/переписка контрольных работ
5	Защита лабораторных работ/переписка контрольных работ

## 4. ОБЩИЙ ПЛАН ЛАБОРАТОРНЫХ И СЕМИНАРСКИХ ЗАНЯТИЙ

№	Тема	Вид занятия
1	Техника безопасности и правила поведения в лаборатории	С
2	Сборка лабораторных установок	ЛР
3	Экстракция (3534)	ЛР
4	Давление насыщенного пара (3534)	ЛР
5	<b>Контрольная работа по расчету равновесного состава реакционной системы</b>	С
6	Получение диаграммы состояния двухкомпонентной системы жидкость-газ (3533)	ЛР
7	Получение кривой разгонки (3535)	ЛР
8	Определение константы нестойкости (3533)	ЛР

№	Тема	Вид занятия
9	Кинетика окисления иодида калия персульфатом (3534)	ЛР
10	Кинетика ионного обмена (гетерогенная кинетика) (3534)	ЛР
11	Кинетика омыления эфира (3534)	ЛР
12	Расчет порядка и константы скорости реакции	С
13	Расчет порядка и константы скорости реакции	С
14	Самостоятельная работа по кинетике	С
15	<b>Контрольная работа по фазовым диаграммам</b>	С
16	Защита лабораторных работ	С
17	Защита лабораторных работ	С
18	Резерв	С

С – семинар; ЛР – лабораторная работа

## 5. КОНТРОЛЬНАЯ РАБОТА

### 5.1. ОБЩИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ

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

### 5.2. ПРИМЕРЫ КОНТРОЛЬНЫХ РАБОТ

#### 5.2.1. ПРИМЕР ЗАДАНИЯ ПЕРВОЙ 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.

#### 5.2.2. ПРИМЕР ЗАДАНИЯ ВТОРОЙ КОНТРОЛЬНОЙ РАБОТЫ

1. Дать расшифровку фазовой диаграммы, ответив на вопросы:

1.1. Какова растворимость компонентов в жидком состоянии (ограниченная или неограниченная)?

1.2. Образуются ли между компонентами химические соединения, при какой температуре, как они плавятся (без разложения или с разложением)?

1.3. Какие химические соединения образуются (химическая формула, состав в процентах по массе или мольных, химическое название)?

1.4. Какова растворимость компонентов и химических соединений в твердом состоянии? Если образуются твердые растворы, то какова область их существования и что определяет их кристаллическую решетку?

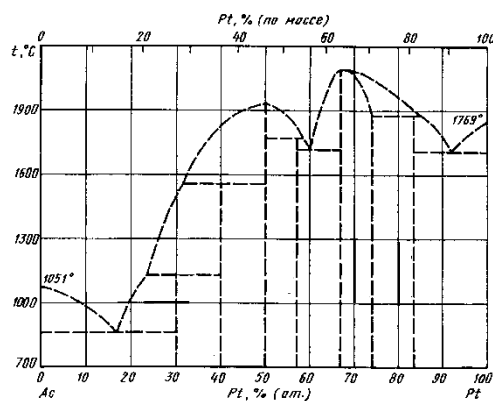
1.5. Меняются ли кристаллические модификации компонентов и химических соединений, при каких температурах протекают эти процессы?

1.6. Какие фазовые взаимодействия протекают на каждой изотерме диаграммы?

1.7. Каков состав наиболее тугоплавкой и наиболее легкоплавкой системы?

2. Охарактеризовать свойства каждого из образцов, заданных фигуративными точками на диаграмме, заполнив таблицу.

3. Построить кривые охлаждения.



№	Состав, % В	Кол-во фаз	Наименование фаз	Состав каждой фазы, % В	Относит. кол-во каждой фазы, %	$T_{\text{крис.}}$		Число степеней свободы
						Нач.	Кон.	
1								
2								

2. Построить фазовую диаграмму по предлагаемому описанию CaO (2570°C) и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2050°C) неограниченно растворимы в жидком состоянии и образуют четыре химических соединения. 3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> разлагается при температуре 1535°C на CaO и жидкость, содержащую 40 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Остальные химические соединения плавятся без разложения: 2CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при 1455 °C, CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при 1600°C и CaO·2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при 1720°C. Эвтектики образуются при температурах 1395°C (45 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 1400°C (52 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 1590°C (68 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) и 1700°C (81 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

## 6. ДОМАШНИЕ ЗАДАНИЯ

### 6.1. ОБЩИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ

В процессе изучения дисциплины студент должен выполнить \_\_\_\_\_ 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.

## 6.2. ТЕМЫ ДОМАШНИХ ЗАДАНИЙ

№	Тема	№ раздела	Кол-во задач
1.	Расчет константы равновесия при заданной температуре	6.3.3.1, 6.3.3.2	2
2.	Расчет равновесного состояния химической реакции	6.4.3.1, 6.4.3.2	2
3.	Однокомпонентные системы; уравнение Клаузиуса-Клапейрона	6.5.3.1, 6.5.3.2	2
4.	Двухкомпонентные диаграммы состояния жидкость-газ	6.6.3.1, 6.6.3.2	2
5.	Двухкомпонентные диаграммы состояния жидкость-твердое	6.7.3.1, 6.7.3.2	2
6.	Трехкомпонентные диаграммы состояния жидкость-твердое	6.8.3	1
7.	Водно-солевые диаграммы	6.9.3	1
	<b>Всего</b>		<b>12</b>

## 6.3. РАСЧЕТ КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ ПРИ ЗАДАННОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

### 6.3.1. КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

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

$$\ln K_{T_2} = \ln K_{T_1} + \frac{\Delta_r H_T^0}{R} \left( \frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right)$$

Уравнение изобары широко применяется для оценки констант гидролиза или диссоциации и произведения растворимости при нагревании растворов.

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

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

Следует обратить внимание на размерность. Следует использовать размерность энергии Гиббса Дж/моль.

По методу приведенных энергий Гиббса вычисляют константу равновесия по формуле

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

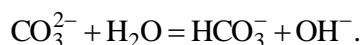
Значения  $\Delta_f H_0^0$  (энтальпии при абсолютном нуле) и  $\frac{G_T^0 - H_0^0}{T} = -\Phi_T$  (приведенной энергии Гиббса) приводятся в справочной литературе.

### 6.3.2. ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

#### 6.3.2.1. ПРИМЕНЕНИЕ УРАВНЕНИЯ ИЗОБАРЫ

**Пример 1.** Вычислить значение константы гидролиза карбоната натрия при 25 и 90°C.

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



2. Составить таблицу справочных данных, необходимых для расчета:

Компонент	$\text{OH}_{(aq)}^-$	$\text{HS}_{(aq)}^-$	$\text{H}_2\text{O}_{(ж)}$	$\text{S}_{(aq)}^{2-}$
$\Delta_f H_{298}^\circ$ , 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

$$\Delta_{h_1} G_{298}^\circ = [\Delta_f G_{298}^\circ(\text{OH}_{(aq)}^-) + \Delta_f G_{298}^\circ(\text{HCO}_3^-, \text{aq})] - [\Delta_f G_{298}^\circ(\text{H}_2\text{O}_l) + \Delta_f G_{298}^\circ(\text{CO}_3^{2-}, \text{aq})] =$$

$$= [(-157,35) + (-586,56)] - [(-237,23) + (-527,60)] = 20,92 \text{ кДж/моль}.$$

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

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

5. Вычислить тепловой эффект реакции гидролиза

$$\Delta_{h_1} H_{298}^\circ = [\Delta_f H_{298}^\circ(\text{OH}_{(aq)}^-) + \Delta_f H_{298}^\circ(\text{HCO}_3^-, \text{aq})] - [\Delta_f H_{298}^\circ(\text{H}_2\text{O}_l) + \Delta_f H_{298}^\circ(\text{CO}_3^{2-}, \text{aq})] =$$

$$= [(-230,02) + (-691,28)] - [(-285,83) + (-676,40)] = 40,93 \text{ кДж/моль}.$$

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

$$\ln K_{h_1}^{363} = \ln K_{h_1}^{298} + \frac{\Delta_{h_1} H_{298}^\circ}{R} \cdot \frac{363 - 298}{363 \cdot 298} = -8,45 + \frac{40930}{8,31} \cdot \frac{363 - 298}{363 \cdot 298} = -5,49;$$

$$K_{h_1}^{363} = e^{\ln K_{h_1}^{363}} = e^{-5,49} = 4,13 \cdot 10^{-3}.$$

### 6.3.2.2. МЕТОД ТЕМКИНА-ШВАРЦМАНА

**Пример 2.** 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	$\text{NH}_3(\text{r})$	$\text{O}_2(\text{r})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{r})$	$\text{NO}(\text{r})$
$\Delta_f H_{298}^\circ$ , кДж/моль	-45,94	0	-241,81	91,26
$S_{298}^\circ$ , Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>	192,66	205,04	188,72	210,64
$a$ , Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>	29,80	31,46	30,00	29,58
$b \cdot 10^3$ , Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>	25,48	3,39	10,71	3,85
$c \cdot 10^{-5}$ , Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>	-1,67	-3,77	0,33	-0,59

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

$$\Delta_r H_{298}^\circ = [6\Delta_f H_{298}^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(g)}) + 4\Delta_f H_{298}^\circ(\text{NO}_{(g)})] - [4\Delta_f H_{298}^\circ(\text{NH}_3(\text{g})) + 5\Delta_f H_{298}^\circ(\text{O}_2(\text{g}))] =$$

$$= [6(-241,81) + 4 \cdot 91,26] - [4(-45,94) + 5 \cdot 0] = -902,06 \text{ кДж/моль}.$$

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

$$\Delta_r S_{298}^\circ = [6S_{298}^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(g)}) + 4S_{298}^\circ(\text{NO}_{(g)})] - [4S_{298}^\circ(\text{NH}_3(\text{g})) + 5S_{298}^\circ(\text{O}_2(\text{g}))] =$$

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

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

$$\Delta_r a = [6a(\text{H}_2\text{O}_{(g)}) + 4a(\text{NO}_{(g)})] - [4a(\text{NH}_3(\text{g})) + 5a(\text{O}_2(\text{g}))] =$$

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

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

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

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

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

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

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

6. Подставить данные в расчетную формулу:

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

$$\Delta_r G_{850}^0 = \Delta_r H_{298}^0 - 850 \cdot \Delta_r S_{298}^0 - 850 \cdot (\Delta_r a M_0 + \Delta_r b M_1 + \Delta_r c' M_{-2}) =$$

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

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

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

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

7. Вычислить константу равновесия по формуле:

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

### 6.3.2.3. МЕТОД ПРИВЕДЕННЫХ ЭНЕРГИЙ ГИББСА

**Пример 3.** 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.** 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	$\text{NH}_3_{(г)}$	$\text{O}_2_{(г)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(г)}$	$\text{NO}_{(г)}$
$\Delta_f H_0^0, \text{ кДж/моль}$	-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:

$$\Delta_r H_0^0 = [6\Delta_f H_0^0(\text{H}_2\text{O}_{(г)}) + 4\Delta_f H_0^0(\text{NO}_{(г)})] - [4\Delta_f H_0^0(\text{NH}_3_{(г)}) + 5\Delta_f H_0^0(\text{O}_2_{(г)})] =$$

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



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:

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

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

### 6.3.3. ЗАДАЧИ ДЛЯ РЕШЕНИЯ

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

№	Вещество	Процесс	T, °C	$\Delta_f G_{298}^{\circ}; \Delta_f H_{298}^{\circ}$ , кДж/моль
1.	(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> Ba	гидролиз	60	$\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{CH}_3\text{COOH}_{aq}) = -485,20$ $\Delta_f G_{298}^{\circ}(\text{CH}_3\text{COOH}_{aq}) = -396,50$
2.	Ag <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	растворимость	80	$\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{Ag}_2\text{CO}_3) = -506,11$ $\Delta_f G_{298}^{\circ}(\text{Ag}_2\text{CO}_3) = -437,23$
3.	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	гидролиз	80	$\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{NH}_4\text{OH}_{aq}) = -366,20$ $\Delta_f G_{298}^{\circ}(\text{NH}_4\text{OH}_{aq}) = -264,00$
4.	Hg <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	растворимость	90	$\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{Hg}_2\text{CrO}_4) = -735,65$ $\Delta_f G_{298}^{\circ}(\text{Hg}_2\text{CrO}_4) = -629,69$
5.	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	гидролиз	70	См. краткий справочник
6.	CaCO <sub>3</sub>	растворимость	60	См. краткий справочник
7.	Na <sub>2</sub> HPO <sub>3</sub>	гидролиз	90	См. краткий справочник
8.	CaSO <sub>4</sub>	растворимость	70	См. краткий справочник
9.	FeCl <sub>3</sub>	гидролиз	60	$\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{FeOH}_{aq}^{2+}) = -286,2$ $\Delta_f G_{298}^{\circ}(\text{FeOH}_{aq}^{2+}) = -229,4$
10.	PbCl <sub>2</sub>	растворимость	80	$\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{Pb}_{aq}^{2+}) = -0,92$ $\Delta_f G_{298}^{\circ}(\text{Pb}_{aq}^{2+}) = -24,4$
11.	MnCl <sub>2</sub>	гидролиз	70	$\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{MnOH}_{aq}^{+}) = -445,6$ $\Delta_f G_{298}^{\circ}(\text{MnOH}_{aq}^{+}) = -406,8$
12.	Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	растворимость	90	$\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{Li}_3\text{PO}_4) = -2095,35$ $\Delta_f G_{298}^{\circ}(\text{Li}_3\text{PO}_4) = -1965,97$
13.	Sn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	гидролиз	80	$\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{SnOH}_{aq}^{+}) = -287,0$ $\Delta_f G_{298}^{\circ}(\text{SnOH}_{aq}^{+}) = -255,2$
14.	PbI <sub>2</sub>	растворимость	80	$\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{Pb}_{aq}^{2+}) = -0,92$ $\Delta_f G_{298}^{\circ}(\text{Pb}_{aq}^{2+}) = -24,4$
15.	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	гидролиз	70	$\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{ZnOH}_{aq}^{+}) = -383,3$ $\Delta_f G_{298}^{\circ}(\text{ZnOH}_{aq}^{+}) = -333,3$
16.	HCOOK	гидролиз	90	$\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{HCOOH}_{aq}) = -426,2$ $\Delta_f G_{298}^{\circ}(\text{HCOOH}_{aq}) = -373,0$
17.	K <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	гидролиз	60	См. краткий справочник
18.	Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	растворимость	60	См. краткий справочник для α-формы
19.	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	гидролиз	80	См. краткий справочник
20.	AgCN	растворимость	80	$\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{AgCN}) = -145,91$ $\Delta_f G_{298}^{\circ}(\text{AgCN}) = -156,90$

№	Вещество	Процесс	T, °C	$\Delta_f G_{298}^{\circ}; \Delta_f H_{298}^{\circ}$ , кДж/моль
21.	KHCO <sub>3</sub>	гидролиз	70	$\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{H}_2\text{CO}_3, \text{aq}) = -699,0$ $\Delta_f G_{298}^{\circ}(\text{H}_2\text{CO}_3, \text{aq}) = -623,3$
22.	BaCO <sub>3</sub>	растворимость	60	$\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{BaCO}_3) = -1201,0$ $\Delta_f G_{298}^{\circ}(\text{BaCO}_3) = -1123,0$
23.	Na <sub>2</sub> S	гидролиз	90	См. краткий справочник
24.	Zn(OH) <sub>2</sub>	растворимость	90	См. краткий справочник
25.	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	гидролиз	60	См. краткий справочник
26.	CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	растворимость	70	$\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{CaC}_2\text{O}_4) = -1351,85$ $\Delta_f G_{298}^{\circ}(\text{CaC}_2\text{O}_4) = -1276,82$
27.	NaNO <sub>2</sub>	гидролиз	80	$\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{HNO}_2, \text{aq}) = -55,8$ $\Delta_f G_{298}^{\circ}(\text{HNO}_2, \text{aq}) = -115,9$ $\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{NO}_2^-, \text{aq}) = -37,07$ $\Delta_f G_{298}^{\circ}(\text{NO}_2^-, \text{aq}) = -104,60$
28.	MgCO <sub>3</sub>	растворимость	70	См. краткий справочник
29.	Fe(OH) <sub>2</sub>	растворимость	70	$\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{Fe(OH)}_2) = -561,68$ $\Delta_f G_{298}^{\circ}(\text{Fe(OH)}_2) = -479,74$
30.	FeCO <sub>3</sub>	растворимость	90	См. краткий справочник

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

№	Реакция	Температура, °C
31.	$2\text{HBr}_{(r)} = \text{H}_{2(r)} + \text{Br}_{2(r)}$	827
32.	$\text{CO}_{2(r)} + 4\text{H}_{2(r)} = \text{CH}_{4(r)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(r)}$	427
33.	$2\text{HCl}_{(r)} = \text{Cl}_{2(r)} + \text{H}_{2(r)}$	1227
34.	$2\text{N}_{2(r)} + \text{O}_{2(r)} = 2\text{N}_2\text{O}_{(r)}$ ; $\Delta_f H_0^{\circ}(\text{N}_2\text{O}) = 85,44 \text{ кДж/моль}; \Phi_{1500}^{\text{N}_2\text{O}} = 251 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$	1227
35.	$\text{N}_{2(r)} + \text{O}_{2(r)} = 2\text{NO}_{(r)}$	1127
36.	$4\text{HCl}_{(r)} + \text{O}_{2(r)} = 2\text{H}_2\text{O}_{(r)} + 2\text{Cl}_{2(r)}$	427
37.	$\text{CO}_{(r)} + 3\text{H}_{2(r)} = \text{CH}_{4(r)} + \text{H}_2\text{O}_{(r)}$	427
38.	$2\text{H}_2\text{S}_{(r)} = 2\text{H}_{2(r)} + \text{S}_{2(r)}$	727
39.	$\text{H}_{2(r)} + \text{CO}_{2(r)} = \text{CO}_{(r)} + \text{H}_2\text{O}_{(r)}$	527
40.	$2\text{H}_2\text{O}_{(r)} = 2\text{H}_{2(r)} + \text{O}_{2(r)}$	1327
41.	$2\text{CO}_{2(r)} = 2\text{CO}_{(r)} + \text{O}_{2(r)}$	1727
42.	$2\text{SO}_{2(r)} = 2\text{O}_{2(r)} + \text{S}_{2(r)}$	527
43.	$\text{CO}_{(r)} + 2\text{H}_{2(r)} = \text{CH}_4\text{O}_{(r)}$ , метанол	427
44.	$\text{C}_2\text{H}_6\text{(r)} = \text{C}_2\text{H}_4\text{(r)} + \text{H}_2\text{(r)}$	627
45.	$3\text{H}_{2(r)} + \text{N}_{2(r)} = 2\text{NH}_3\text{(r)}$	527
46.	$\text{CH}_4\text{(r)} + \text{CO}_2\text{(r)} = 2\text{CO}_{(r)} + 2\text{H}_2\text{(r)}$	527
47.	$2\text{CO}_{(r)} + 2\text{H}_2\text{(r)} = \text{CH}_4\text{(r)} + \text{CO}_2\text{(r)}$	727
48.	$\text{CO}_{(r)} + \text{H}_2\text{O}_{(r)} = \text{CO}_2\text{(r)} + \text{H}_2\text{(r)}$	927
49.	$2\text{HI}_{(r)} = \text{H}_{2(r)} + \text{I}_{2(r)}$	727
50.	$2\text{NO}_2\text{(r)} = 2\text{NO}_{(r)} + \text{O}_{2(r)}$	727
51.	$\text{H}_2\text{(r)} + \text{CO}_{(r)} = \text{HCOH}_{(r)}$ (формальдегид)	727

№	Реакция	Температура, °С
52.	$3\text{CO}_{(r)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(r)} = \text{CH}_3\text{OH}_{(r)} + 2\text{CO}_2_{(r)}$	127
53.	$\text{CO}_2_{(r)} + 3\text{H}_2_{(r)} = \text{CH}_3\text{OH}_{(r)} + \text{H}_2\text{O}_{(r)}$	627
54.	$2\text{CH}_4_{(r)} = \text{C}_2\text{H}_2_{(r)} + 3\text{H}_2_{(r)}$	1273
55.	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_{(r)} = \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_{(r)} + \text{H}_2_{(r)}$ этанол                      ацетальдегид	523
56.	$2\text{SO}_3_{(r)} = 2\text{SO}_2_{(r)} + \text{O}_2_{(r)}$	1227
57.	$2\text{NO}_2_{(r)} = \text{N}_2_{(r)} + 2\text{O}_2_{(r)}$	627
58.	$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}_{(r)} = \text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ ацетальдегид	727
59.	$\text{C}_2\text{H}_4_{(r)} + \text{H}_2\text{O}_{(r)} = \text{C}_2\text{H}_6\text{O}_{(r)}$ этанол	927
60.	$\text{C}_2\text{H}_6_{(r)} = \text{C}_2\text{H}_4_{(r)} + \text{H}_2_{(r)}$	727

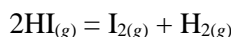
## 6.4. РАСЧЕТ СОСТАВА РАВНОВЕСНОЙ ГАЗОВОЙ СМЕСИ

### 6.4.1. КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

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

### 6.4.2. ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

**Пример 4.** Определить степень диссоциации йодоводорода на водород и йод



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

**Решение.** 1. Степень диссоциации йодоводорода обозначают греческой буквой  $\alpha$ .

2. Составляют материальный баланс реакции.

Полагают, что для проведения реакции было взято  $n$  моль HI. При протекании реакции прореагировало  $n\alpha$  моль HI. Согласно уравнению реакции, из 2 моль HI образуется по 1 моль  $\text{H}_2$  и  $\text{I}_2$ . Следовательно, если на момент равновесия в реакцию вступает  $n\alpha$  моль HI, то образуется по  $n\alpha/2$  моль  $\text{H}_2$  и  $\text{I}_2$ .

	$2\text{HI}_{(g)} = \text{I}_{2(g)} + \text{H}_{2(g)}$		
Вещество	HI	$\text{I}_2$	$\text{H}_2$
Было:	$n$	0	0
Реакция:	$-n\alpha$	$n\alpha/2$	$n\alpha/2$
Итого:	$n - n\alpha$	$n\alpha/2$	$n\alpha/2$

3. Устанавливают выражение для суммарного количества вещества всех компонентов:

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

4. Определяют выражения для равновесных мольных долей компонентов системы согласно формуле

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

где  $n_i$  – количество вещества отдельного компонента (берут из строчки «Итого» материального баланса);  $\sum n_i$  – суммарное количество вещества всех компонентов, выражение для которого определено при выполнении п. 3.

$$x_{\text{HI}} = \frac{n_{\text{HI}}}{\sum n_i} = \frac{n - n\alpha}{n} = 1 - \alpha; \quad x_{\text{I}_2} = \frac{n_{\text{I}_2}}{\sum n_i} = \frac{n\alpha/2}{n} = \frac{\alpha}{2}; \quad x_{\text{H}_2} = \frac{n_{\text{H}_2}}{\sum n_i} = \frac{n\alpha/2}{n} = \frac{\alpha}{2}.$$

5. Определяют выражения для равновесных парциальных давлений компонентов согласно формуле

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

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

$$p_{\text{HI}} = x_{\text{HI}} P_{\Sigma} = (1 - \alpha) P_{\Sigma}; \quad p_{\text{I}_2} = x_{\text{I}_2} P_{\Sigma} = \frac{\alpha}{2} P_{\Sigma}; \quad p_{\text{H}_2} = x_{\text{H}_2} P_{\Sigma} = \frac{\alpha}{2} P_{\Sigma}.$$

6. Составляют уравнение константы равновесия процесса диссоциации йодоводорода

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

и подставляют в полученное уравнение определенные в п. 5 выражения для парциальных давлений компонентов:

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

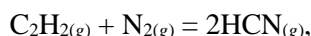
7. Упрощают полученное уравнение:

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

и решают его относительно  $\alpha$ :

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

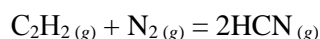
**Пример 5.** Вычислить состав равновесной смеси, образующейся при протекании реакции



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

**Решение.** 1. Обозначают количество вещества, израсходованного или образовавшегося в реакции греческой буквой  $\alpha$ .

2. Составляют материальный баланс реакции. При исходных веществах в уравнении реакции находятся одинаковые, единичные коэффициенты, следовательно, каждого из них прореагировало  $\alpha$  моль. Перед формулой цианистого водорода стоит коэффициент 2, следовательно, его образовалось  $2\alpha$  моль, т.е. в два раза больше, чем прореагировало азота или ацетилена.



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

3. Устанавливают выражение для суммарного количества вещества всех компонентов:

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

4. Определяют выражения для равновесных мольных долей компонентов согласно формуле

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

где  $n_i$  – количество вещества отдельного компонента (берут из строчки «Итого» материального баланса);  $\sum n_i$  – суммарное количество вещества всех компонентов, выражение для которого определено в п. 3.

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

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

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

5. Составляют выражения для равновесных парциальных давлений компонентов согласно формуле

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

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

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

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

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

6. Составляют уравнение константы равновесия:

$$K_p = \frac{p_{\text{HCN}}^2}{p_{\text{C}_2\text{H}_2} p_{\text{N}_2}}.$$

7. Подставляют в полученное уравнение определенные в п. 5 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 решают его относительно  $\alpha$ :

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

8. Подставляют полученное значение  $\alpha$  в выражения мольных долей, выведенные в п. 4 и вычисляют равновесный состав системы:

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

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

9. Выполняют проверку: сумма мольных долей компонентов должна быть равна единице:

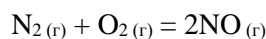
$$x_{\text{C}_2\text{H}_2} + x_{\text{N}_2} + x_{\text{HCN}} = 0,43 + 0,43 + 0,14 = 1.$$

**Пример 6.** Рассчитать выход оксида азота (II), образующегося из азота и кислорода по реакции  $\text{N}_{2(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{NO}_{(\text{г})}$  при температуре 2500 К и давлении 2 атм., если объемная доля азота в исходной реакционной смеси, состоящей из азота и кислорода, составила 70 %, а константа равновесия равна  $3,5 \cdot 10^{-3}$ .

**Решение.** 1. Обозначают количество вещества, израсходованного или образующегося по реакции греческой буквой  $\alpha$ .

2. Составляют материальный баланс реакции. Для газов объемная доля численно равна мольной доле. При исходных веществах в уравнении реакции находятся одинаковые, единичные коэффициенты, следовательно, каждого из них прореагировало  $\alpha$  моль. Перед формулой оксида

азота (II) стоит коэффициент 2, следовательно, его образовалось  $2\alpha$  моль, т.е. в два раза больше, чем прореагировало азота или кислорода



Вещество	$\text{N}_2$	$\text{O}_2$	$\text{NO}$
Было, моль:	0,7	0,3	0
Реакция, моль:	$-\alpha$	$-\alpha$	$2\alpha$
Итого:	$0,7-\alpha$	$0,3-\alpha$	$2\alpha$

3. Устанавливают выражение для суммарного количества вещества всех компонентов:

$$\sum n_i = n_{\text{N}_2} + n_{\text{O}_2} + n_{\text{NO}} = 0,7 - \alpha + 0,3 - \alpha + 2\alpha = 1$$

4. Определяют выражения для равновесных мольных долей компонентов согласно формуле

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

где  $n_i$  – количество вещества отдельного компонента (берут из строчки «Итого» материального баланса);  $\sum n_i$  – суммарное количество вещества всех компонентов, выражение для которого определено в п. 3.

$$x_{\text{N}_2} = \frac{n_{\text{N}_2}}{\sum n_i} = \frac{0,7 - \alpha}{1} = 0,7 - \alpha;$$

$$x_{\text{O}_2} = \frac{n_{\text{O}_2}}{\sum n_i} = \frac{0,3 - \alpha}{1} = 0,3 - \alpha;$$

$$x_{\text{NO}} = \frac{n_{\text{NO}}}{\sum n_i} = \frac{2\alpha}{1} = 2\alpha.$$

5. Составляют выражения для равновесных парциальных давлений компонентов согласно формуле

$$p_i = x_i P_\Sigma,$$

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

$$p_{\text{N}_2} = x_{\text{N}_2} \cdot P_\Sigma = (0,7 - \alpha) \cdot P_\Sigma;$$

$$p_{\text{O}_2} = x_{\text{O}_2} \cdot P_\Sigma = (0,3 - \alpha) \cdot P_\Sigma;$$

$$p_{\text{NO}} = x_{\text{NO}} \cdot P_\Sigma = 2\alpha \cdot P_\Sigma.$$

6. Составляют уравнение константы равновесия:

$$K_P = \frac{p_{\text{NO}}^2}{p_{\text{N}_2} \cdot p_{\text{O}_2}}.$$

7. Подставляют в полученное уравнение определенные в п. 5 парциальные давления компонентов

$$K_P = \frac{4\alpha^2 P_\Sigma^2}{(0,7 - \alpha) \cdot (0,3 - \alpha) \cdot P_\Sigma^2} = \frac{4\alpha^2}{0,21 - \alpha + \alpha^2}$$

и решают его относительно  $\alpha$ :

$$4\alpha^2 = K_P \cdot (0,21 - \alpha + \alpha^2) = 0,21 \cdot K_P - K_P \cdot \alpha + K_P \cdot \alpha^2 \Rightarrow$$

$$(4 - K_P) \cdot \alpha^2 + K_P \cdot \alpha - 0,21 \cdot K_P = 0 \Leftrightarrow$$

$$3,9965 \cdot \alpha^2 + 3,5 \cdot 10^{-3} \cdot \alpha - 7,35 \cdot 10^{-4} = 0;$$

$$D = b^2 - 4ac = (3,5 \cdot 10^{-3})^2 - 4 \cdot 3,9965 \cdot (-7,35 \cdot 10^{-4}) = 0,0117;$$

$$\sqrt{D} = \sqrt{0,0117} = 0,108.$$

$$\alpha = \frac{-b \pm \sqrt{D}}{2a} = \frac{-3,5 \pm 0,108}{2 \cdot 3,9965} \Rightarrow \begin{cases} \alpha = \frac{-3,5 \cdot 10^{-3} + 0,108}{7,993} = 0,013; \\ \alpha = \frac{-3,5 \cdot 10^{-3} - 0,108}{7,993} = -0,014. \end{cases}$$

Значение  $\alpha = -0,014$  не является верным, т.к. оно меньше 0.

8. Рассчитывают теоретически возможный выход продукта реакции. Расчет ведут по уравнению реакции относительно того из исходных веществ, количество которого взято для проведения процесса в недостатке. В данном случае теоретически возможный выход следует вычислять по кислороду. Теоретическое количество оксида азота (II)

$$n_{\text{NO}}^{\text{T}} = 2 \cdot n_{\text{O}_2} = 2 \cdot 0,3 = 0,6 \text{ моль}.$$

9. Рассчитывают практическое количество NO, образовавшееся по реакции:

$$n_{\text{NO}}^{\text{пр.}} = 2 \cdot \alpha = 2 \cdot 0,013 = 0,026 \text{ моль}.$$

10. Рассчитывают выход продукта реакции в долях от теоретически возможного по уравнению

$$\omega_{\text{вых.}} = \frac{n_{\text{NO}}^{\text{пр.}}}{n_{\text{NO}}^{\text{T}}} \cdot 100\% = \frac{0,026}{0,6} \cdot 100 = 4,33\%.$$

### 6.4.3. ЗАДАЧИ ДЛЯ РЕШЕНИЯ

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

61. Вычислить степень диссоциации четырехоксида азота на оксид азота (IV) по реакции  $\text{N}_2\text{O}_{4(\text{r})} = 2\text{NO}_{2(\text{r})}$ , если при температуре 50 °C и давлении 0,93 атм. константа равновесия равна 0,83.

62. При 3000 К для реакции  $2\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})} = 2\text{H}_{2(\text{r})} + \text{O}_{2(\text{r})}$   $pK_p = 2,71$ . При каком давлении степень диссоциации водяного пара уменьшится в два раза, если вначале давление равнялось 50,7 кПа?

63. При 50 °C и 34,8 кПа степень диссоциации  $\text{N}_2\text{O}_4$  на две молекулы оксида азота (IV) равна 61,56 %. Определить, при каком давлении степень диссоциации  $\text{N}_2\text{O}_4$  при указанной температуре будет равна 50 %.

64. Определить степень диссоциации фосгена по реакции  $\text{COCl}_{2(\text{r})} = \text{CO}_{(\text{r})} + \text{Cl}_{2(\text{r})}$ , если при температуре 600 °C и давлении 1,36 атм. величина константы равновесия равна 6,39.

65. Определить степень диссоциации молекулы йода на атомы, если при температуре 1227 °C и давлении 0,5 атм. константа равновесия равна 1,47.

66. При 494 °C и 99,0 кПа степень диссоциации оксида азота (IV) на оксид азота (II) и кислород составляет 74,33 %. Вычислить давление, при котором степень диссоциации равна 80 %.

67. Вычислить степень превращения оксида углерода (II) по реакции  $2\text{CO}_{(\text{r})} = \text{C}_{(\text{тв})} + \text{CO}_{2(\text{r})}$  при температуре 727 °C и давлении 202,6 кПа, если константа равновесия равна 0,61.

68. Вычислить степень диссоциации хлорида фосфора (V) на хлорид фосфора (III) и хлор при температуре 230 °C и давлении  $8,104 \cdot 10^5$  Па, если константа равновесия равна 0,553.

69. Вычислить давление, при котором степень диссоциации фосгена на угарный газ и хлор при температуре 427 °C составит 10 %, если константа равновесия равна 0,1.

70. Вычислить выход CO, образующегося 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 727 °C и атмосферном давлении, если константа равновесия равна 18,47.

71. Вычислить давление, при котором выход угарного газа, образующегося 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 727 °C и константе равновесия 18,47 составит 90 %.

72. Вычислить выход хлорида фосфора (V), образующегося из хлорида фосфора (III) и хлора при температуре 227 °C и давлении 2 атм., если константа равновесия равна 1,81.



73. Вычислить выход метанола по реакции  $\text{CO}_{(г)} + 2\text{H}_{2(г)} = \text{CH}_3\text{O}_{(г)}$  при температуре 177 °С и давлении 1 атм., если константа равновесия равна 0,11.

74. Вычислить давление, при котором выход метанола по реакции  $\text{CO}_{(г)} + 2\text{H}_{2(г)} = \text{CH}_3\text{O}_{(г)}$  при температуре 127 °С и константе равновесия 2,01 составит 90 %.

75. При 830 °С и 101,3 кПа степень диссоциации сероводорода  $2\text{H}_2\text{S}_{(г)} = 2\text{H}_{2(г)} + \text{S}_{2(г)}$  равна 8,7 %. Определить константу равновесия  $K_p$  этой реакции.

76. При 1900 К и 101,3 кПа степень диссоциации  $\text{CO}_2$  на угарный газ и кислород равна 1 %. Определить константу равновесия и рассчитать степень диссоциации  $\text{CO}_2$  при давлении  $202,6 \cdot 10^3$  Па.

77. Вычислить степень диссоциации йодоводорода на водород и йод при температуре 444 °С и давлении 20 атм., если константа равновесия равна 0,02. При каком давлении степень диссоциации составит 80 %?

78. Вычислить степень диссоциации молекулы брома на атомы при температуре 1440 К и атмосферном давлении, если величина константы равновесия равна 0,04.

79. Вычислить степень диссоциации молекулы хлора на атомы при температуре 1500 К и атмосферном давлении, если величина константы равновесия равна 0,14.

80. При 727 °С константа равновесия диссоциации оксида серы (VI) на оксид серы (IV) и кислород равна 2,36. Определить, при каком давлении степень диссоциации  $\text{SO}_3$  составит 60 %?

81. При каком давлении степень превращения оксида серы (IV) в оксид серы (VI) по реакции  $2\text{SO}_{2(г)} + \text{O}_{2(г)} = 2\text{SO}_{3(г)}$  составит 90 % при температуре 627 °С и константе равновесия 48,28.

82. Вычислить давление, при котором степень диссоциации хлорида фосфора (V) на хлорид фосфора (III) и хлор составит 40 % при температуре 227 °С, если константа равновесия равна 0,553.

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

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

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

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

87. 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.

88. 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.

89. 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 90 %; константа равновесия равна 48.

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

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

91. Рассчитать выход NO и равновесный состав газовой смеси после протекания реакции  $\text{N}_{2(г)} + \text{O}_{2(г)} = 2\text{NO}_{(г)}$  при 2500 °С, если константа равновесия равна 0,0035, а объемная доля азота в исходной газовой смеси составила 60 %.

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

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

94. Рассчитать выход эфира и равновесный состав смеси, полученной в результате взаимодействия 1 моль кислоты и 2 моль спирта по реакции  $\text{CH}_3\text{COOH}_{(г)} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(г)} = \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5_{(г)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)}$ , протекающей при температуре 110 °С и атмосферном давлении, если константа равновесия равна 8,73.

95. Для реакции  $\text{CO}_{(г)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)} = \text{H}_{2(г)} + \text{CO}_{2(г)}$ , протекающей при температуре 660 °С константа равновесия равна 1. Рассчитать какие объемные доли CO и  $\text{H}_2\text{O}$  должна содержать

исходная смесь газов, смеси, чтобы в состоянии равновесия объемная доля  $\text{CO}_2$  составила 20% и объемная доля водорода составила 20 %.

96. Вычислить равновесный состав газовой смеси после разложения 1 моль иодоводорода по реакции  $2\text{HI}_{(г)} = \text{H}_{2(г)} + \text{I}_{2(г)}$ , протекающей при температуре 444 °С и давлении 2 атм., если константа равновесия равна 50.

97. Рассчитать равновесный состав смеси, образующейся по реакции  $\text{CO}_{(г)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)} = \text{CO}_{2(г)} + \text{H}_{2(г)}$  при 730 °С и давлении 1,2 атм., если константа равновесия равна 1,0, а исходная смесь угарного газа и паров воды содержала объемную долю  $\text{CO}$  20 %.

98. Рассчитать константу равновесия реакции  $\text{CH}_{4(г)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)} = \text{CO}_{(г)} + 3\text{H}_{2(г)}$ , протекающей при температуре 1100 К и давлении 1 атм., если для реакции взято по 1 моль исходных веществ, а объемная доля водорода в равновесной смеси составила 72 %.

99. Рассчитать константу равновесия реакции  $4\text{HCl}_{(г)} + \text{O}_{2(г)} = 2\text{H}_2\text{O}_{(г)} + \text{Cl}_{2(г)}$ , протекающей при температуре 480 °С и давлении 0,95 атм., если для реакции взято 4,9 моль  $\text{HCl}$  и 5,1 моль  $\text{O}_2$ , а степень превращения  $\text{HCl}$  составила 76,0 %.

100. Газовую смесь, содержащую мольную долю  $\text{CO}$  45 %, водорода 35 % и паров воды 20 % нагрели до температуры 1400 °С для проведения реакции  $\text{CO}_{2(г)} + \text{H}_{2(г)} = \text{CO}_{(г)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)}$ . Рассчитать равновесный состав, если константа равновесия составила величину 2,21.

101. Определить равновесный состав, образующийся по реакции  $\text{H}_{2(г)} + \text{Cl}_{2(г)} = 2\text{HCl}_{(г)}$  из 2 л водорода и 3 л хлора, если константа равновесия равна 1.

102. Определить равновесный состав реакции  $\text{CO}_{(г)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)} = \text{CO}_{2(г)} + \text{H}_{2(г)}$ , протекающей при 700 °С, если в исходной смеси мольная доля  $\text{CO}$  составила 40 %, паров воды 60 %, а константа равновесия реакции равна 1,37.

103. Вычислить константу равновесия реакции  $2\text{CO}_{(г)} + 2\text{H}_{2(г)} = \text{CH}_{4(г)} + \text{CO}_{2(г)}$  при температуре 1000 К и давлении 20 атм., если в равновесной смеси газов объемная доля метана 22,2 %, углекислого газа 31,8 %, водорода 25,8 % и угарного газа 20,2 %.

104. Вычислить выход  $\text{CO}$  по реакции  $\text{C}_{(г)} + \text{CO}_{2(г)} = 2\text{CO}_{(г)}$  при температуре 800 °С и давлении 3 атм., если константа равновесия равна 0,17.

105. 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  $\text{CO}$  и 4 моль  $\text{H}_2\text{O}$ .

106. Вычислить равновесный состав газовой смеси при димеризации 230 г двуокиси азота ( $\text{NO}_2$ ) в четырехокись ( $\text{N}_2\text{O}_4$ ) при температуре 400 К и давлении 2 атм.; константа равновесия 0,03.

107. Вычислить равновесный состав газовой смеси при диссоциации 0,3 кг четырехокиси азота ( $\text{N}_2\text{O}_4$ ) на двуокись ( $\text{NO}_2$ ) при температуре 400 К и давлении 2 атм.; константа равновесия 50.

108. 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  $5,2 \cdot 10^{-5}$ .

109. Найти состав равновесной газовой смеси, образующейся при диссоциации 50 г оксида азота (IV) на оксид азота (II) и кислород при 800 К и давлении 1 атм.; константа равновесия равна 2,22.

110. 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.

111. 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.

112. 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.

113. 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.

114. 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.

115. 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.

116. 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.

117. 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.

118. 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.

119. 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.

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

## 6.5. ОДНОКОМПОНЕНТНЫЕ (УНАРНЫЕ) СИСТЕМЫ

### 6.5.1. КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

Фазовые равновесия однокомпонентных систем описывают уравнением Клапейрона-Клаузиуса, которое в дифференциальной форме имеет вид:

$$\frac{dT}{dP} = \frac{T_{tr}}{\Delta_{tr}H} \Delta V = \frac{T_{tr}}{\Delta_{tr}H} \cdot \frac{M(d_i - d_k)}{d_k d_i},$$

где  $\Delta_{tr}H$  – изменение энтальпии (теплота) фазового перехода, Дж/моль;  $T_{tr}$  – температура фазового перехода, К;  $\Delta V$  – изменение молярного объема в процессе фазового перехода, м<sup>3</sup>/моль,  $M$  – молярная масса вещества, кг/моль;  $d_k$  и  $d_i$  – плотности вещества в исходном и конечном фазовом состояниях, кг/м<sup>3</sup>.

На практике используют различные формы уравнения Клаузиуса-Клайперона, учитывающие особенности протекания того или иного процесса. Для описания переходов между конденсированными фазами (процессы плавления-кристаллизации), учитывая сравнительно небольшую зависимость температуры перехода между конденсированными фазами от давления, применяют следующую форму уравнения Клаузиуса-Клапейрона:

$$\frac{dT}{dP} \approx \frac{\Delta T}{\Delta P} = \frac{T_m \Delta V}{\Delta_m H},$$

где  $T_m$  – температура плавления, К;  $\Delta_m H$  – теплота плавления, Дж/моль.

При фазовых превращениях «жидкость – газ» (испарение, конденсация) и «твердое – газ» (возгонка, сублимация), если процесс протекает вдали от критической точки, то объем данного количества вещества в парообразном состоянии намного больше его объема в жидком и тем более твердом состоянии и  $\Delta V \approx V_g = RT/P$ . В этом случае уравнение Клаузиуса-Клапейрона может быть преобразовано к виду:

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta_v H}{R} \left( \frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right)$$

или

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta_s H}{R} \left( \frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right).$$

где  $\Delta_v H$  – теплота испарения, Дж/моль;  $\Delta_s H$  – теплота сублимации (возгонки), Дж/моль.

### 6.5.2. ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

**Пример 6.** Рассчитать молярную теплоту плавления дифениламина, если плавление 1 кг дифениламина сопровождается увеличением объема на  $9,58 \cdot 10^{-5}$  м<sup>3</sup>,  $dT/dP = 2,67$  К·Па<sup>-1</sup>. Температура плавления дифениламина 54°C, молярная масса 169 г/моль.

**Решение.** 1. Вычисляют изменение объема при плавлении 1 моль дифениламина:

$$\Delta V = \frac{\Delta V_{\text{общ.}}}{n} = \Delta V_{\text{общ.}} \cdot \frac{M}{m} = 9,58 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{169}{1000} = \frac{9,58 \cdot 10^{-5}}{5,92} = 1,62 \cdot 10^{-5}.$$

2. По формуле

$$\frac{dT}{dP} = \frac{T_m \Delta V}{\Delta_m H}$$

вычисляют молярную теплоту плавления дифениламина:

$$\Delta_m H = \frac{T_m \Delta V}{dT/dP} = \frac{327 \cdot 1,62 \cdot 10^{-5}}{2,67 \cdot 10^{-7}} = 19,84 \text{ кДж/моль.}$$

**Пример 7.** Под каким давлением будет кипеть диэтиламин при 20°C, если под давлением 1 атм. вещество кипит при 58°C, а теплота испарения 27844 Дж/моль?

**Решение.** Из формулы

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta_v H}{R} \left( \frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right)$$

выразить давление, при котором диэтиламин закипит при 20°C, обозначив его как  $P_2$ , и вычислить его значение:

$$\begin{aligned} \ln P_2 &= \ln P_1 + \frac{\Delta_v H}{R} \left( \frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right) = \\ &= \ln 1,013 \cdot 10^5 + \frac{27844}{8,31} \left( \frac{293 - 331}{293 \cdot 331} \right) = 10,235. \end{aligned}$$

Следовательно, давление составит 27861 Па или 0,275 атм.

### 6.5.3. ЗАДАЧИ ДЛЯ РЕШЕНИЯ

#### 6.5.3.1. ПЕРЕХОДЫ МЕЖДУ КОНДЕНСИРОВАННЫМИ ФАЗАМИ (ПРИМЕР 6)

121. Определить тепловой эффект перехода ромбической серы в моноклинную при температуре 95,39 °C, если изменение объема составляет  $2,7 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{кг}$ , а  $dT/dP = 8,376 \cdot 10^{-7} \text{ К/Па}$ .

122. Рассчитать тепловой эффект плавления нафталина, если зависимость температуры плавления от давления выражается уравнением  $T_{\text{пл}} = 80,23 + 4,51 \cdot 10^{-7} \cdot P - 187 \cdot 10^{-18} \cdot P^2$  (давление в Па), а изменение объема равно  $0,19 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{кг}$ .

123. Определить теплоту плавления метана при 90,67 К, если изменение объема составляет  $2,69 \text{ см}^3/\text{моль}$  зависимость температуры плавления метана от давления в интервале 101,33 – 20266 кПа выражается уравнением  $T_{\text{пл}} = 90,667 + 2,6 \cdot 10^{-7} \cdot P - 6,147 \cdot 10^{-16} \cdot P^2$ .

124. Определить изменение объема при плавлении 10 кг олова; теплота плавления 7,03 кДж/моль, температура плавления 232 °C, плотность твердого олова  $7,29 \text{ г/см}^3$ ,  $dT/dP = 3,26 \cdot 10^{-8} \text{ К/Па}$ .

125. На какую величину следует изменить давление, чтобы повысить температуру плавления анетол-3 ( $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}$ ) на 1 °C, если при атмосферном давлении анетол-3 плавится при температуре 23 °C, тепловой эффект 108,2 кДж/кг, изменение объема при плавлении  $6,32 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{кг}$ ?

126. Вычислить теплоту парообразования этана при температуре  $-88,6 \text{ °C}$ ; температура кипения этана  $88,6 \text{ °C}$ , плотность кипящего этана  $0,546 \text{ г/см}^3$ , его насыщенного пара при температуре кипения  $0,00206 \text{ г/см}^3$ , зависимость давления насыщенного пара этана от температуры выражается уравнением ( $P$  в гПа)  $\lg P = 6,933 - 661,088/(256,504 + T)$ .

127. Определить удельный объем жидкого олова;  $T_{\text{пл}} = 232 \text{ °C}$  ( $P = 1 \text{ атм}$ ), теплота плавления 7,03 кДж/моль, плотность твердого олова  $7,29 \text{ г/см}^3$ ,  $dT/dP = 3,26 \cdot 10^{-8} \text{ К/Па}$ .

128. Определить расход теплоты в процессе изобарного нагревания 1 кг гексана от 20 до 100 °C; зависимости удельной теплоемкости от температуры подчиняются уравнениям  $C_p^{\text{ж}} = 2,073 + 3,917 \cdot 10^{-3} T$  и  $C_p^{\text{г}} = 1,226 + 4,569 \cdot 10^{-3} T$ ; зависимость давления насыщенного пара (гПа) от температуры:  $\lg P = 7,281 - 1322/(240,4 + T)$ .

129. Найти температуру кипения метанола при увеличении давления на 0,25 атм.; при атмосферном давлении метанол кипит при температуре 64,7 °С, зависимость молярной теплоты испарения от температуры описывается уравнением  $\Delta_{\text{исп}}H = 1116 - 173,6 \ln T$ .

130. Определить температурный коэффициент ( $dT/dP$ ) и температуру плавления нафталина при давлении 41 атм.; теплота плавления 19,29 кДж/моль, нормальная температура плавления 80,29 °С, изменение объема при плавлении составляет  $0,19 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{г}$ .

131. Вычислить температуру плавления висмута при давлении 50 атм.; при атмосферном давлении висмут плавится при температуре 271 °С; плотности твердого и жидкого висмута равны 9,8 и 10,27 г/см<sup>3</sup> соответственно; молярная теплота плавления 11 кДж/моль.

132. Определить температуру плавления воска при давлении 10 атм.; при давлении 1 атм. удельная теплота плавления воска 147,9 кДж/кг, температура плавления 52,7 °С, изменение удельного объема  $0,125 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{кг}$ .

133. Вычислить температуру плавления висмута при давлении 100 атм.; при атмосферном давлении висмут плавится при температуре 271 °С; плотности твердого и жидкого висмута равны 9,8 и 10,27 г/см<sup>3</sup> соответственно; молярная теплота плавления 11 кДж/моль.

134. Определить температуру плавления воска при давлении 20 атм.; при давлении 1 атм. удельная теплота плавления воска 147,9 кДж/кг, температура плавления 52,7 °С, изменение удельного объема  $0,125 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{кг}$ .

135. Вычислить температуру плавления висмута при давлении 200 атм.; при атмосферном давлении висмут плавится при температуре 271 °С; плотности твердого и жидкого висмута равны 9,8 и 10,27 г/см<sup>3</sup> соответственно; молярная теплота плавления 11 кДж/моль.

136. Вычислить изменение объема при превращении ромбической серы в моноклинную при атмосферном давлении; тепловой эффект фазового перехода 0,38 кДж/моль, температура фазового перехода 95,39 °С,  $dT/dP = 8,376 \cdot 10^{-7} \text{ К/Па}$ .

137. Определить температурный коэффициент ( $dT/dP$ ) и температуру фазового перехода нитрата аммония из ромбической модификации (IV) в ромбоэдрическую (III) при давлении 10 атм.; при давлении 1 атм. температура фазового перехода 32,2 °С, тепловой эффект 1,7 кДж/моль, плотность модификации IV 1,72 г/см<sup>3</sup>, модификации III – 1,66 г/см<sup>3</sup>.

138. Вычислить теплоту испарения воды при температуре 100 °С; давление паров воды при температуре 99,5 °С составляет 99500 Па, при температуре 100,5 °С составляет 103100 Па; удельный объем насыщенного пара при 100 °С составляет  $1,658 \text{ м}^3/\text{кг}$ , плотность жидкой воды при 100 °С 958,4 кг/м<sup>3</sup>.

139. Найти температуру плавления бензола при давлении 1,4 атм.; при атмосферном давлении температура плавления равна 5,5 °С, разность удельных объемов в жидком и твердом состоянии составляет  $1,301 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{кг}$ , теплота плавления 9,843 кДж/моль.

140. Рассчитать удельную теплоту плавления нафталина при давлении  $50,66 \cdot 10^5 \text{ Па}$ . Зависимость температуры плавления нафталина от давления (Па):  $T = 80,23 + 4,51 \cdot 10^{-7} \cdot P - 187 \cdot 10^{-18} \cdot P^2$ , разность удельных объемов в жидком и твердом состоянии равна  $0,19 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{кг}$ .

141. Вычислить температуру плавления висмута при давлении 500 атм.; при атмосферном давлении висмут плавится при температуре 271 °С; плотности твердого и жидкого висмута равны 9,8 и 10,27 г/см<sup>3</sup> соответственно; молярная теплота плавления 11 кДж/моль.

142. Определить температуру плавления воска при давлении  $50,66 \cdot 10^5 \text{ Па}$ ; удельная теплота плавления воска при 52,7 °С и  $1,0133 \cdot 10^5 \text{ Па}$  равна 147,9 кДж/кг, изменение удельного объема при плавлении составляет  $0,125 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{кг}$ .

143. Определить плотность твердого олова; зависимость температуры плавления олова от давления (Па) описывается уравнением  $T_{\text{пл}} = 231,8 + 0,326 \cdot 10^{-7} \cdot P$ , теплота плавления олова 7,03 кДж/моль, плотность жидкого олова при температуре плавления под давлением 1 атм. 6,988 г/см<sup>3</sup>.

144. Вычислить теплоту испарения хлорбензола при температуре кипения (131,68 °С); при этом плотность жидкого хлорбензола 0,9814 г/см<sup>3</sup>, плотность насыщенного пара 0,00359 г/см<sup>3</sup>,  $dT/dP = 3,36 \cdot 10^{-4} \text{ К/Па}$ .

145. Найти изменение давления пара при увеличении температуры на 1° вблизи температуры кипения под атмосферным давлением. Теплота испарения воды при температуре кипения при давлении 1013 гПа равна 2255,1 кДж/кг.

146. Определить количество теплоты, необходимое для плавления 1 кг железа; плотность твердого и жидкого железа 7,87 и 7,02 г/см<sup>3</sup> соответственно,  $dT/dP = 1,214 \cdot 10^{-7}$  К/Па, температура плавления железа 1535 °С.

147. Вычислить плотность насыщенного пара хлорбензола при температуре кипения (131,68 °С); плотность жидкого хлорбензола 0,9814 г/см<sup>3</sup>,  $dP/dT = 2992$  Па/К, теплота испарения 337,3 кДж/кг.

148. Изменение давления пара воды при увеличении температуры на 1° вблизи температуры кипения под атмосферным давлением равно 3626,8 Па/К. Вычислить теплоту испарения воды при 100 °С и  $1,0133 \cdot 10^5$  Па. При температуре кипения воды плотность жидкости равна 0,9584 г/см<sup>3</sup>; плотность паров равна  $5,98 \cdot 10^{-4}$  г/см<sup>3</sup>.

149. Определить тепловой эффект фазового перехода серы из ромбической модификации в моноклинную; разность удельных объемов ромбической и моноклинной серы равна  $2,7 \cdot 10^{-5}$  м<sup>3</sup>/кг, температура превращения ромбической серы в моноклинную под давлением  $1,0133 \cdot 10^5$  Па равна 95,39 °С,  $dT/dP = 8,376 \cdot 10^{-7}$  К/Па.

150. Определить изменение объема при плавлении нафталина; теплота плавления нафталина 19,10 кДж/моль, температура плавления 80,29 °С,  $dT/dP = 4,51 \cdot 10^{-7}$  К/Па.

#### 6.5.3.2. ПЕРЕХОДЫ МЕЖДУ НЕКОНДЕНСИРОВАННЫМИ ФАЗАМИ (ПРИМЕР 7)

151. Удельная теплота испарения амилового спирта C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>ОН при температуре кипения 138 °С и давлении 1013 гПа равна 592 кДж/кг. Определить давление пара при 140 °С.

152. При каком давлении будет кипеть диэтиламин при 20 °С, если нормальная температура кипения 56,3 °С, а теплота парообразования 31,34 кДж/моль?

153. Температура кипения жидкого метанола при 26700 Па равна 34,7 °С, а при давлении 53300 Па – 49,9 °С. Вычислить температуру кипения при нормальном давлении.

154. Давление паров кристаллического ацетилена при 132 К равно 2,3 гПа, а при 153 К – 36,8 гПа. Рассчитать молярную теплоту плавления ацетилена, если удельная теплота парообразования его составляет 828,0 Дж/г.

155. Какой объем воздуха необходимо пропустить через сероуглерод при 96000 Па и 40 °С для извлечения 30 г его, если теплота парообразования при нормальной температуре кипения 46,5 °С равна 355,8 Дж/г?

156. Давление пара теллура при 671 и 578 °С соответственно равно 1885 и 446 Па. Определить среднее значение молярной теплоты испарения в этом температурном интервале.

157. Давление пара ВСl<sub>3</sub> при 10 и 20 °С соответственно равно 75000 и 107600 Па. Какова молярная теплота испарения ВСl<sub>3</sub>?

158. Давление пара этанола при 70 и 80 °С соответственно равно 73,865 и 108,55 кПа. Рассчитать удельную теплоту испарения.

159. Давление пара бензола при 20 и 30 °С соответственно равно 100 и 157 гПа. Рассчитать молярную теплоту испарения.

160. Давление пара ВСl<sub>3</sub> при 10 °С равно 92,134 кПа. Молярная теплота испарения ВСl<sub>3</sub> 23,9 кДж/кмоль. При какой температуре ВСl<sub>3</sub> закипит под атмосферным давлением?

161. Температура кипения бутанола под давлением 1013 гПа 117,8 °С и теплота испарения 591,2 кДж/кг. Какая температура кипения бутанола при давлении 1000 гПа?

162. Теплота испарения диэтилового эфира 360,2 кДж/кг при температуре кипения 34,66 °С под давлением 1013 гПа. Вычислить температуру кипения при 986 гПа.

163. Удельная теплота испарения диэтилового эфира 360,2 кДж/кг при температуре кипения 34,66 °С под давлением 1013 гПа. Определить давление пара при 36,50 °С.

164. Давление пара ССl<sub>4</sub> 828 гПа при 70 °С и 1122 гПа при 80 °С. Рассчитать теплоту испарения для 1 моль ССl<sub>4</sub> в этом температурном интервале.

165. Давление этиламина при температуре -22,9 и -13,9 °С соответственно равно 148 и 244 гПа. Определить теплоту испарения в этом температурном интервале.

166. Давление пара четыреххлористого углерода 828 гПа при 70 °С, теплота испарения 1 кмоль ССl<sub>4</sub> 30781 кДж/кмоль. Рассчитать нормальную температуру кипения.

167. Давление пара этиламина при -13,9 и -5,6 °С соответственно равно 244 и 376 гПа. Определить теплоту испарения в этом температурном интервале.

168. Давление пара этиламина при -5,6 и +5,8 °С соответственно равно 376 и 642 гПа. Определить теплоту испарения этиламина в этом температурном интервале.

169. Давление пара этиламина при 5,8 и 16,2 °С соответственно равно 642 и 1000 гПа. Рассчитать теплоту испарения этиламина в этом температурном интервале.

170. Определить давление насыщенного пара  $\text{CCl}_4$  при 60 °С, если  $\text{CCl}_4$  кипит при 75 °С и 1013 гПа и теплота парообразования 30833,03 Дж/моль.

171. Давление пара этилового эфира при -10 °С 153 гПа, а при 0 °С 246 гПа. Рассчитать молярную теплоту испарения эфира.

172. Давление пара этилового эфира при 0 °С 246 гПа, а при 10 °С 383 гПа. Определить молярную теплоту испарения эфира.

173. Давление пара этилового эфира при 20 °С 577 гПа, а при 30 °С 846 гПа. Определить молярную теплоту испарения эфира.

174. Давление пара этилового эфира при 10 °С 383 гПа, а при 20 °С 577 гПа. Определить молярную теплоту испарения эфира.

175. Воздух насыщен парами воды при 25 °С. При какой температуре при неизменном содержании водяных паров относительная влажность воздуха равна 80%, если при 25 °С давление водяного пара равно 31,7 гПа, удельная теплота испарения воды 2421,28 кДж/кг?

176. Определить нормальную температуру кипения этилового эфира, если давление его паров при 30 °С равно 846 гПа, молярная теплота испарения 28367,52 кДж/кмоль.

177. Давление пара хлороформа при 20 °С равно 215 гПа, а при 30 °С давление пара хлороформа равно 331 гПа. Определить теплоту испарения хлороформа.

178. Давление пара хлороформа при 50 °С 713 гПа, теплота испарения хлороформа 30836 Дж/моль. Определить нормальную температуру кипения хлороформа.

179. Давление пара хлороформа при 30 °С 331 гПа, при 40 °С 492 гПа. Рассчитать теплоту испарения хлороформа.

180. Давление пара хлороформа при 40 °С равно 492 гПа, а при 50 °С давление пара хлороформа равно 713 гПа. Вычислить теплоту испарения хлороформа.

## 6.6. ДВУХКОМПОНЕНТНЫЕ ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ ЖИДКОСТЬ-ГАЗ

### 6.6.1. КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

#### 6.6.1.1. 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.

#### 6.6.1.2. ТИПОВЫЕ ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ

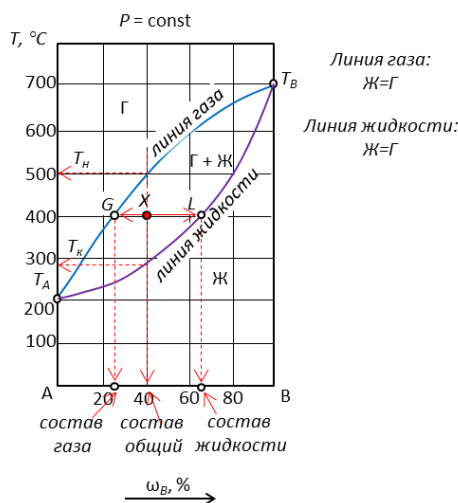


Рис. 1. Диаграмма с неограниченной растворимостью компонентов, без точек азеотропа

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

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

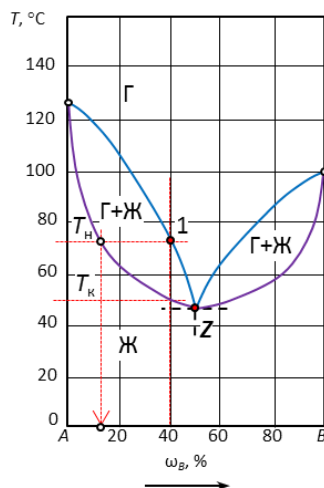


Рис. 2. Диаграмма с неограниченной растворимостью компонентов и нижним азеотропом

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				

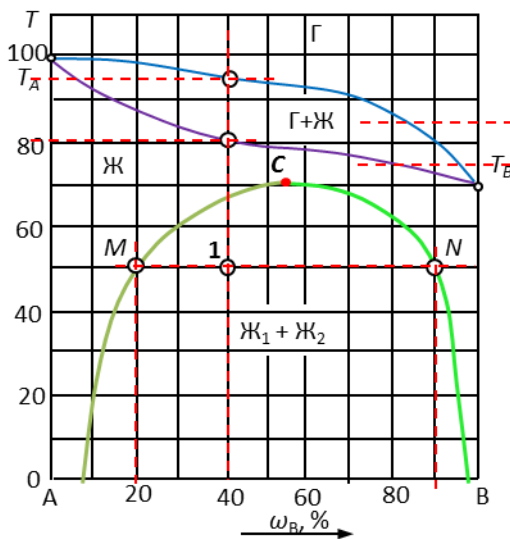
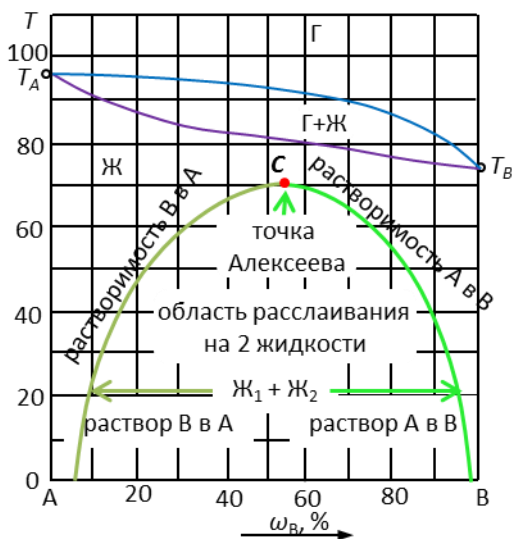


Рис. 3. Диаграмма с областями полной и частичной растворимости жидкостей

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 $F=K-\Phi+1$
						$T_H$	$T_K$	
1	40	2	Ж <sub>1</sub>	20	75	95	80	2-2+1=1
			Ж <sub>2</sub>	90	25			



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

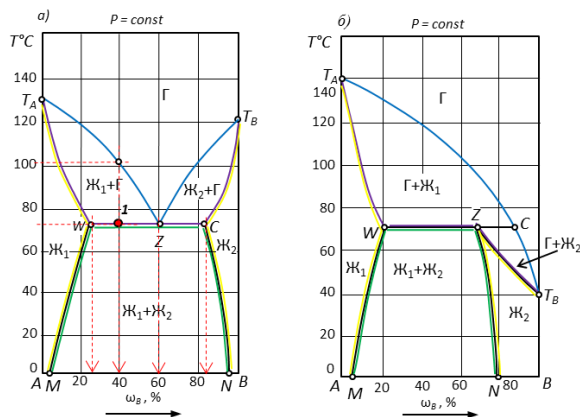


Рис. 4. Диаграмма с ограниченной растворимостью компонентов, полной растворимости нет.

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 <sub>Н</sub>	T <sub>К</sub>	
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				

#### 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 <sub>Н</sub>	T <sub>К</sub>	

#### 6.6.2. ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

**Пример 8.** Обозначить поля диаграммы (рис. 5), дать характеристику компонентов системы. Описать путь конденсации системы, содержащей 45 % компонента В (точка М), заполнить таблицу.

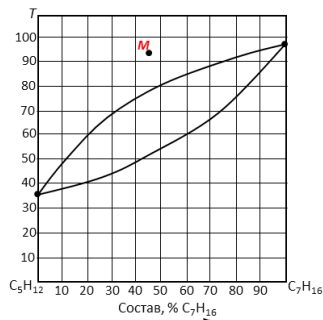


Рис. 5. Диаграмма состояния двухкомпонентной неконденсированной системы пентан – гептан.

**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 ( $M'''$ ).

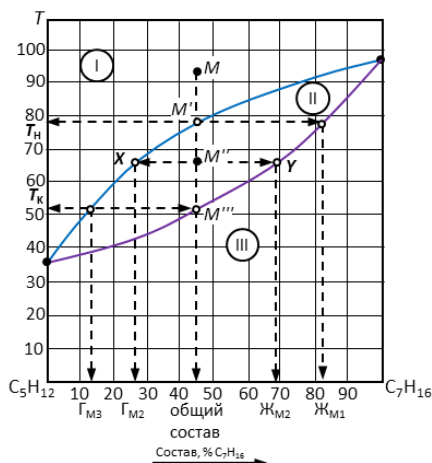


Рис. 6. Решение примера 1.

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	
$M$	45	1	Г	45	100	78	51	2
$M'$	45	2	Г	45	Г=Ж	78	51	1
			Ж	82				
$M''$	45	2	Г	27	55	78	51	1
			Ж	69	45			
$M'''$	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  $Ж_{M'}$  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  $51^\circ\text{C}$ . 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  $Г_{M'''}$  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 9.** 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  $60^\circ\text{C}$  с интервалом  $40^\circ\text{C}$ . Нанести на диаграмму соответствующие фигуративные точки систем и фаз, заполнить таблицу.

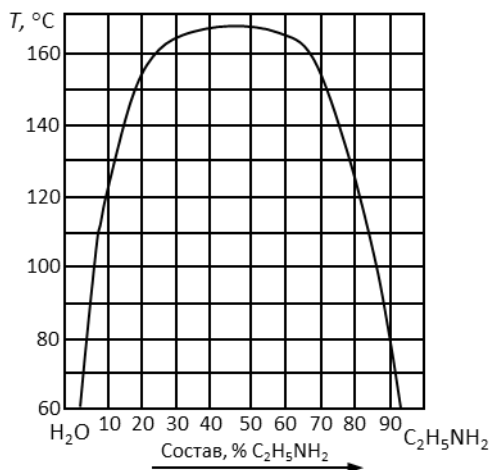


Рис. 7. Диаграмма состояния вода – этаноламин.

- 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.

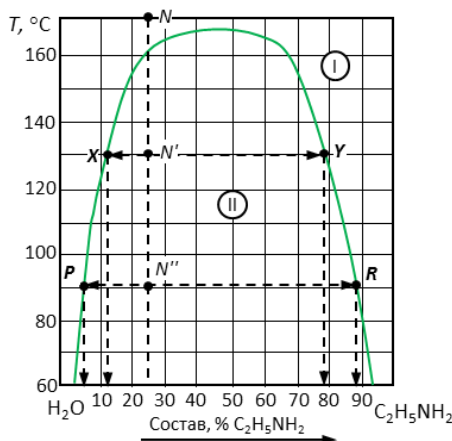


Рис. 8. Решение примера 2.

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

6.6.3. ЗАДАЧИ ДЛЯ РЕШЕНИЯ

6.6.3.1. РАСШИФРОВАТЬ ДИАГРАММУ СОСТОЯНИЯ «ЖИДКОСТЬ-ГАЗ», КАК ОПИСАНО В ПРИМЕРЕ 8.

181.

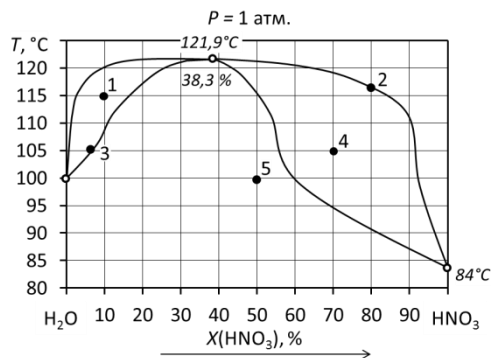


Рис. 9. Диаграмма состояния вода – азотная кислота.

182.

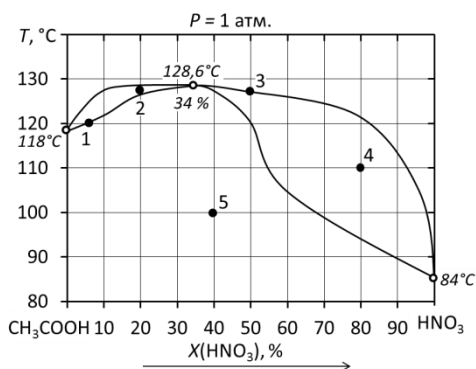


Рис. 10. Диаграмма состояния уксусная кислота – азотная кислота.

183.

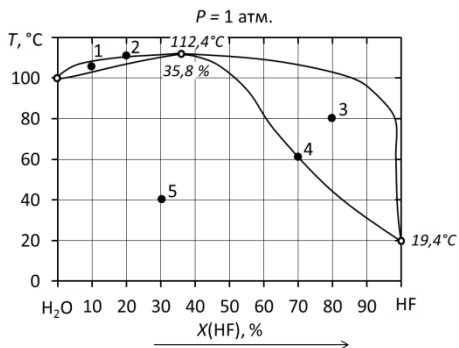


Рис. 11. Диаграмма состояния вода – фтороводород.

184.

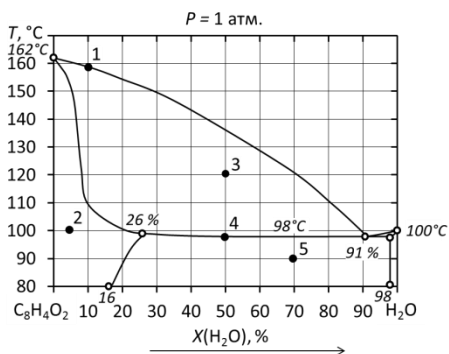


Рис. 12. Диаграмма состояния фурфурол-вода.

185.

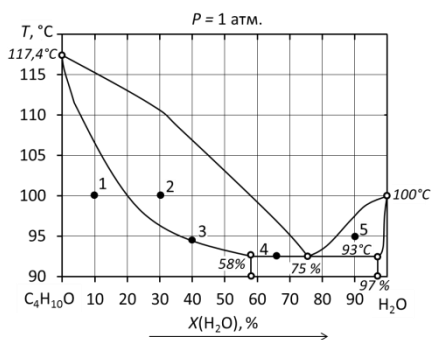


Рис. 13. Диаграмма состояния бутанол-1 – вода.

186.

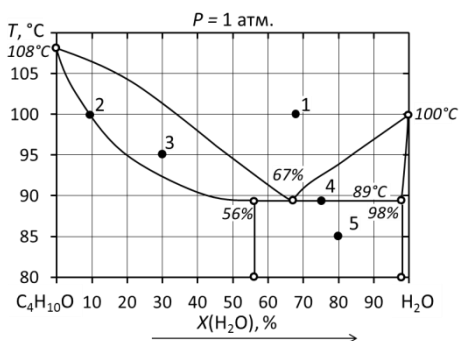


Рис. 14. Диаграмма состояния изобутиловый спирт – вода.

187.

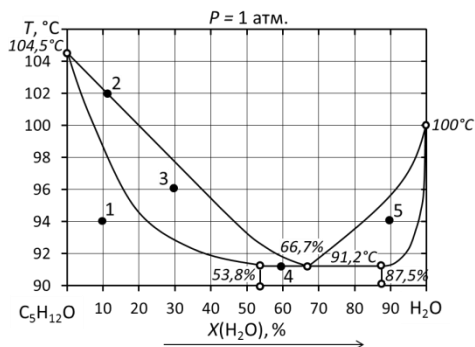


Рис. 15. Диаграмма состояния пентанол-вода

188.

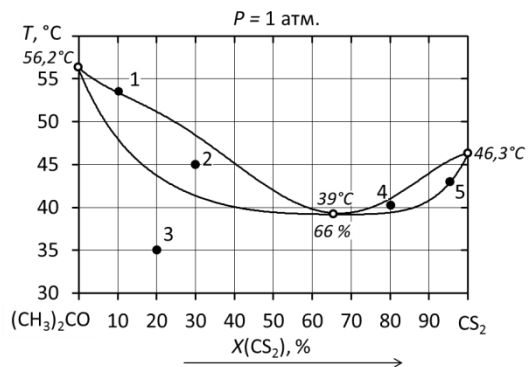


Рис. 16. Диаграмма состояния метил-ацетат – сероуглерод.

189.

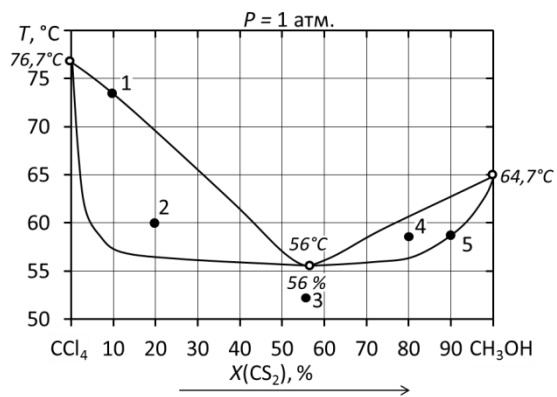


Рис. 17. Диаграмма состояния четырёххлористый углерод – метанол.

190.

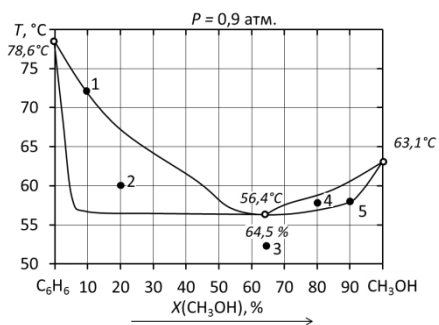


Рис. 18. Диаграмма состояния бензол – метанол, полученная при давлении 0,9 атм.

191.

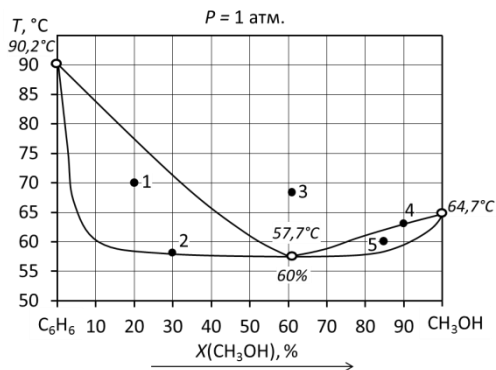


Рис. 19. Диаграмма состояния бензол – метанол.

192.

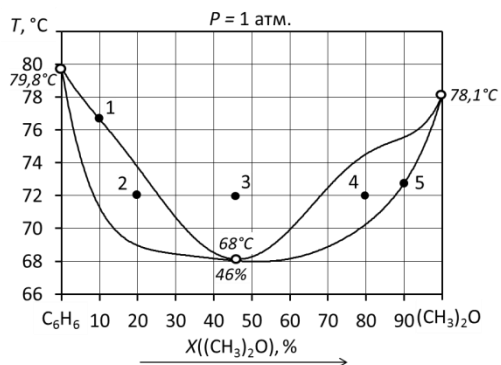


Рис. 20. Диаграмма состояния бензол – диметилвый эфир

193.

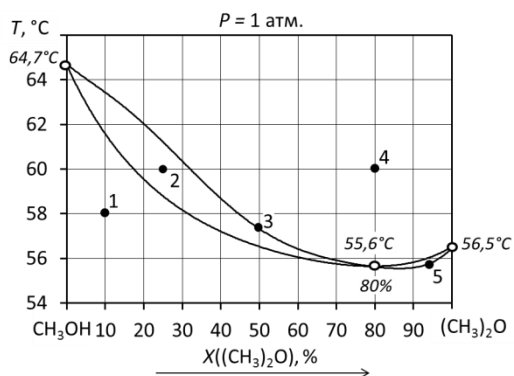


Рис. 21. Диаграмма состояния метанол – диметилвый эфир.

194.

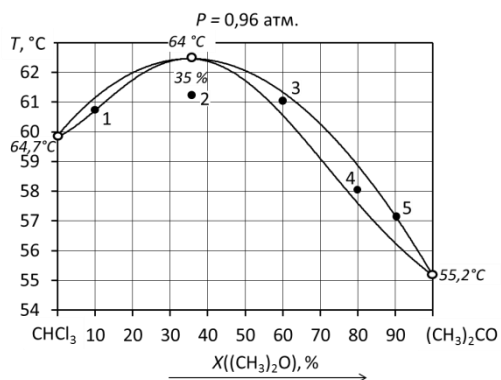


Рис. 22. Диаграмма состояния хлороформ – метилацетат.

195.

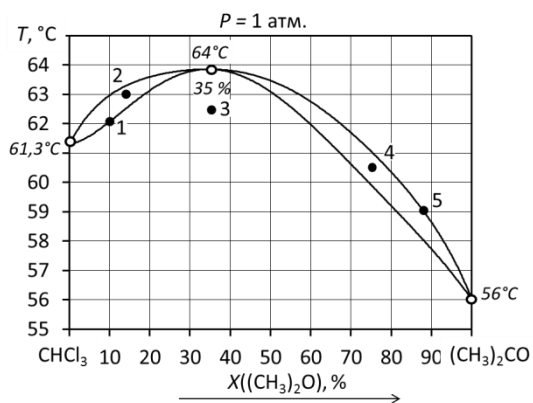


Рис. 23. Диаграмма состояния хлороформ – метилацетат.

196.

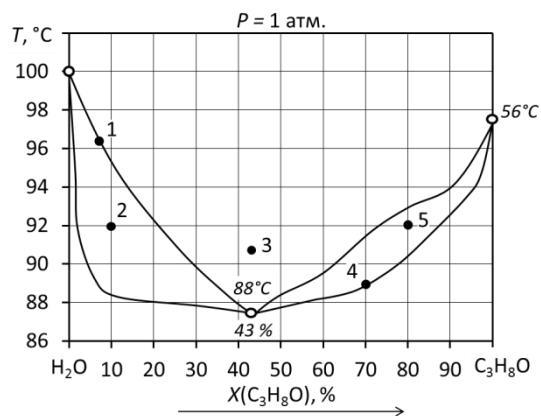


Рис. 24. Диаграмма состояния вода – пропанол-1.



197.

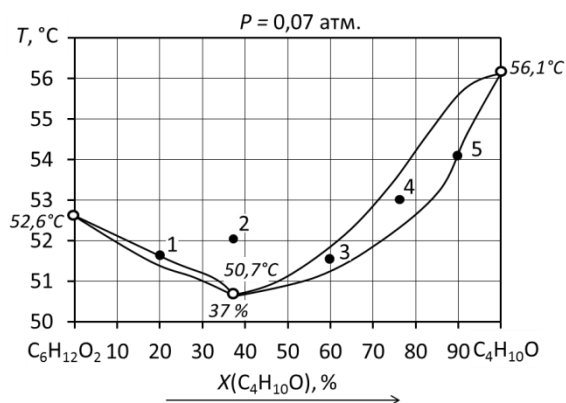


Рис. 25. Диаграмма состояния бутилацетат – диэтиловый эфир.

198.

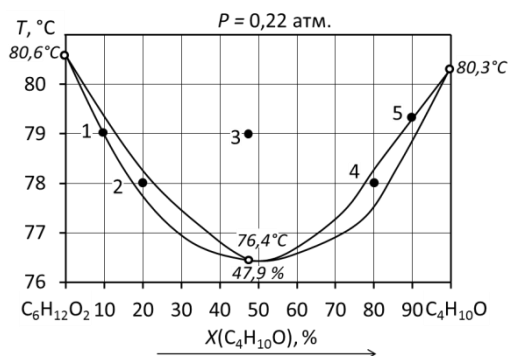


Рис. 26. Диаграмма состояния бутилацетат – диэтиловый эфир.

199.

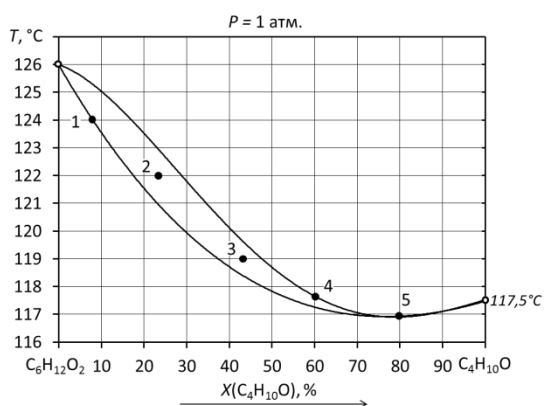


Рис. 27. Диаграмма состояния бутилацетат – диэтиловый эфир.

200.

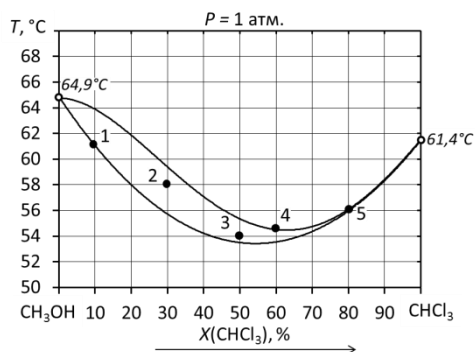


Рис. 28. Диаграмма состояния метанол – хлороформ.

201.

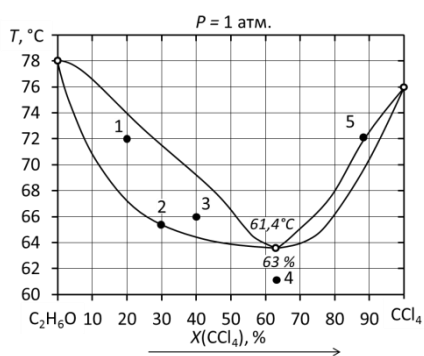


Рис. 29. Диаграмма состояния этанол – четыреххлористый углерод.

202.

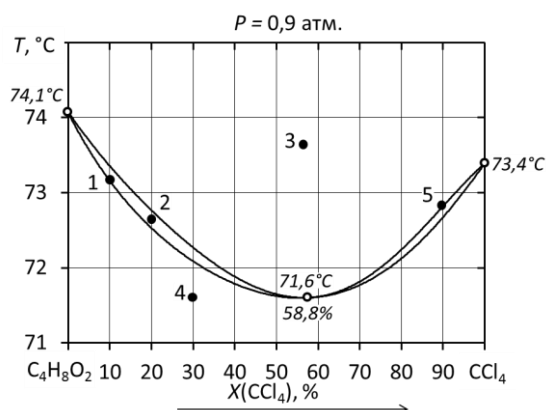


Рис. 30. Диаграмма состояния этилацетат – четыреххлористый углерод.

203.

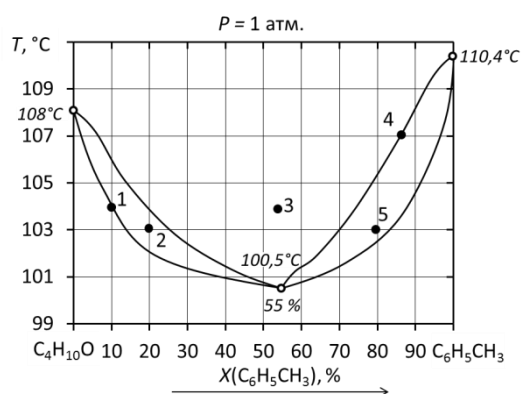


Рис. 31. Диаграмма состояния изобутиловый спирт – толуол.

204.

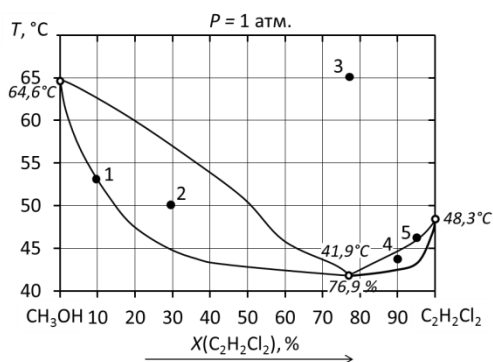


Рис. 32. Диаграмма состояния метанол – транс-дихлорэтан.

205.

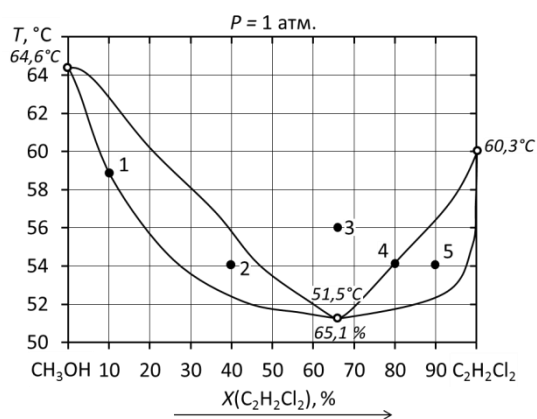


Рис. 33. Диаграмма состояния метанол – цис-дихлорэтан.

206.

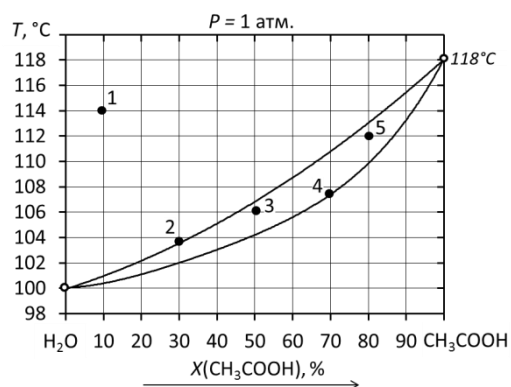


Рис. 34. Диаграмма состояния вода – уксусная кислота.

207.

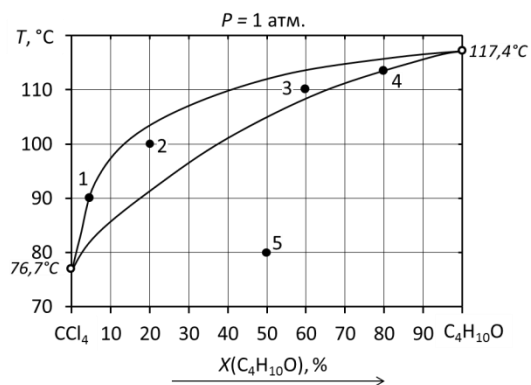


Рис. 35. Диаграмма состояния бутанол-1 – четыреххлористый углерод.

208.

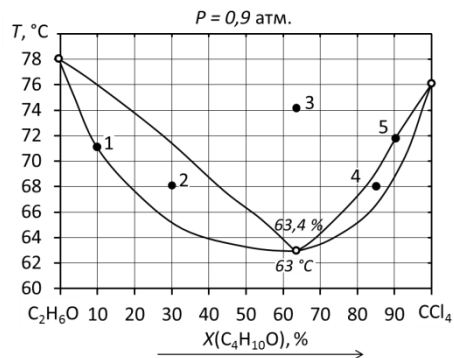


Рис. 36. Диаграмма состояния этанол – четыреххлористый углерод.

209.

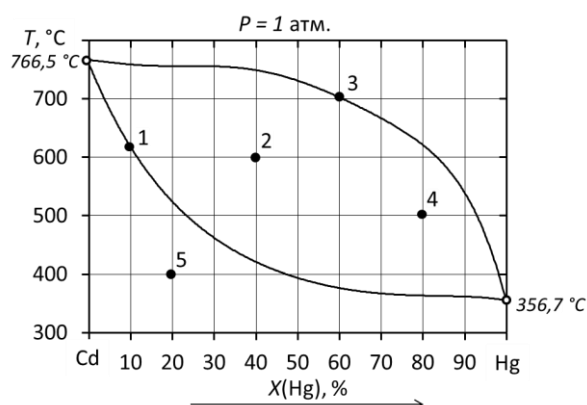


Рис. 37. Диаграмма состояния кадмий – ртуть.

210.

Рис. 38. Диаграмма состояния

6.6.3.2. РАСШИФРОВАТЬ ДИАГРАММУ СОСТОЯНИЯ «ЖИДКОСТЬ-ЖИДКОСТЬ», КАК ОПИСАНО В ПРИМЕРЕ 9.

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

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

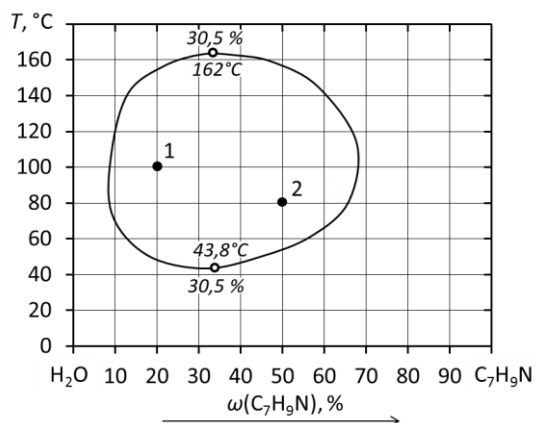


Рис. 39. Диаграмма состояния вода – 2,6-диметилпиридин.

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

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

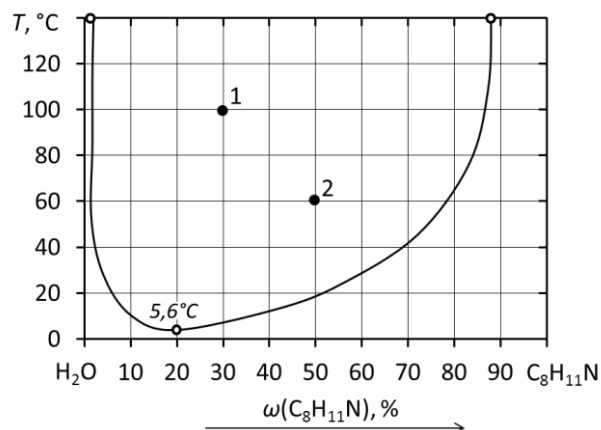


Рис. 40. Диаграмма состояния вода – 2,4,6-триметилпиридин.

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

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

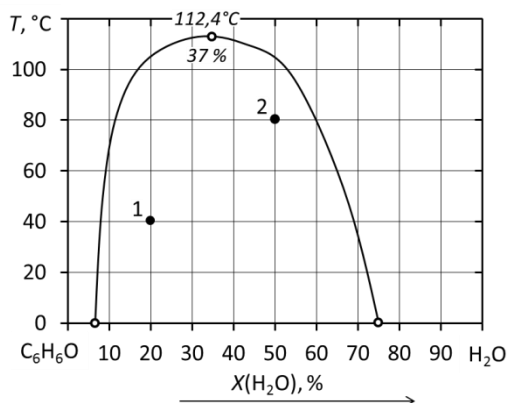


Рис. 41. Диаграмма состояния фенол – вода.

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

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

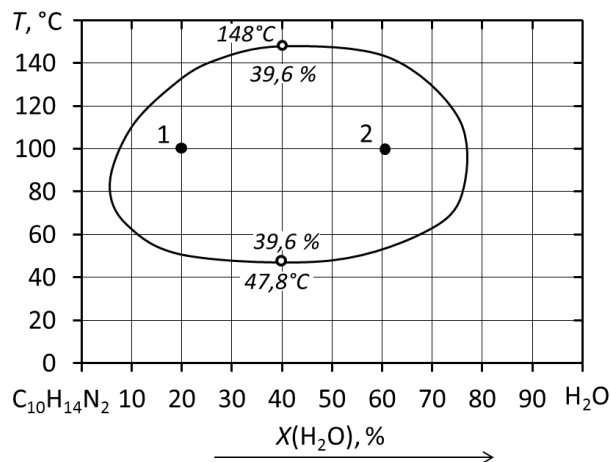


Рис. 42. Диаграмма состояния никотин – вода.

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

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

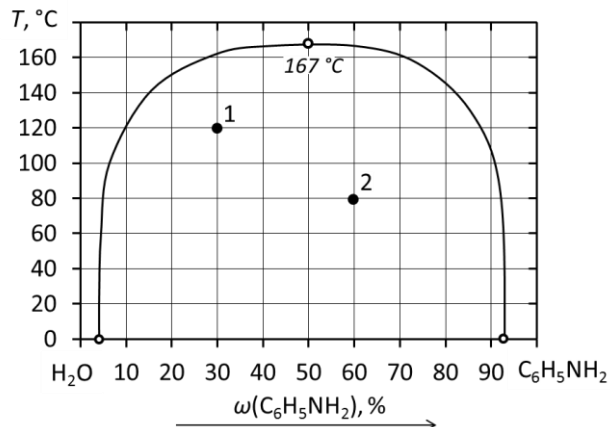


Рис. 43. Диаграмма состояния вода – анилин.

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

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

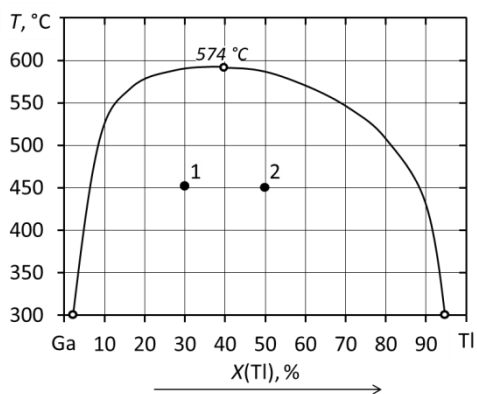


Рис. 44. Диаграмма состояния галлий – таллий.

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

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

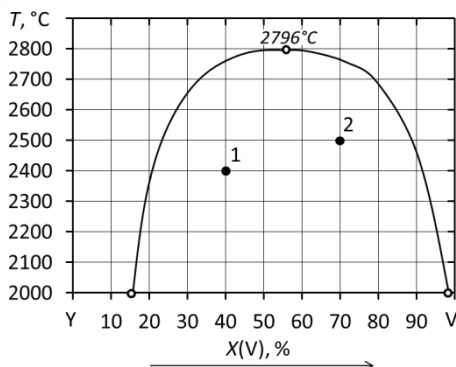


Рис. 45. Диаграмма состояния иттрий – ванадий.

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

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

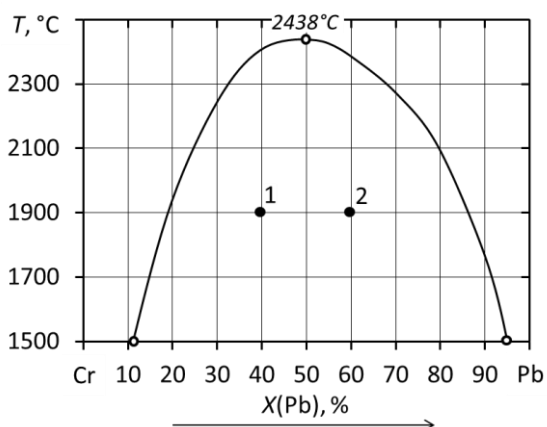


Рис. 46. Диаграмма состояния хром – свинец.

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

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

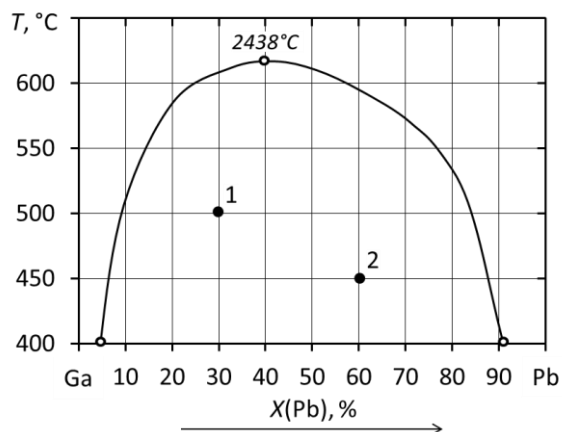


Рис. 47. Диаграмма состояния галлий – свинец.

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

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

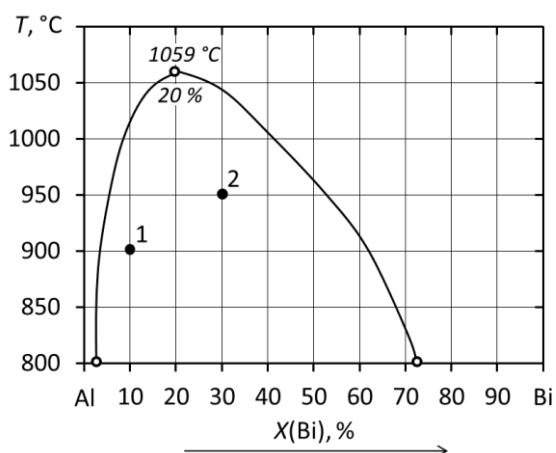


Рис. 48. Диаграмма состояния алюминий – висмут.

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

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

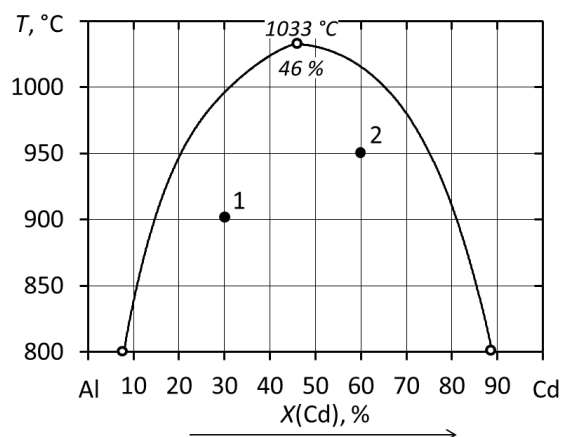


Рис. 49. Диаграмма состояния алюминий – кадмий.

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

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

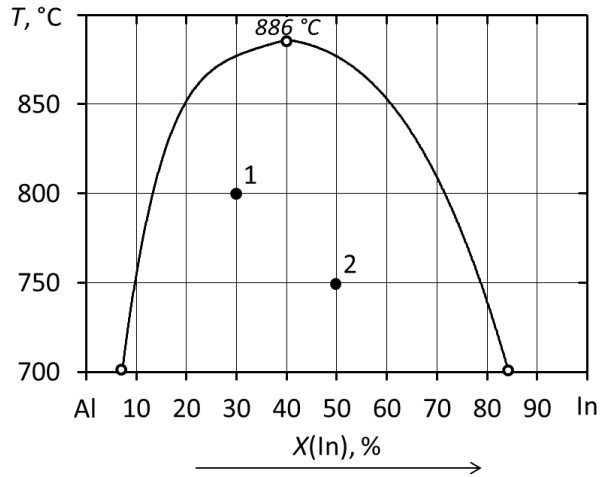


Рис. 50. Диаграмма состояния алюминий – индий.

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

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

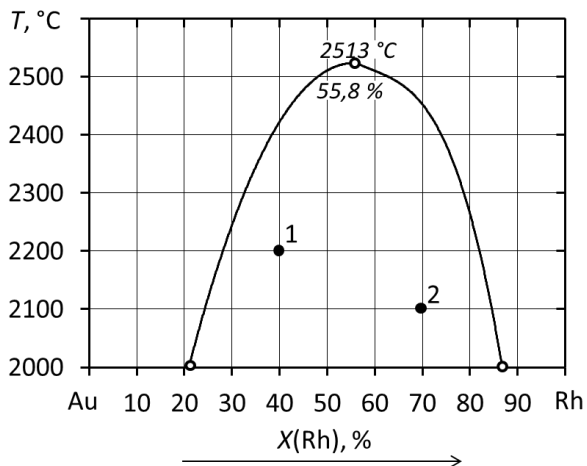


Рис. 51. Диаграмма состояния золото – родий.

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

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

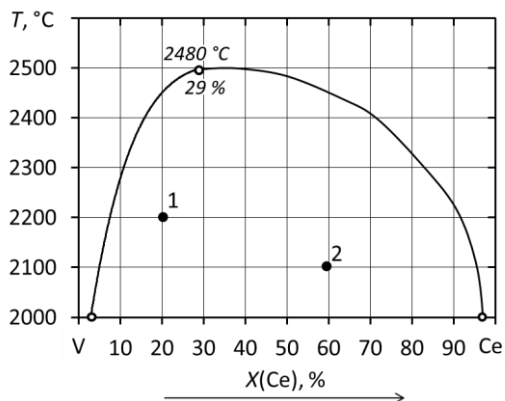


Рис. 52. Диаграмма состояния ванадий – церий.

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

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



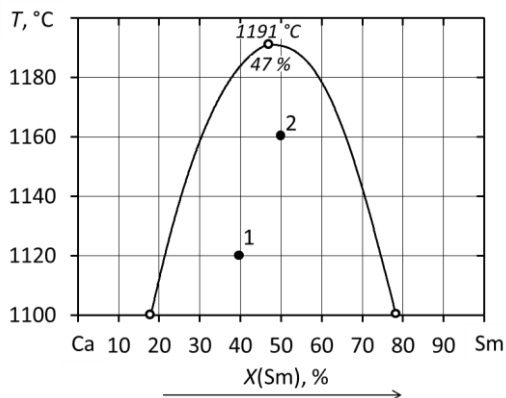


Рис. 53. Диаграмма состояния вода – 2,6-диметилпиридин.

## 6.7. ДВУХКОМПОНЕНТНЫЕ ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ ЖИДКОСТЬ-ТВЕРДОЕ

### 6.7.1. КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

#### 6.7.1.1. ОБЩАЯ ИНФОРМАЦИЯ

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

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

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

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

#### 6.7.1.2. ПОРЯДОК РАССМОТРЕНИЯ ДИАГРАММЫ

1. Перечертить диаграмму, соблюдая топологию, в заданном масштабе.
2. Дать общую характеристику диаграммы. При наличии химических соединений вывести их формулу.
3. Отметить линию ликвидуса, линию солидуса, линии растворимости компонентов; написать равновесия на линиях. Составить равновесия на линиях эвтектики и перитектики.
4. Обозначить поля диаграммы греческими или римскими цифрами.
5. Указать фазовый состав полей диаграммы. Начинать следует с определения полей, содержащих одну фазу. Поля, содержащие две фазы находятся обычно между однофазными элементами диаграммы.
6. Описать значимые точки диаграммы (точки плавления компонентов, точки эвтектик, точки перитектик, точки полиморфных превращений и др.): указать температуру, состав, уравнение равновесия.
7. Рассмотреть свойства систем, заданных соответствующими фигуративными точками и заполнить таблицу

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

#### 6.7.1.3. ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ ДЕЙСТВИЙ ПРИ ПОСТРОЕНИИ ДИАГРАММ

1. Вычислить состав химических соединений постоянного состава, если таковые в системе существуют.

Если состав системы выражен в мольных долях, то для вычисления мольной доли компонента в составе химического соединения следует использовать уравнение:

$$x_i = \frac{n_i}{\sum n_i} \cdot 100\%,$$

где  $n$  – индексы в формуле химического соединения при химическом элементе. Например, для соединения  $\text{Fe}_2\text{S}_3$  мольная доля железа

$$x_{\text{Fe}} = \frac{n_{\text{Fe}}}{n_{\text{Fe}} + n_{\text{S}}} \cdot 100\% = \frac{2}{2 + 3} \cdot 100 = 40\%.$$

Если состав системы выражен в массовых долях, то для вычисления состава химического соединения следует использовать уравнение массовой доли в расчете на 1 моль вещества:

$$\omega_A = \frac{xM_A}{xM_A + yM_B} \cdot 100\%,$$

где  $M_A$  и  $M_B$  – молярные массы компонентов, г/моль;  $x$  и  $y$  – стехиометрические индексы при компоненте  $A$  и  $B$  соответственно. Например, для  $\text{Fe}_2\text{S}_3$  массовая доля железа

$$\omega_{\text{Fe}} = \frac{2M_{\text{Fe}}}{2M_{\text{Fe}} + 3M_{\text{S}}} \cdot 100\% = \frac{2 \cdot 56}{2 \cdot 56 + 3 \cdot 32} \cdot 100\% = 53,8\%.$$

2. Определить и отметить в координатах температура – состав, %  $B$  точки, принадлежащие линии ликвидуса и нарисовать его.
3. Отметить расположение химических соединений и нарисовать их.
4. Отметить на диаграмме области существования твердых растворов и нарисовать линии растворимости.
5. Прорисовать линии изотерм (эвтектики, перитектики, полиморфные превращения и др.).

#### 6.7.1.4. ТИПОВЫЕ ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ

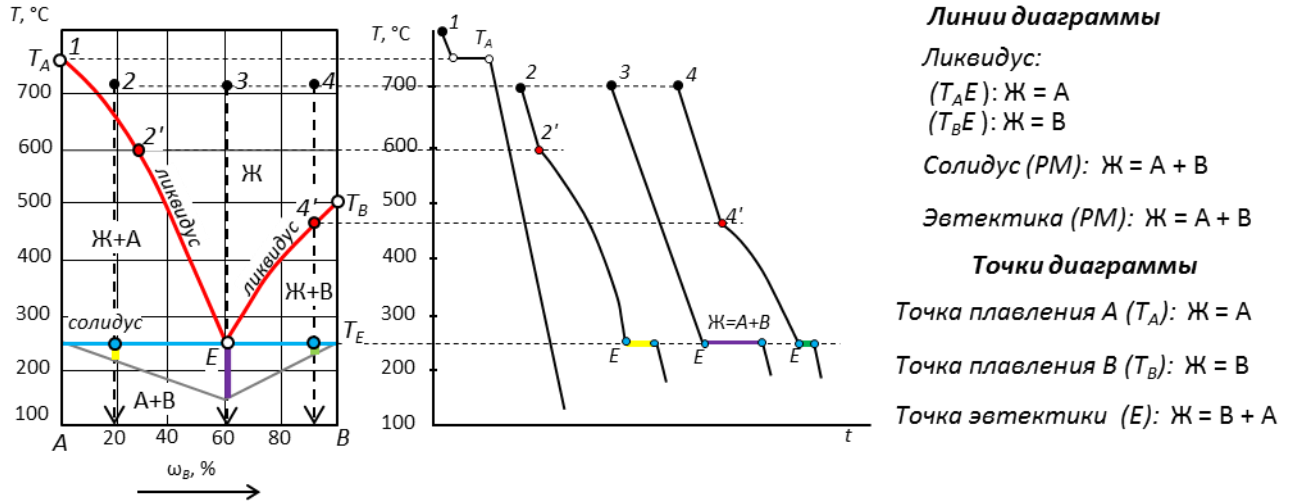


Рис. 54. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы с одной точкой эвтектики.

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

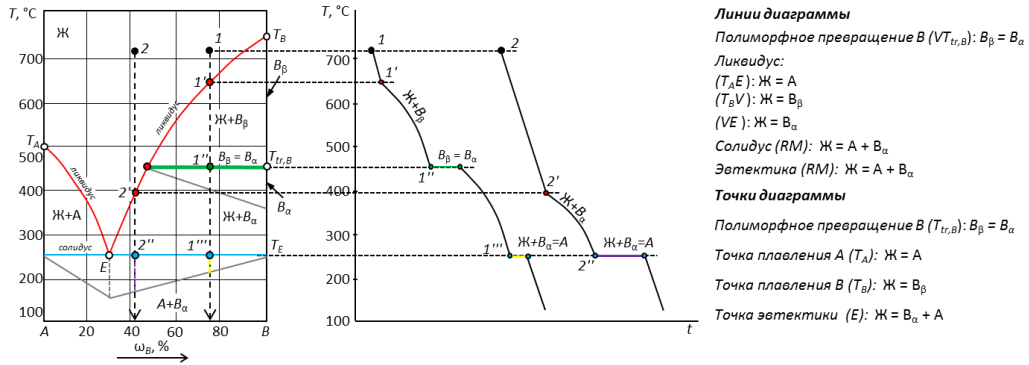


Рис. 55. Диаграмма с полиморфным превращением компонента В

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

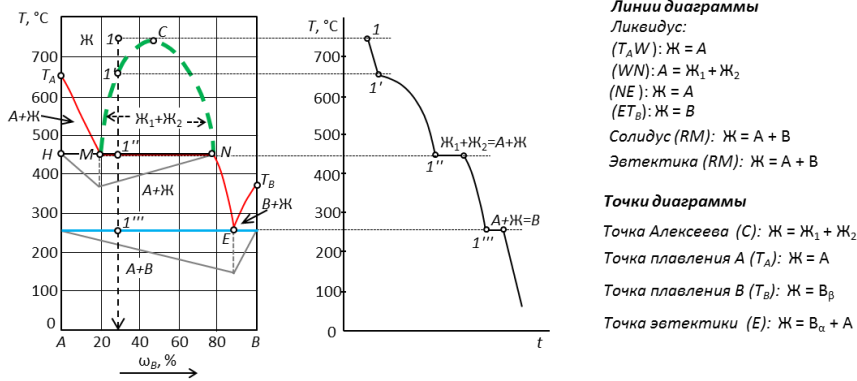


Рис. 56. Диаграмма с ограниченной растворимостью жидкостей

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

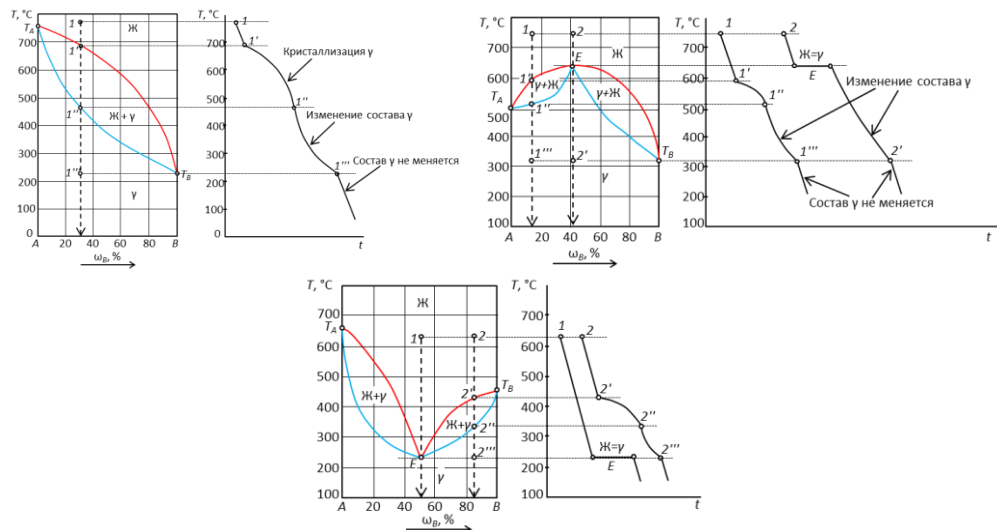
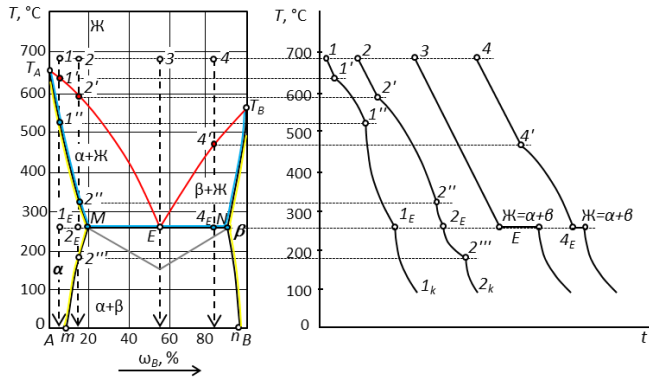


Рис. 57. Диаграммы состояния с твердыми растворами замещения.

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



**Линии диаграммы**

Ликвидус:

$(T_A E)$ : Ж =  $\alpha$

$(E T_B)$ : Ж =  $\beta$

Соллидус:

$(T_A M)$ : Ж =  $\alpha$

$(M N)$ : Ж =  $\alpha + \beta$

$(N T_B)$ : Ж =  $\beta$

Эвтектика  $(M E N)$ : Ж =  $\alpha + \beta$

Линии растворимости:

$(T_A M t)$  – концентрация твердого раствора В в А ( $\alpha$ )

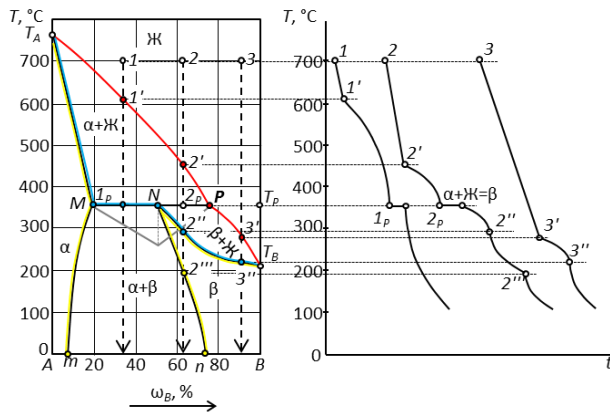
$(T_B N n)$  – концентрация твердого раствора А в В ( $\beta$ )

**Точки диаграммы**

Точка плавления А ( $T_A$ ): Ж = А

Точка плавления В ( $T_B$ ): Ж = В

Точка эвтектики (Е): Ж =  $\alpha + \beta$



**Линии диаграммы**

Ликвидус:

$(T_A E)$ : Ж =  $\alpha$

$(E T_B)$ : Ж =  $\beta$

Соллидус:

$(T_A M)$ : Ж =  $\alpha$

$(M N)$ : Ж =  $\alpha + \beta$

$(N T_B)$ : Ж =  $\beta$

Перитектика  $(M N P)$ : Ж =  $\alpha + \beta$

Линии растворимости:

$(T_A M t)$  – концентрация твердого раствора В в А ( $\alpha$ )

$(T_B N n)$  – концентрация твердого раствора А в В ( $\beta$ )

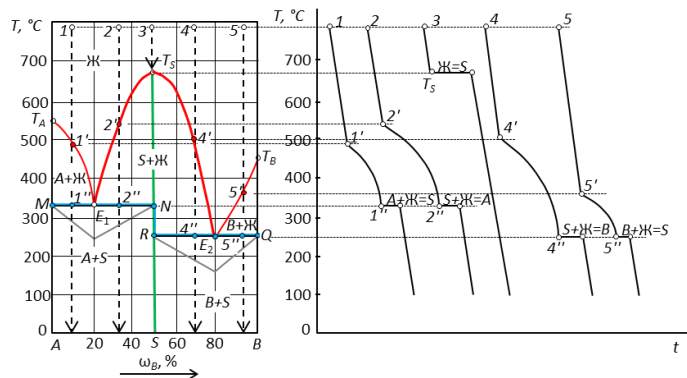
**Точки диаграммы**

Точка плавления А ( $T_A$ ): Ж = А

Точка плавления В ( $T_B$ ): Ж = В

Точка перитектики (Р): Ж =  $\alpha + \beta$

Рис. 58. Диаграммы с твердыми растворами внедрения.



**Линии диаграммы**

Ликвидус:

$(T_A E_1)$ : Ж = А

$(E_1 T_5 E_2)$ : Ж = S

$(E_2 T_B)$ : Ж = В

Соллидус:

$(M E_1 N)$ : Ж = А + S

$(N R)$ : S

$(R E_2 Q)$ : Ж = В + S

Эвтектики

$(M E_1 N)$ : Ж = А + S

$(R E_2 Q)$ : Ж = В + S

**Точки диаграммы**

Точка плавления А ( $T_A$ ): Ж = А

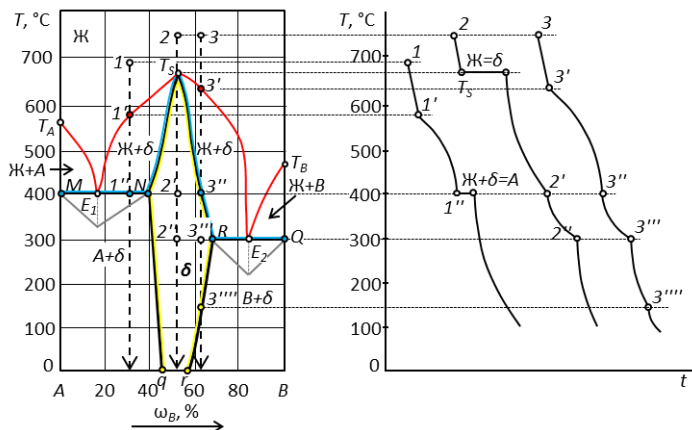
Точка плавления В ( $T_B$ ): Ж = В

Точка плавления S ( $T_S$ ): Ж = S

Точка эвтектики ( $E_1$ ): Ж = А + S

Точка эвтектики ( $E_2$ ): Ж = В + S

Рис. 59. Диаграмма с химическим соединением постоянного состава, которое плавится без разложения (конгруэнтно).



**Линии диаграммы**

Ликвидус:

$(T_A E_1)$ : Ж = А

$(E_1 T_5 E_2)$ : Ж =  $\delta$

$(E_2 T_B)$ : Ж = В

Соллидус:

$(M E_1 N)$ : Ж = А +  $\delta$

$(N T_5 R)$ : Ж =  $\delta$

$(R E_2 Q)$ : Ж = В +  $\delta$

Эвтектики

$(M E_1 N)$ : Ж = А +  $\delta$

$(R E_2 Q)$ : Ж = В +  $\delta$

**Точки диаграммы**

Точка плавления А ( $T_A$ ): Ж = А

Точка плавления В ( $T_B$ ): Ж = В

Точка плавления S ( $T_S$ ): Ж =  $\delta$

Точка эвтектики ( $E_1$ ): Ж = А +  $\delta$

Точка эвтектики ( $E_2$ ): Ж = В +  $\delta$

Рис. 60. Диаграмма с дальтонидом, который плавится без разложения. Обозначается на диаграммах как область состава  $\delta$

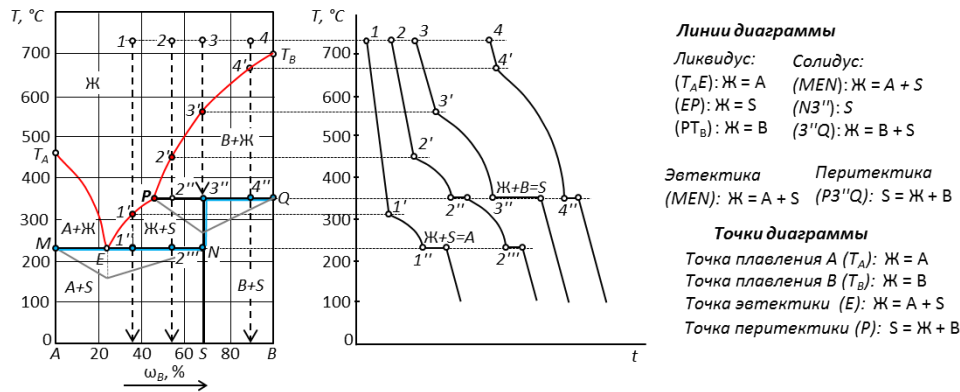


Рис. 61. Химическое соединение постоянного состава, которое плавится с разложением.

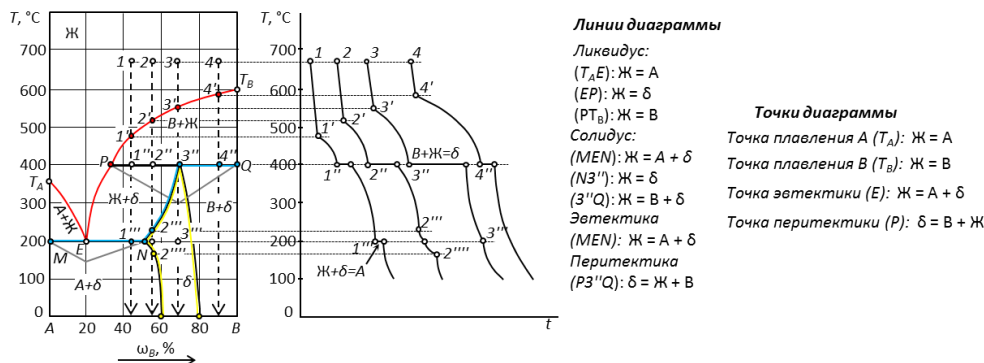


Рис. 62. Химическое соединение переменного состава, которое плавится с разложением. Обозначается на диаграммах как область состава δ, ограниченная линией перитектики.

### 6.7.2. ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

**Пример 10.** Прочсть диаграмму состояния системы «медь – магний».

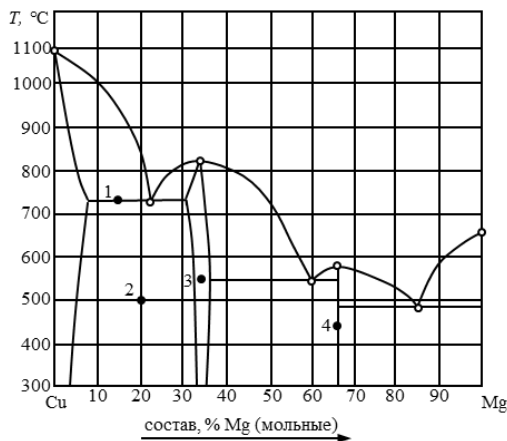


Рис. 63. Диаграмма состояния медь-магний.

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

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

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

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

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

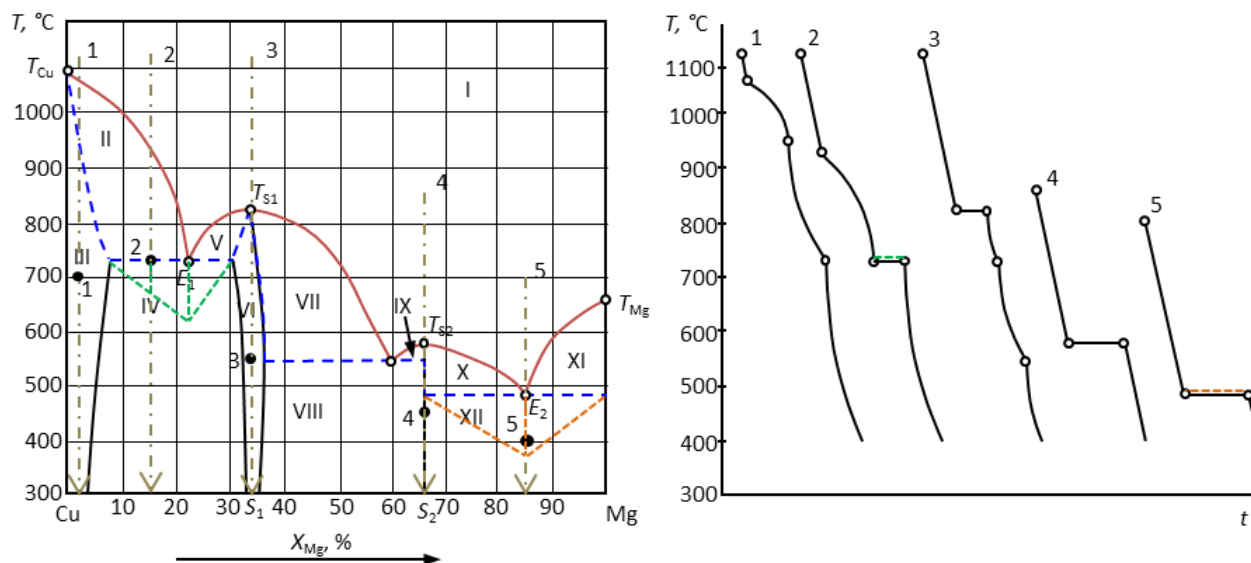


Рис. 64. Решение примера 1.

2. Пронумеровать поля диаграммы и дать их наименование.

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

3.

№	Состав, % В	Кол-во фаз	Наименование фаз	Состав каждой фазы, %В	Относит. кол-во каждой фазы, %	Т крист.		F
						$T_n$	$T_k$	
1	3	1	$\alpha$	3	100	1090	950	2-1+1=2
2	15	3	$\alpha$	8	Ж= $\delta$ = $\alpha$	930	730	2-3+1=0
			Ж	21				
			$\delta$	30				
3	33	1	$\delta$	33	100	820	820	2-1+1=2
4	65	1	$S_2$	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

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

**Пример 11.** Построить диаграмму состояния по ее описанию

Алюминий (температура плавления 658°C) и кальций (температура плавления 816°C) неограниченно растворимы друг в друге в расплавленном состоянии, образуют два химических соединения:  $CaAl_2$ , которое плавится конгруэнтно при 1079°C, а при температуре 549°C находится в равновесии с кальцием и жидкой фазой, содержащей 73 % по массе Ca, и  $CaAl_3$ , которое разлагается при температуре 700°C на  $CaAl_2$  и жидкость, содержащую 14 % Ca. При температуре 616 °C жидкая фаза, содержащая 7,6 % Ca, находится в равновесии с кристаллами  $CaAl_3$  и твердой фазой, содержащей примерно 0,7 % Ca. При 450 °C кристаллический кальций испытывает полиморфное превращение. Построить диаграмму состояния системы

**Решение.** 1. Вычислить массовую долю кальция в каждом из химических соединений:

$$\omega_{\text{Ca}}^{\text{CaAl}_2} = \frac{M_{\text{Ca}}}{M_{\text{Ca}} + 2M_{\text{Al}}} \cdot 100\% = \frac{40}{40 + 2 \cdot 27} \cdot 100\% = 42,6\% ;$$

$$\omega_{\text{Ca}}^{\text{CaAl}_3} = \frac{M_{\text{Ca}}}{M_{\text{Ca}} + 3M_{\text{Al}}} \cdot 100\% = \frac{40}{40 + 3 \cdot 27} \cdot 100\% = 33,1\% .$$

2. Построение диаграммы начать с размещения в масштабе на отрезке оси абсцисс шкалы состава системы, а на оси ординат - шкалы температуры с учетом минимального и максимального ее значений, заданных в условии задачи.

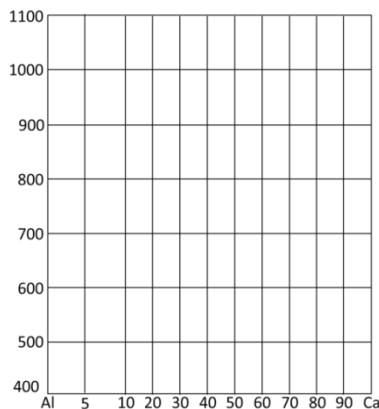


Рис. 65. Первый этап построения двухкомпонентной диаграммы состояния по ее описанию.

3. Нанести на диаграмму точки ликвидуса, отвечающие равновесию между твердой и жидкой фазами:  $T_{\text{III}}^{\text{Al}} = 658^\circ\text{C}$ ;  $T_{E_1} = 616^\circ\text{C} - 7,6\% \text{ Ca}$ ;  $T_P = 700^\circ\text{C} - 14\% \text{ Ca}$ ;  $T_{\text{III}}^{\text{CaAl}_3} = 1079^\circ\text{C} - 42,6\% \text{ Ca}$ ;  $T_{E_2} = 549^\circ\text{C} - 73\% \text{ Ca}$ . Координаты точки эвтектик получены из описания соответствующих равновесий (на диаграмме состояния выглядит как изотерма):

для  $E_1$  дано описание: «**при температуре  $616^\circ\text{C}$  жидкая фаза, содержащая  $7,6\% \text{ Ca}$ , находится в равновесии с кристаллами  $\text{CaAl}_3$  и твердой фазой, содержащей примерно  $0,7\% \text{ Ca}$** », следовательно точка ликвидуса имеет координаты  $616^\circ\text{C}$  и  $7,6\% \text{ Ca}$ ;

для точки перитектики дано описание: « **$\text{CaAl}_3$  ... разлагается при температуре  $700^\circ\text{C}$  на  $\text{CaAl}_2$  и жидкость, содержащую  $14\% \text{ Ca}$** », следовательно, к ликвидусу относится точка с координатами  $700^\circ\text{C}$  и  $14\% \text{ Ca}$ ;

для второй точки эвтектики дано описание: «**при температуре  $549^\circ\text{C}$   $\text{CaAl}_3$  находится в равновесии с кальцием и жидкой фазой, содержащей  $73\% \text{ по массе Ca}$ , и  $\text{CaAl}_3$** », следовательно, к ликвидусу относится точка с координатами  $549^\circ\text{C}$  и  $73\% \text{ Ca}$ .

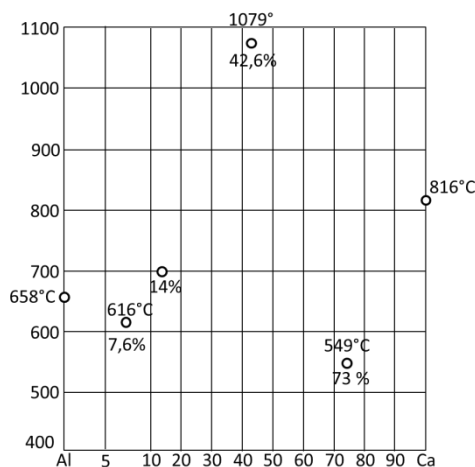


Рис. 66. Расположение точек ликвидуса при построении диаграммы состояния.

4. Соединить точки ликвидуса плавными выпуклыми линиями:

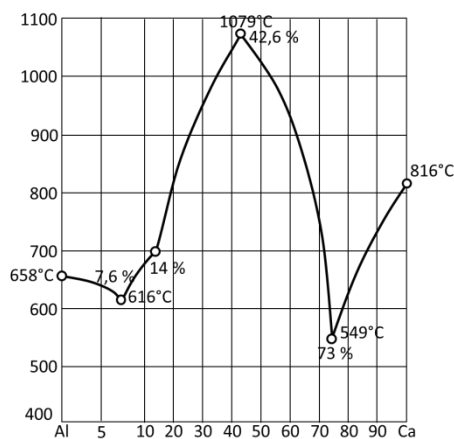


Рис. 67. Прорисовка ликвидуса.

5. Провести линии составов химических соединений и отметить точку солидуса, отвечающую составу твердого раствора с координатой 616°C - 0,7 % Ca. Информация о положении точки солидуса содержится в описании диаграммы: *«при температуре 616 °C жидкая фаза, содержащая 7,6 % Ca, находится в равновесии с кристаллами  $\text{CaAl}_3$  и твердой фазой, содержащей 0,7 % Ca»*

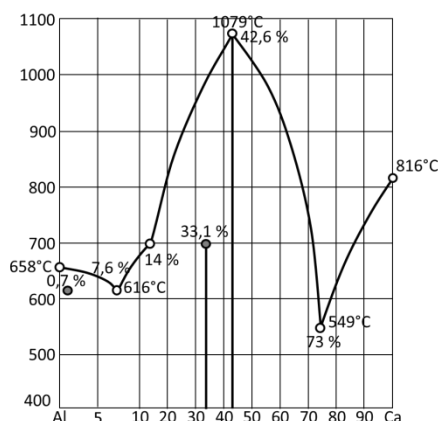


Рис. 68. Обозначены линии химических соединений и точки солидуса.

6. Обозначить линии эвтектик, перитектики и полиморфного превращения кальция горизонтальными линиями:

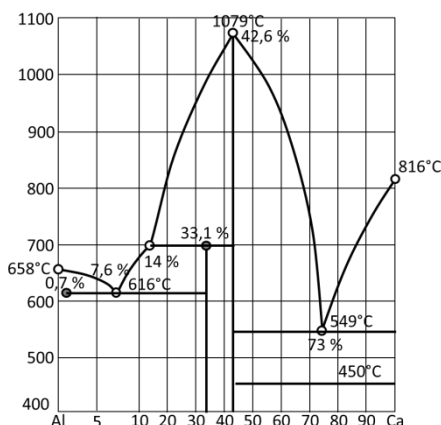


Рис. 69. Размещение линий изотерм.

7. Завершить формирование диаграммы линиями, ограничивающей область существования твердого раствора и треугольниками Таммана:



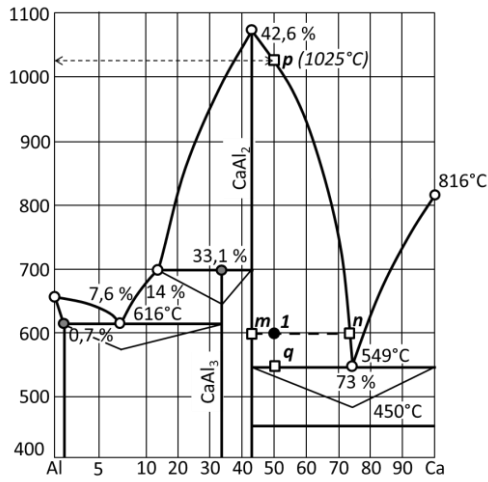


Рис. 70. Окончательное оформление двухкомпонентной диаграммы состояния.

### 6.7.3. ЗАДАЧИ ДЛЯ РЕШЕНИЯ

#### 6.7.3.1. РАСШИФРОВАТЬ ДИАГРАММУ СОСТОЯНИЯ

241.

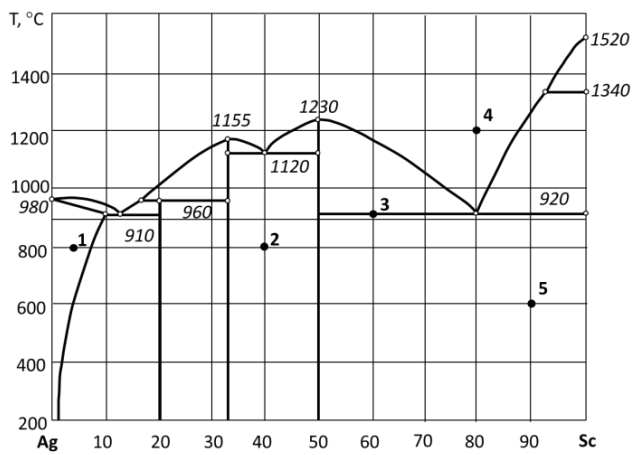


Рис. 71. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы серебро – скандий.

242.

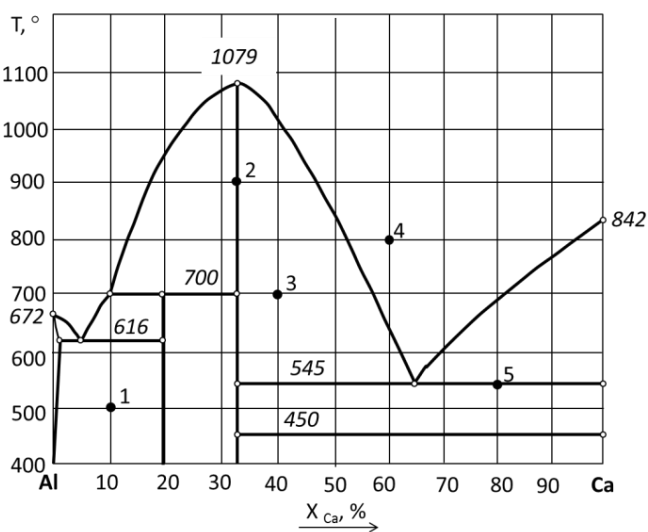


Рис. 72. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы алюминий – кальций.

243.

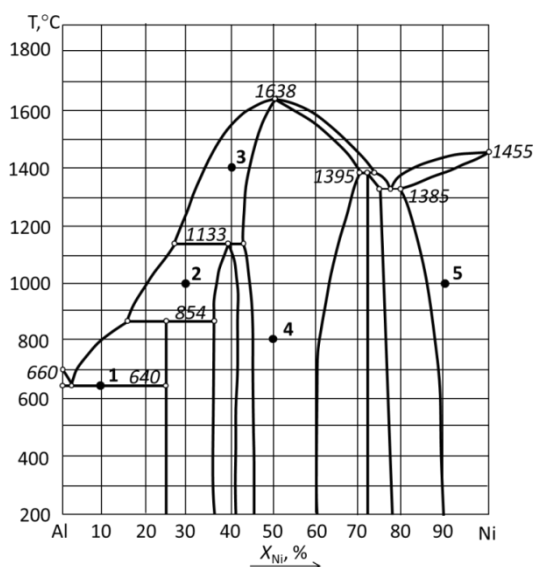


Рис. 73. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы алюминий – никель.

244.

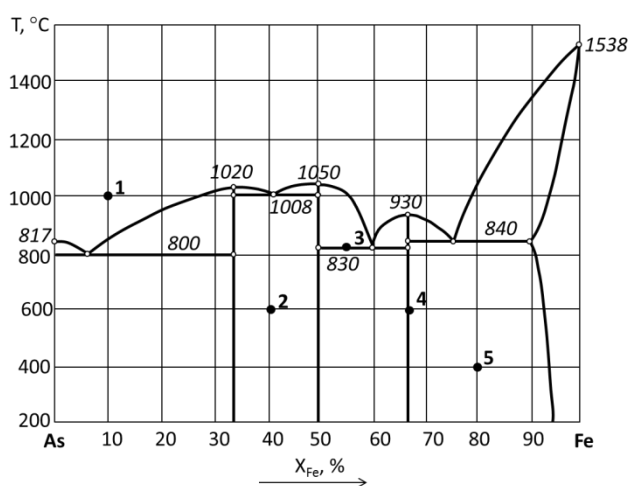


Рис. 74. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы мышьяк – железо.

245.

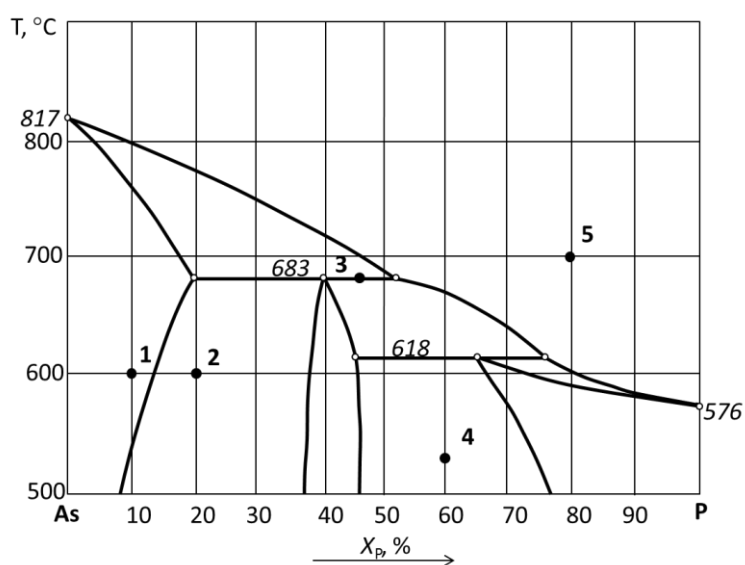


Рис. 75. Диаграмма состояния мышьяк двухкомпонентной системы – фосфор.

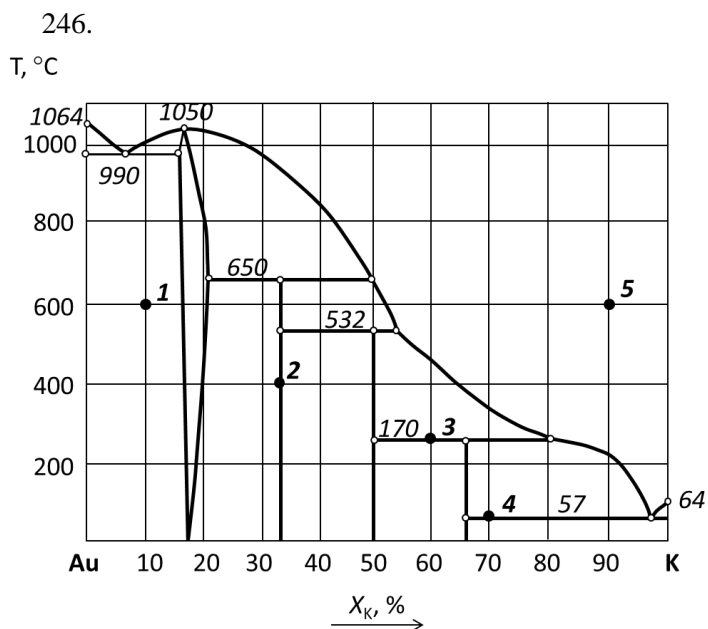


Рис. 76. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы золото – калий.

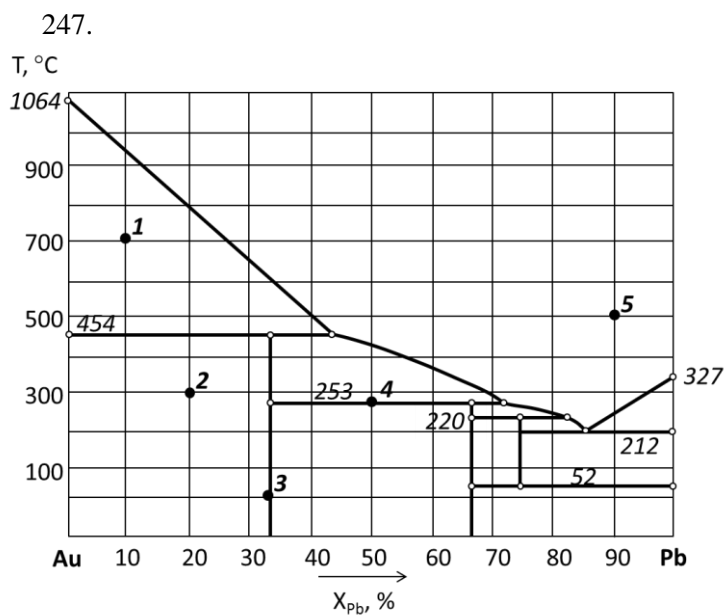


Рис. 77. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы золото – свинец.

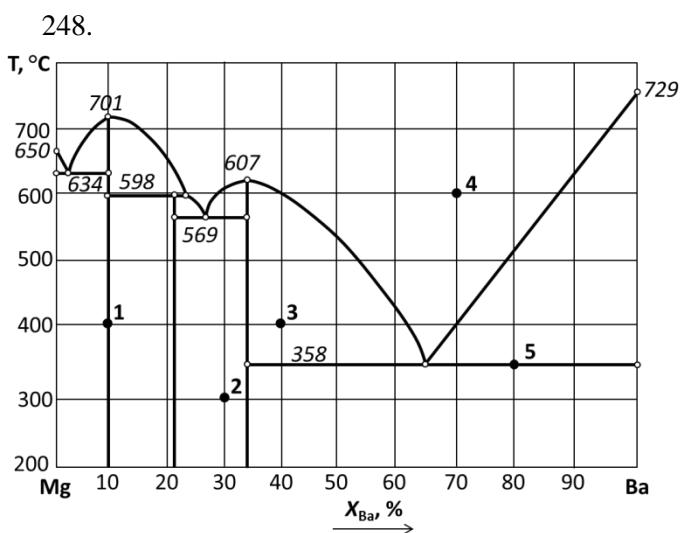


Рис. 78. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы магний – барий.

249.

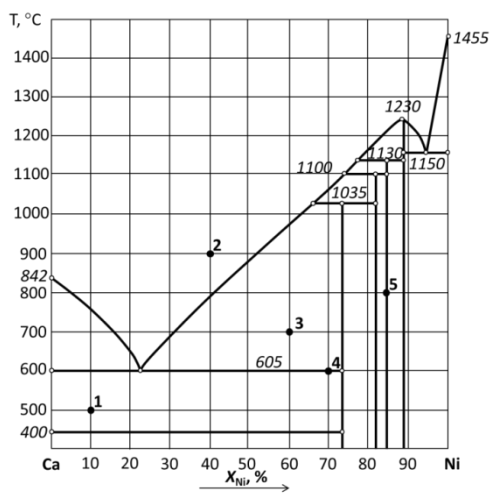


Рис. 79. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы кальций – никель.

250.

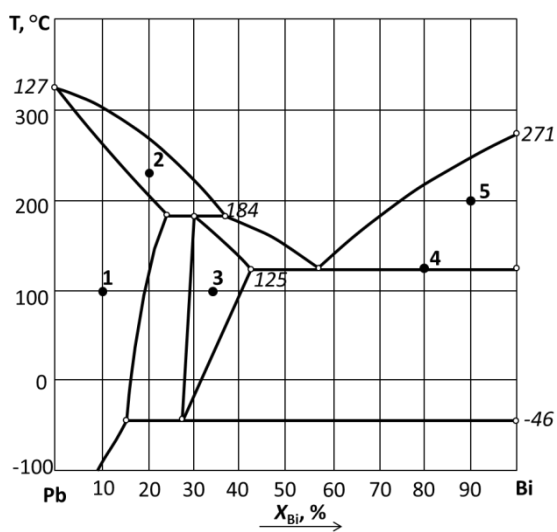


Рис. 80. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы свинец – висмут.

251.

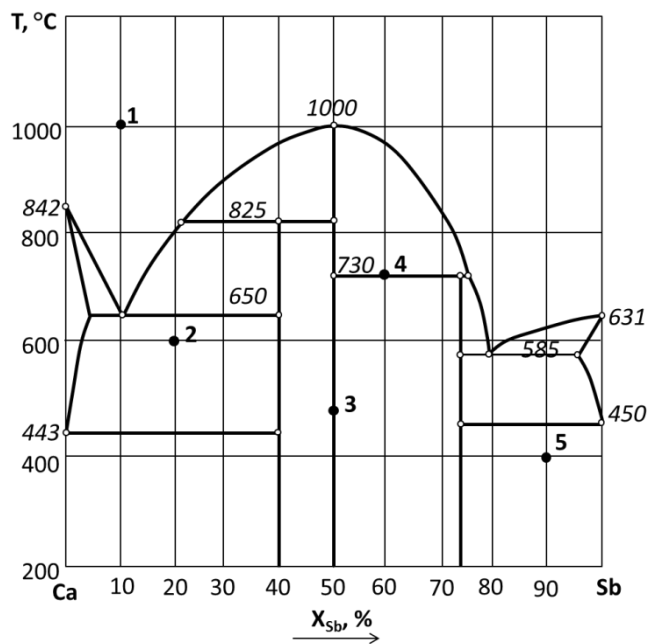


Рис. 81. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы кальций – сурьма.

252.

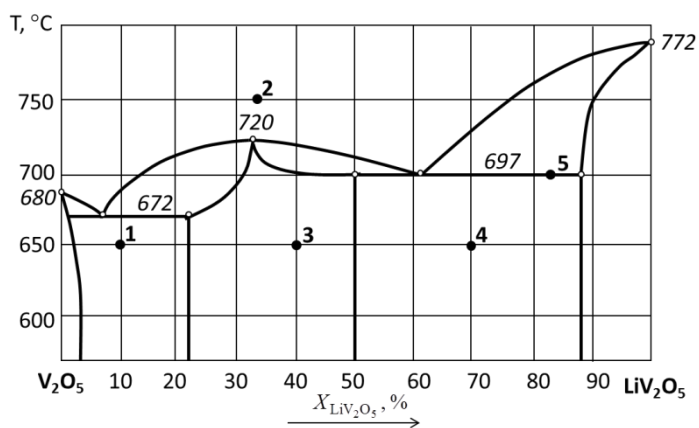


Рис. 82. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы оксид ванадия – ванадат лития.

253.

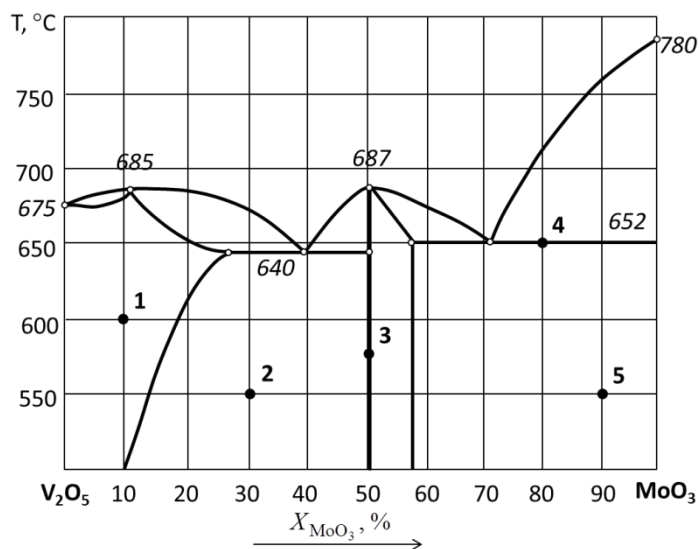


Рис. 83. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы магний – барий.

254.

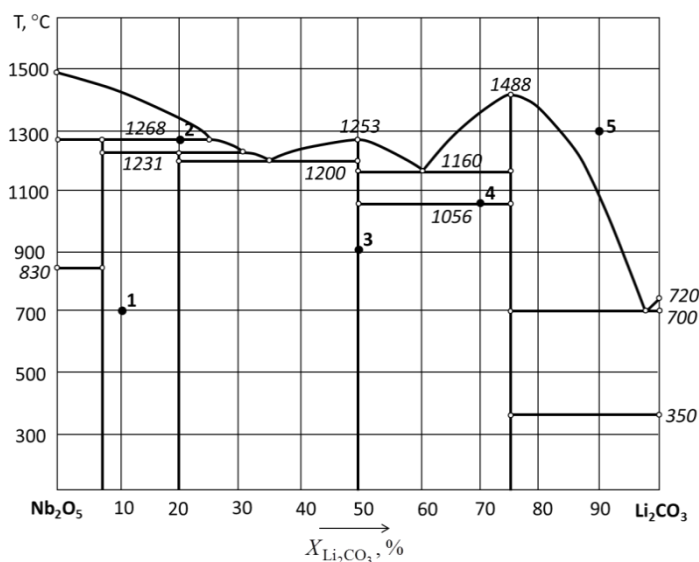


Рис. 84. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы оксид ниобия – карбонат лития.

255.

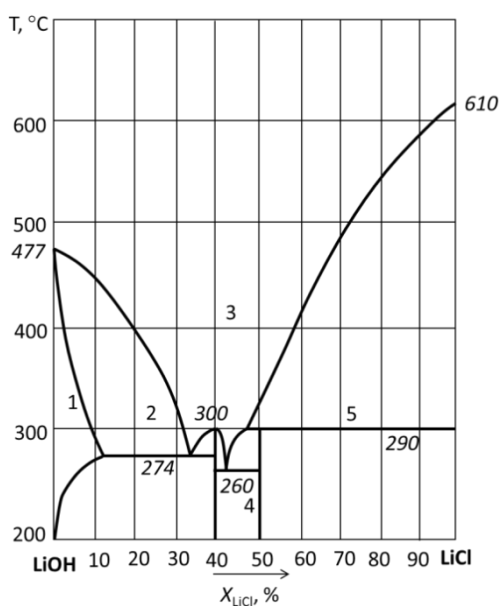


Рис. 85. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы гидроксид лития – хлорид лития.

256.

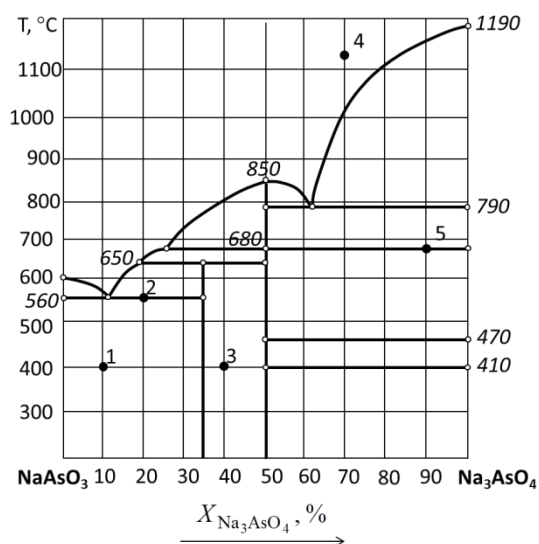


Рис. 86. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы метаарсенат – ортоарсенат натрия.

257.

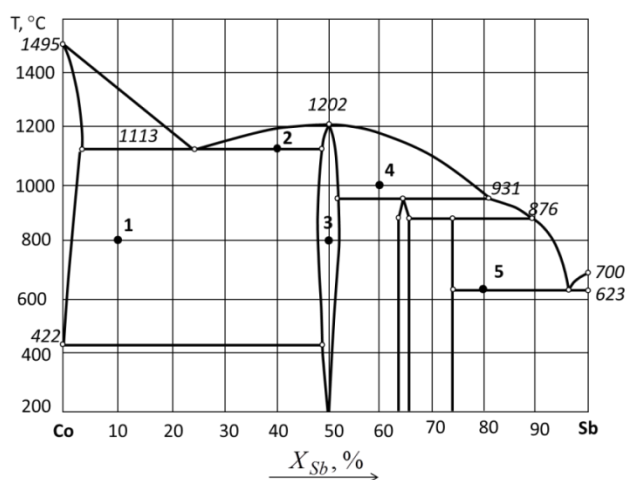


Рис. 87. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы кобальт – сурьма.

258.

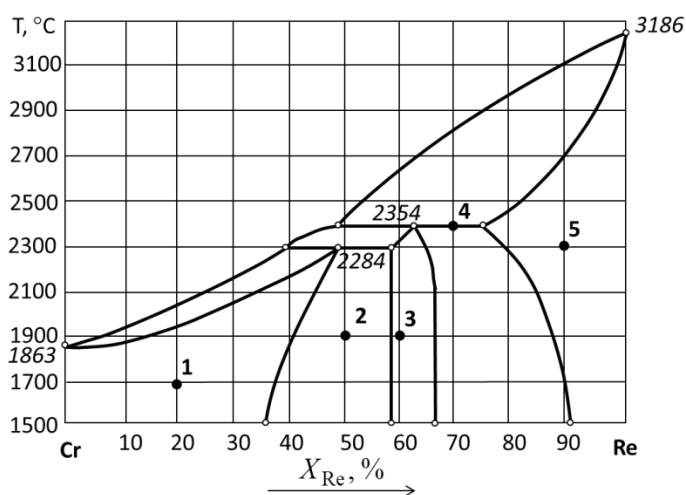


Рис. 88. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы хром – рений.

259.

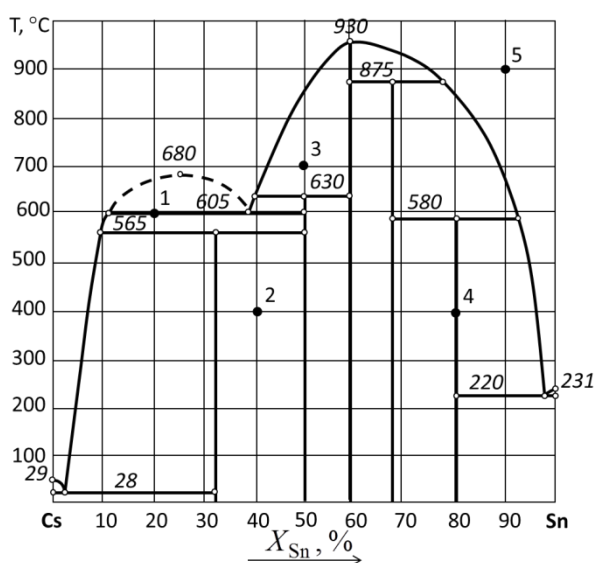


Рис. 89. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы цезий – олово.

260.

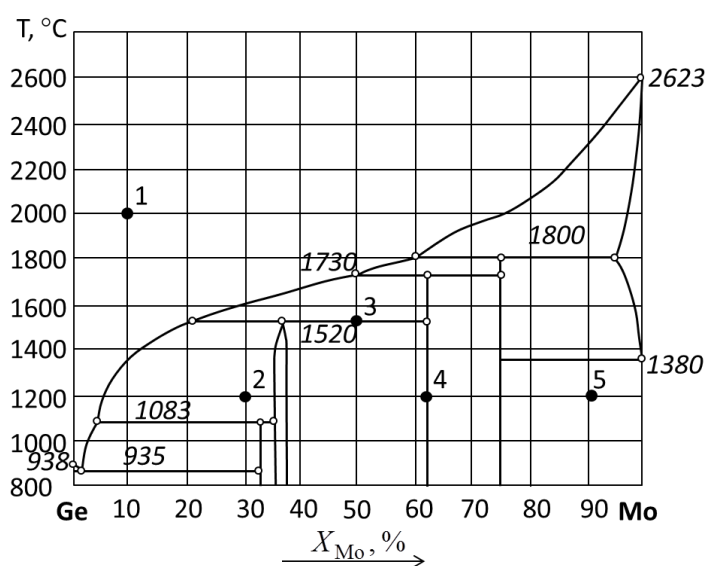


Рис. 90. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы германий – молибден.

261.

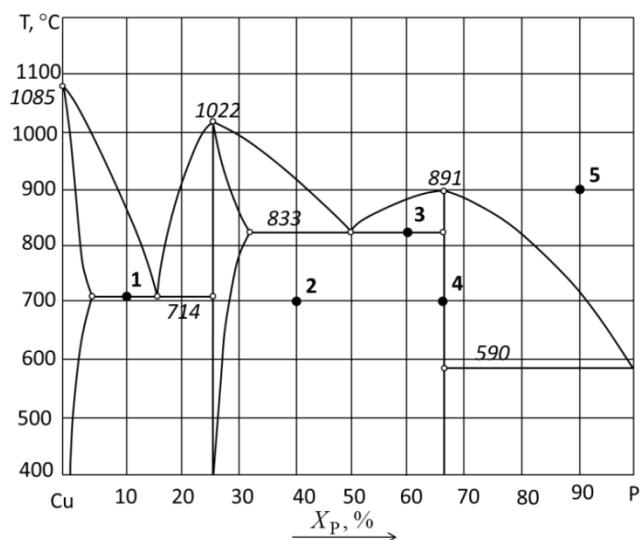


Рис. 91. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы медь – фосфор.

262.

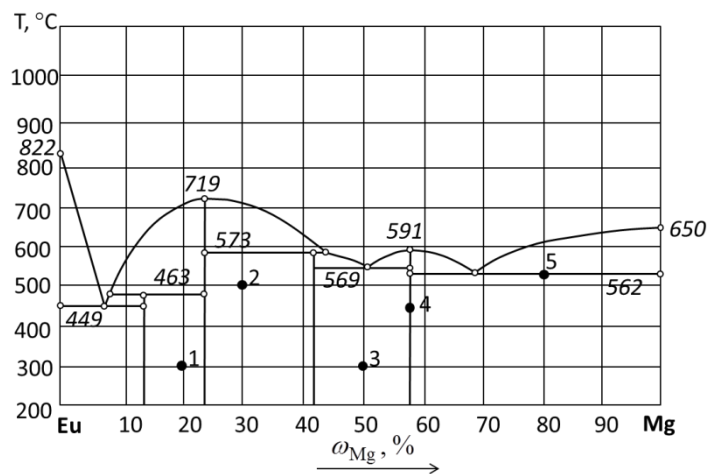


Рис. 92. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы европий – магний.

263.

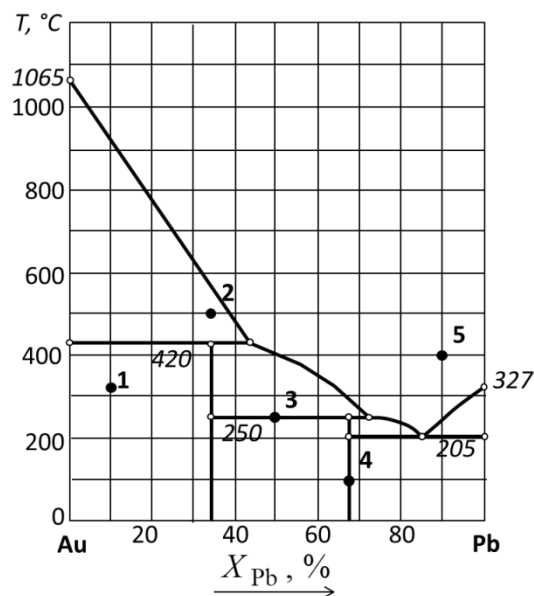


Рис. 93. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы золото – свинец.



264.

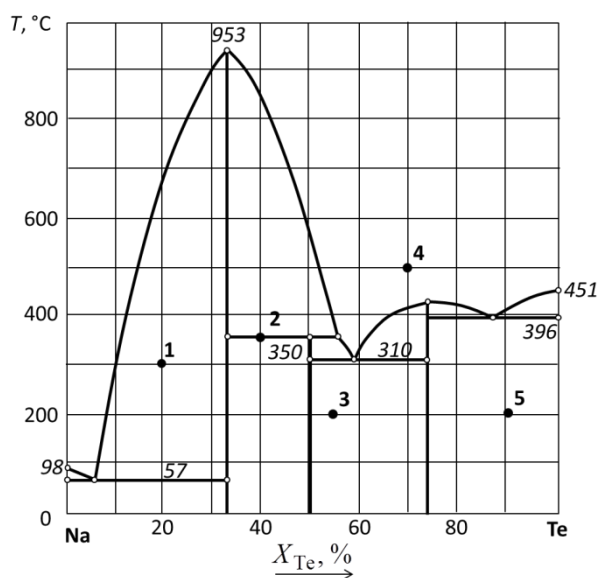


Рис. 94. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы натрий – теллур.

265.

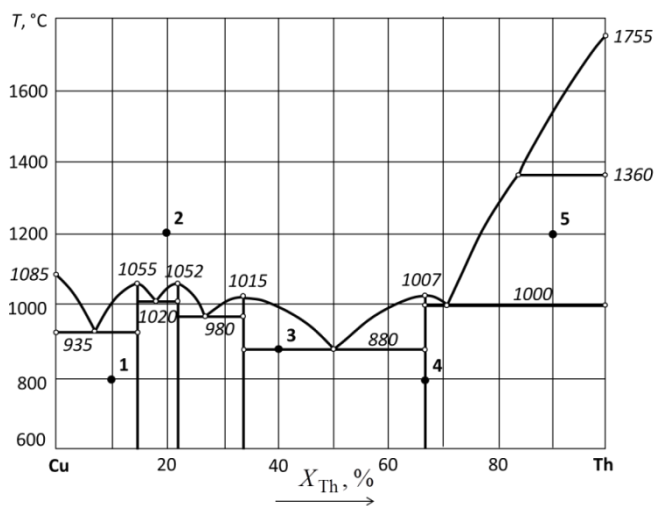


Рис. 95. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы медь – торий.

266.

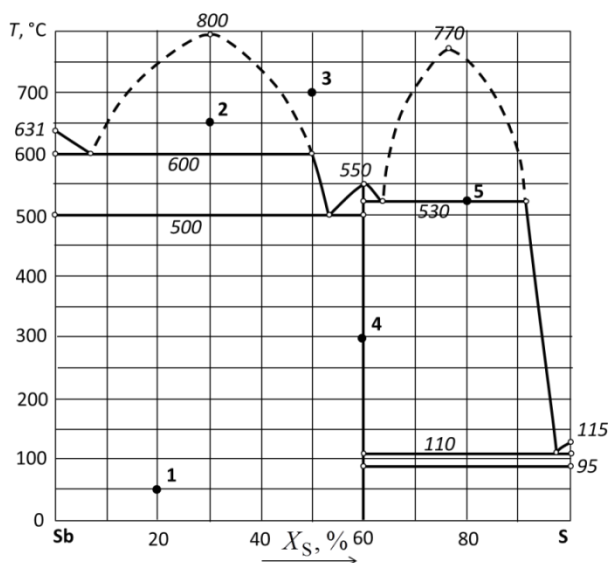


Рис. 96. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы сурьма – сера.

267.

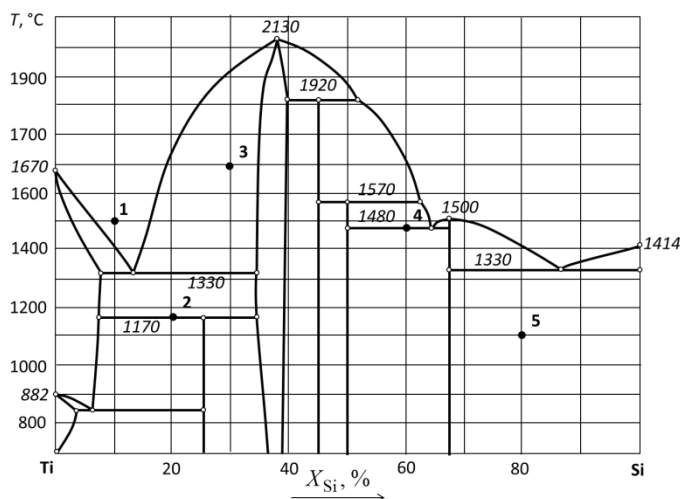


Рис. 97. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы титан – кремний.

268.

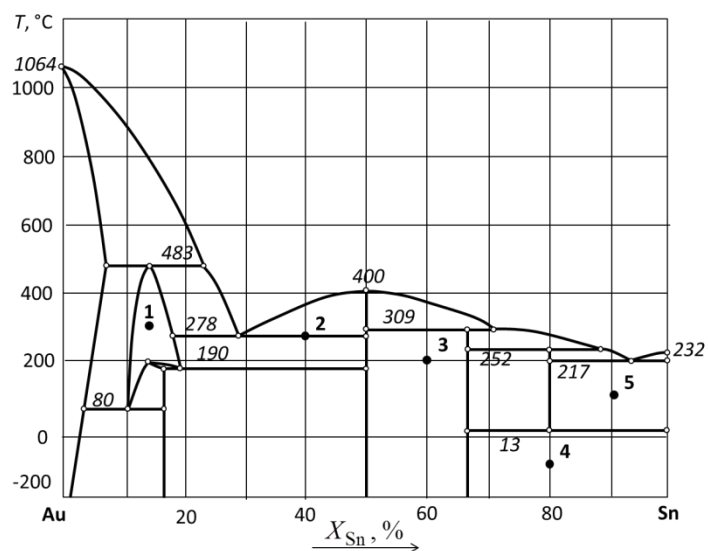


Рис. 98. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы золото – олово.

269.

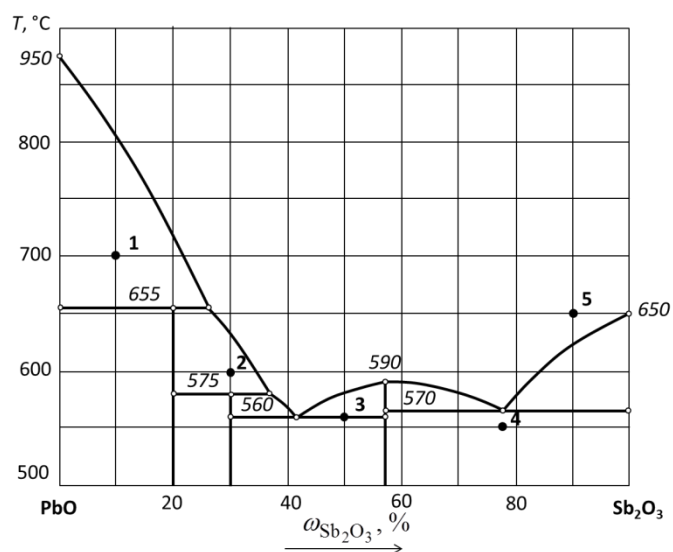


Рис. 99. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы оксид свинца (II) – оксид сурьмы (III).

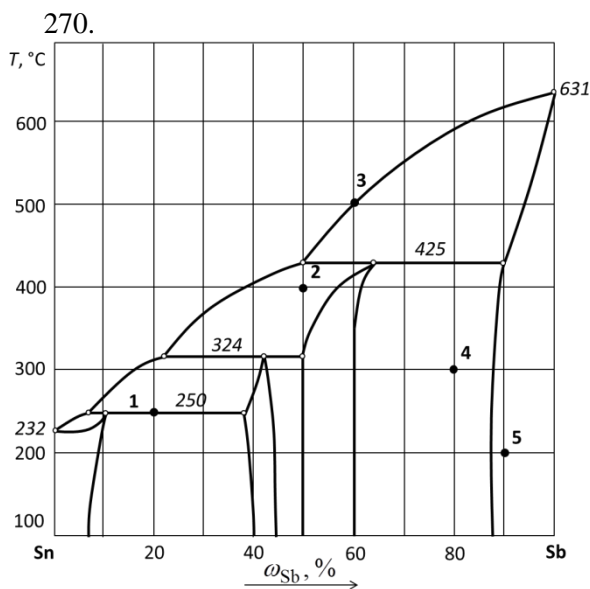


Рис. 100. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы олово – сурьма.

### 6.6.3.2. ПОСТРОИТЬ ДИАГРАММУ СОСТОЯНИЯ ПО ЕЕ ОПИСАНИЮ

271.  $\text{CaO}$  ( $2570^\circ\text{C}$ ) и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $2050^\circ\text{C}$ ) неограниченно растворимы в жидком состоянии и образуют четыре химических соединения.  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  разлагается при температуре  $1535^\circ\text{C}$  на  $\text{CaO}$  и жидкость, содержащую 40 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Остальные химические соединения плавятся без разложения:  $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  при  $1455^\circ\text{C}$ ,  $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  при  $1600^\circ\text{C}$  и  $\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$  при  $1720^\circ\text{C}$ . Эвтектики образуются при температурах  $1395^\circ\text{C}$  (45 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ),  $1400^\circ\text{C}$  (52 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ),  $1590^\circ\text{C}$  (68 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) и  $1700^\circ\text{C}$  (81 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

272.  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  ( $700^\circ\text{C}$ ) и  $\text{K}_2\text{MoO}_4$  ( $910^\circ\text{C}$ ) образуют химическое соединение  $\text{Li}_2\text{K}_2\text{Mo}_2\text{O}_8$  ( $571^\circ\text{C}$ ), плавящееся без разложения и при  $412^\circ\text{C}$  претерпевающее полиморфное превращение.  $\text{K}_2\text{MoO}_4$  имеет два полиморфных превращения: при  $480$  и  $458^\circ\text{C}$ . Составы эвтектик 43 %  $\text{K}_2\text{MoO}_4$  ( $465^\circ\text{C}$ ) и 75 %  $\text{K}_2\text{MoO}_4$  ( $500^\circ\text{C}$ ).

273.  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  ( $165^\circ\text{C}$ ) и  $\text{AgNO}_3$  ( $210^\circ\text{C}$ ) образуют соединение  $\text{NH}_4\text{Ag}(\text{NO}_3)_2$ , плавящееся с разложением при  $110^\circ\text{C}$ , причем равновесная жидкость содержит 60 %  $\text{AgNO}_3$ . Нитрат аммония имеет четыре модификации с температурами превращений  $125$ ,  $85$  и  $35^\circ\text{C}$ , а нитрат серебра – две с температурой превращения  $160^\circ\text{C}$ . Эвтектика содержит 30 %  $\text{AgNO}_3$  при температуре  $100^\circ\text{C}$ .

274.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $2053^\circ\text{C}$ ) и  $\text{SiO}_2$  ( $1710^\circ\text{C}$ ) образуют соединение  $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ , которое при  $1820^\circ\text{C}$  разлагается на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и жидкую фазу, содержащую 40 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Эвтектика содержит 93 %  $\text{SiO}_2$  при  $1545^\circ\text{C}$ . При  $1480^\circ\text{C}$   $\text{SiO}_2$  претерпевает полиморфное превращение.

275.  $\text{MgO}$  ( $2800^\circ\text{C}$ ) и  $\text{SiO}_2$  ( $1710^\circ\text{C}$ ) образуют два химических соединения:  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  ( $1860^\circ\text{C}$ ), дающее с  $\text{MgO}$  эвтектику при  $1760^\circ\text{C}$  (62 %  $\text{MgO}$ );  $\text{MgSiO}_3$ , распадающееся при  $1560^\circ\text{C}$  на  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  и жидкость, содержащую 38 %  $\text{MgO}$ . Вторая эвтектика образуется при  $1550^\circ\text{C}$  (35 %  $\text{MgO}$ ). При  $1700^\circ\text{C}$   $\text{SiO}_2$  находится в равновесии с двумя жидкими фазами, содержащими 2 и 29 %  $\text{MgO}$ . При  $1480^\circ\text{C}$   $\text{SiO}_2$  меняет кристаллическую модификацию.

276.  $\text{Fe}$  ( $1535^\circ\text{C}$ ) и  $\text{Sb}$  ( $630^\circ\text{C}$ ) образуют два химических соединения  $\text{FeSb}_2$  и  $\text{FeSb}$  и твердый раствор на основе железа, содержащий до 12 %  $\text{Sb}$ .  $\text{FeSb}_2$  разлагается при  $728^\circ\text{C}$  на жидкость, содержащую 93 %  $\text{Sb}$ , и соединение  $\text{FeSb}$  ( $1010^\circ\text{C}$ ). Эвтектики образуются при  $1000$  и  $628^\circ\text{C}$  и содержат соответственно 50,5 и 98,5 %  $\text{Sb}$ .

277.  $\text{Co}$  ( $1490^\circ\text{C}$ ) и  $\text{Sb}$  ( $630^\circ\text{C}$ ) образуют два химических соединения и твердый раствор, содержащий до 12 %  $\text{Sb}$ .  $\text{CoSb}$  плавится без разложения при  $1190^\circ\text{C}$ .  $\text{CoSb}_2$  разлагается при  $900^\circ\text{C}$  на  $\text{CoSb}$  и жидкость, содержащую 91%  $\text{Sb}$ . Эвтектики образуются при  $1090^\circ\text{C}$  (40 %  $\text{Sb}$ ) и  $620^\circ\text{C}$  (99 %  $\text{Sb}$ ).

278. Хром ( $1863^\circ\text{C}$ ) и ниобий ( $2469^\circ\text{C}$ ) образуют химическое соединение  $\text{Cr}_2\text{Nb}$ , плавящееся при температуре  $1770^\circ\text{C}$  и в чистом виде не выделяющееся. При температуре  $1650^\circ\text{C}$  жидкость, содержащая 50 % (мольн.)  $\text{Nb}$ , находится в равновесии с двумя твердыми фазами, содержащими 40 % (мольн.)  $\text{Nb}$  и 85 % (мольн.)  $\text{Nb}$ . При температуре  $1620^\circ\text{C}$  жидкость, содержащая 12 % (мольн.)  $\text{Nb}$ , находится в равновесии с двумя твердыми фазами, содержащими 30 % (мольн.)  $\text{Nb}$  и 6 % (мольн.)  $\text{Nb}$ . При  $1000^\circ\text{C}$  растворимость  $\text{Nb}$  в  $\text{Cr}$  составляет не более 3 % (мольн.),  $\text{Cr}$  в  $\text{Nb}$  – не более 2 % (мольн.); состав твердого раствора на базе  $\text{Cr}_2\text{Nb}$  – от 35 до 38 % (мольн.) ниобия.

279. Fe (1535°C) и Zr (1857°C) образуют химическое соединение Fe<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub> (1640°C). Эти металлы кристаллизуются из расплава в составе твердых растворов внедрения, содержащих до 8 % Zr и до 7 % Fe. Эвтектики кристаллизуются при 1330°C (17 % Zr) и 1350°C (83 % Zr). Каков состав наиболее легкоплавкого сплава в этой системе?

280. Hg (-39 °C) и Cd (320°C) образуют твердые растворы. При 188°C жидкость, содержащая 53 % Cd находится в равновесии с двумя твердыми растворами содержащими 68 % Cd и 62 % Cd. При температуре -100°C эти твердые растворы содержат соответственно 40 и 90 % Cd.

281. SiO<sub>2</sub> (1710°C) и CaO (2570°C) неограниченно растворимы в жидком состоянии и образуют три химических соединения: 2CaO·SiO<sub>2</sub> разлагается при температуре 1500°C на жидкость, содержащую 60 % CaO, и химическое соединение 3CaO·SiO<sub>2</sub>; CaO·SiO<sub>2</sub> и 3CaO·SiO<sub>2</sub> плавятся без разложения при 1550 и 2090°C соответственно. Эвтектики образуются при температурах 1450°C (32 % CaO), 1480°C (55 % CaO) и 2060°C (78 % CaO). При 1480°C SiO<sub>2</sub> претерпевает полиморфное превращение.

282. NaF (995°C) и NaAlF<sub>4</sub> (810°C) образуют два химических соединения. NaF·NaAlF<sub>4</sub> плавится без разложения при 1025°C. NaF·3NaAlF<sub>4</sub>, при температуре 715°C разлагается на NaF·NaAlF<sub>4</sub> и жидкость, содержащую 78 % (мольн.) NaAlF<sub>4</sub>. При температуре 890°C жидкость, содержащая 26 % (мольн.) NaAlF<sub>4</sub>, находится в равновесии с NaF·NaAlF<sub>4</sub> и твердым раствором, содержащим 10 % (мольн.) NaAlF<sub>4</sub>. При температуре 665°C жидкость, содержащая 95 % (мольн.) NaAlF<sub>4</sub>, находится в равновесии с NaF·3NaAlF<sub>4</sub> и NaAlF<sub>4</sub>.

283. SrO (1920°C) и SiO<sub>2</sub> (1710°C) образуют два химических соединения. 4SrO·SiO<sub>2</sub> разлагается при температуре 1740°C на SrO и жидкость, содержащую 22 % (мольн.) SiO<sub>2</sub>. 5SrO·3SiO<sub>2</sub> плавится без разложения при 1605°C. При 1399 °C жидкость содержащая 55 % (мольн.) SiO<sub>2</sub> находится в равновесии с SiO<sub>2</sub> и 5SrO·3SiO<sub>2</sub>. При температуре 1500°C жидкость, содержащая 30 % (мольн.) SiO<sub>2</sub> находится в равновесии с 4SrO·SiO<sub>2</sub> и 5SrO·3SiO<sub>2</sub>. При 1700°C SiO<sub>2</sub> находится в равновесии с двумя жидкими фазами, содержащими 68 и 92 % (мольн.) SiO<sub>2</sub>. Критическая температура растворения (точка Алексеева) 1813°C, 80% SiO<sub>2</sub>. При 1480°C SiO<sub>2</sub> меняет кристаллическую модификацию.

284. Mg (650°C) и Zn (419°C) образуют 3 химических соединения: MgZn<sub>2</sub> плавится без разложения при 590°C; MgZn разлагается при температуре 354°C на MgZn<sub>2</sub> и жидкость, содержащую 55 % Zn; MgZn<sub>5</sub> разлагается при 380°C на MgZn<sub>2</sub> и жидкость, содержащую 94% Zn. Эвтектика содержит 96 % Zn и образуется при температуре 364°C. При 340°C жидкость, содержащая 52 % Zn, находится в равновесии с MgZn и твердым раствором, содержащим 8 % Zn.

285. Mg (650°C) и Pr (932°C) образуют два химических соединения: MgPr (767°C) и Mg<sub>3</sub>Pr (798°C), образующие друг с другом неограниченный твердый раствор замещения с минимальной температурой плавления 750°C. Эвтектики содержат 22% Pr (600°C) и 92 % Pr (752°C).

286. MgSO<sub>4</sub> (883°C) и Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1120°C) образуют химическое соединение 3Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·MgSO<sub>4</sub>, которое при температуре 814°C разлагается на Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и жидкость, содержащую 70 % (мольн.) Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Эвтектика содержит 45 % (мольн.) Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и соответствует температуре 670°C, при которой из нее кристаллизуются химическое соединение и твердый раствор, содержащий 35 % (мольн.) Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

287. Li (179°C) и Sn (232°C) образуют три химических соединения. Li<sub>2</sub>Sn<sub>5</sub> разлагается при температуре 320°C на Li<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub> и жидкость, содержащую 80 % (мольн.) Sn. Li<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub> плавится без разложения при 474°C. Li<sub>4</sub>Sn плавится без разложения при 682°C. Координаты эвтектических жидкостей следующие: 2 % (мольн.) Sn (175°C), 35 % (мольн.) Sn (458°C), 92 % (мольн.) Sn (214°C).

288. Pb (327°C) и Hg (-39°C) неограниченно растворимы в жидком состоянии. Химических соединений не образуют. Жидкая фаза, содержащая 98 % Hg, при -40°C находится в равновесии с двумя кристаллическими фазами, содержащими 35 и 100 % Hg.

289. Fe (1535°C) и Zn (719°C) образуют два химических соединения. Fe<sub>5</sub>Zn<sub>21</sub>, не выделяется в чистом виде. При 765°C находится в равновесии с двумя разными фазами, содержащими 25% (мольн.) (твердая фаза) и 90 % (мольн.) (жидкая фаза) цинка. FeZn<sub>7</sub> при температуре 647°C разлагается на твердый раствор, содержащий 83 % (мольн.) Zn, и жидкость (95 % (мольн.) Zn). При температуре 623°C твердая фаза (23 % (мольн.) Zn) находится в равновесии с твердыми растворами (18 и 80 % (мольн.) Zn). При температуре 419°C жидкость, содержащая 99 % (мольн.) Zn, находится в равновесии с цинком и твердым раствором (92 % (мольн.) Zn). При 900°C железо претерпевает полиморфное превращение.

290. Mg (651°C) и Ni (1452°C) образуют соединения MgNi<sub>2</sub> (1145°C) и соединение Mg<sub>2</sub>Ni, которое разлагается при 770°C на жидкость, содержащую 40 % Ni, и MgNi<sub>2</sub>. Эвтектики содержат 23 % Ni (510°C) и 89 % Ni (1080°C).

291. Pd (1557°C) и Pb (327°C) образуют четыре химических соединения: PdPb<sub>2</sub> плавится без разложения при 454°C; PdPb, разлагается при 495°C на жидкость, содержащую 70 % Pb, и Pd<sub>3</sub>Pb<sub>2</sub>; Pd<sub>3</sub>Pb<sub>2</sub> разлагается при 830°C на жидкость, содержащую 60 % Pb, и Pd<sub>3</sub>Pb; Pd<sub>3</sub>Pb плавится без разложения при 1240°C. Твердый раствор содержит свинца от 0 до 23 %. Эвтектики: 260, 450 и 1185°C и 95, 78 и 28 % Pb соответственно.

292. Co (1495°C) и Cu (1085°C) образуют два твердых раствора. Растворимость меди в кобальте максимальна (20 %) при 1350°C. При 421°C кобальт меняет кристаллическую решетку, что приводит к взаимной нерастворимости компонентов друг в друге. При 1112°C жидкая фаза, содержащая 96 % меди находится в равновесии с двумя твердыми фазами, содержащими 92 и 12 % меди соответственно.

293. Хром (1863°C) и рений (3186°C) образуют три твердых раствора внедрения и одно химическое соединение Cr<sub>2</sub>Re<sub>3</sub>, которое не выделяется в чистом виде и разлагается при 2354°C на жидкость, содержащую 77 % Re и твердый раствор, содержащий 92 % Re. При 2284°C жидкость, содержащая 70 % Re находится в равновесии с двумя твердыми фазами, содержащими 78 % Re и 83 % Re. Максимальная концентрация твердого раствора внедрения на основе Cr<sub>2</sub>Re<sub>3</sub> составляет при 2100°C 86 % Re. При 1500°C растворимость рения в хроме не более 66 %, хрома в рении не более 3 %.

294. Mg (650°C) и Pb (327°C) образуют химическое соединение Mg<sub>2</sub>Pb (550°C). Жидкость, содержащая 67 % Pb при температуре 468°C находится в равновесии с химическим соединением и твердым раствором, содержащим 23 % Pb. Эвтектика образуется при температуре 250°C, и содержит 95 % Pb.

295. Ni (1452°C) и Sb (630°C) образуют два химических соединения: Ni<sub>5</sub>Sb<sub>2</sub> (1162°C) и NiSb (1160°C). При 1100°C в равновесии с жидкостью, содержащей 32 % Sb, находятся два твердых раствора, содержащих 8 и 42 % Sb. При 1072°C в равновесии с жидкостью (52 % Sb) находятся два твердых раствора (48 и 60 % Sb). При 616°C в равновесии с жидкостью (95 % Sb) находятся NiSb и Sb.

296. Хром (1863°C) и сурьма (631°C) образуют два химических соединения: CrSb плавится без разложения при 1113°C; CrSb<sub>2</sub> при 718°C разлагается на CrSb и жидкость, содержащую 90 % (мольн.) Sb. При 1102°C жидкость, содержащая 42 % (мольн.) Sb находится в равновесии с двумя твердыми фазами, содержащими 5 % (мольн.) и 47 % (мольн.) сурьмы соответственно. Эвтектика образуется при 620°C и содержит 95 % (мольн.) сурьмы.

297. Хром (1863°C) и скандий (1541°C) ограниченно растворимы в твердом состоянии, при 1337°C скандий меняет кристаллическую решетку. Твердые растворы существуют до 500°C. При 1090°C жидкость, содержащая 65 % (мольн.) скандия находится в равновесии с двумя твердыми фазами, содержащими 3 % (мольн.) и 93 % (мольн.) скандия. При 990°C в равновесии находятся три твердые фазы с содержанием скандия, % (мольн.): 3, 95 и 98.

298. Алюминий (660°C) и кальций (842°C) образуют два химических соединения: Al<sub>2</sub>Ca, которое плавится без разложения при 1079°C и Al<sub>4</sub>Ca, которое при 700°C разлагается на Al<sub>2</sub>Ca и жидкость, содержащую 10 % (мольн.) Ca. При 616°C жидкость, содержащая 5 % (мольн.) Ca находится в равновесии с Al<sub>4</sub>Ca и твердым раствором, содержащим 2 % (мольн.) кальция. Эвтектика образуется при 545°C и содержит 65 % (мольн.) кальция. При 443°C кальций меняет кристаллическую решетку.

299. Кадмий (321°C) и мышьяк (817°C) образуют два химических соединения: CdAs<sub>2</sub> плавится без разложения при 621°C; Cd<sub>3</sub>As<sub>2</sub> плавится без разложения при 721°C и претерпевает полиморфные превращения при 595°C, 465°C и 225°C. Эвтектики образуются при 320°C (5 % (мольн.) As), 620°C (70 % (мольн.) As) и 610°C (55 % (мольн.) As).

300. Кобальт (1495°C) и бор (2092°C) образуют три химических соединения: Co<sub>2</sub>B, которое плавится без разложения при 1280°C; CoB, которое плавится без разложения при 1460°C и Co<sub>3</sub>B, которое образуется при 1125°C по реакции ж(21%(мольн.) B) + Co<sub>2</sub>B = Co<sub>3</sub>B и разлагается при 845°C по реакции Co<sub>3</sub>B = Co<sub>2</sub>B + Co. Эвтектики образуются при 1110°C (18 % (мольн.) B), 1250°C (37 % (мольн.) B), и 1350°C (61 % (мольн.) B).

## 6.8. ТРЕХКОМПОНЕНТНЫЕ ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ ЖИДКОСТЬ-ТВЕРДОЕ

### 6.8.1. КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

#### 6.8.1.1. 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 « $A$ », следовательно, она определяет концентрацию компонента  $A$  – точка пересечения со стороной  $AC$  или  $AB$ . Линия ( $kl$ ) проходит через стороны треугольника, идущие от вершины « $C$ », следовательно, она определяет концентрацию компонента  $C$  – точка пересечения со стороной  $CA$  или  $CB$ . Содержание третьего компонента можно определить по разности или провести еще одну линию, параллельную стороне  $AC$  – линия ( $rt$ ), пересекающая стороны треугольника, идущие из вершины  $B$  – она будет определять концентрацию компонента  $B$  в точке пересечения со стороной  $BA$  или  $BC$ .

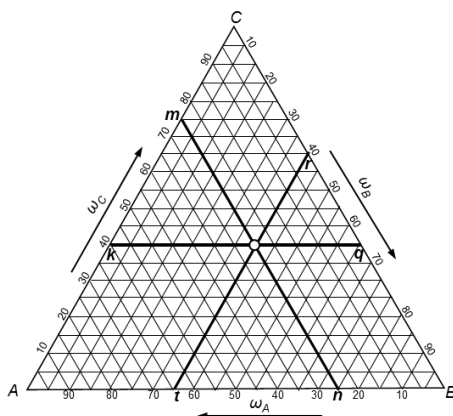


Рис. 101. Определение состава системы по треугольнику Розебома.

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

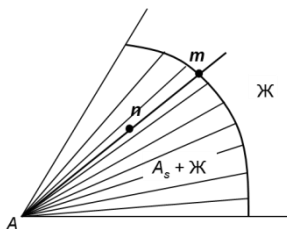


Рис. 102. Применение правила рычага.

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  $[mn]$ :

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

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

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

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

Точка	Общий состав системы, %			Кол-во фаз	Наименование фаз	Состав каждой фазы, %			Относительное кол-во фаз, %	F
	A	B	C			A	B	C		

### 6.8.1.3. НЕКОТОРЫЕ ТИПОВЫЕ ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ

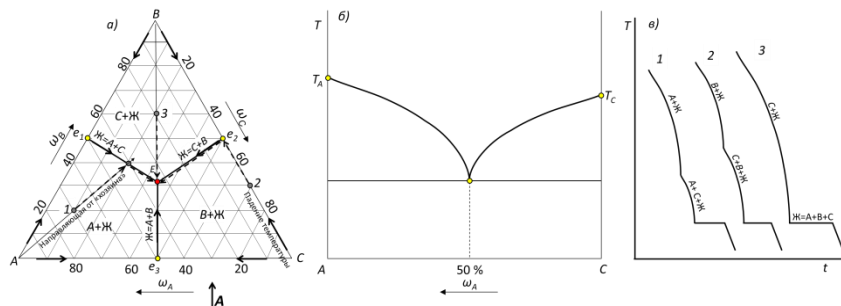


Рис. 103. Диаграмма состояния трехкомпонентной конденсированной системы с одной тройной точкой эвтектики (а) и развертка к ней (б).

Области полей диаграммы ограничены граничными линиями, на которых происходит совместная кристаллизация двух компонентов соседних полей. На сторонах треугольника показаны точки двойных эвтектик, в которых происходит совместная кристаллизация двух компонентов, по приведенным ниже уравнениям равновесий:  $e_1: Ж = A + B$ ;  $e_2: Ж = B + C$ ;  $e_3: Ж = A + C$ . В центре концентрационного треугольника показана точка тройной эвтектики  $E$ , в которой происходит завершение процесса кристаллизации по уравнению:  $Ж = A + B + C$ . Температуре точки тройной эвтектики является самой низкой в системе.

Кристаллизация системы заданного состава (фигуративная точка 1 на диаграмме рис. 19-а) протекает по направляющей от «хозяина поля» в направлении общего снижения температуры: от точки по направляющей до граничной линии и по граничной линии по стрелке до точки тройной эвтектики. Кристаллизация точки, расположенной на стороне треугольника (точка 2, рис. 19-а), протекает в направлении падения температуры к точке двойной эвтектики и, далее, к точке тройной эвтектики.



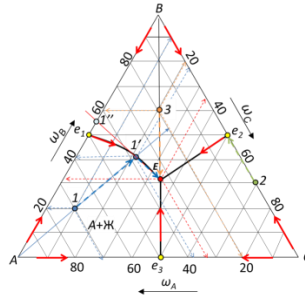


Рис. 104. Иллюстрация к характеристике отдельных точек диаграммы

Характеристика отдельных фигуративных точек диаграммы

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

**Точка 1**

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

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

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

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

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

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

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

Относительное количество кристаллов А и В определяется правилом рычага с использованием стороны треугольника АВ:

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

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

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

$$m_{A+B} = 48\text{г}$$

следовательно, масса кристаллов А



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

и их массовая доля от общей массы системы

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

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

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

следовательно, масса кристаллов  $B$

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

и их массовая доля от общей массы системы

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

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

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

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

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

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

**Точка 3.** Состав жидкости – по точке  $E$ .

Правило рычага применяют по ноду от вершины  $B$  к  $E$ :

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

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

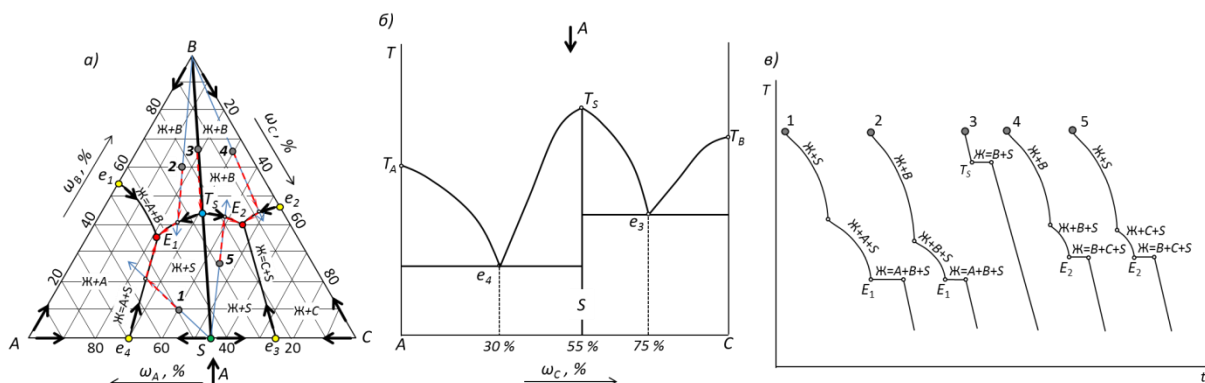


Рис. 105. Диаграмма состояния трехкомпонентной конденсированной системы с одним двойным химическим соединением, плавящимся без разложения

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.

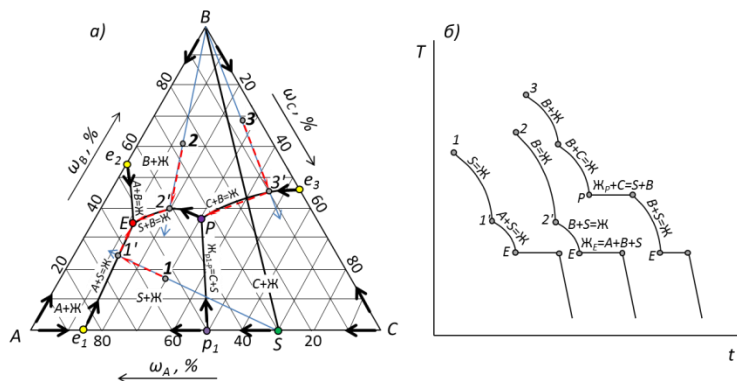


Рис. 106. Диаграмма состояния трехкомпонентной конденсированной системы с одним двойным химическим соединением, плавящимся с разложением

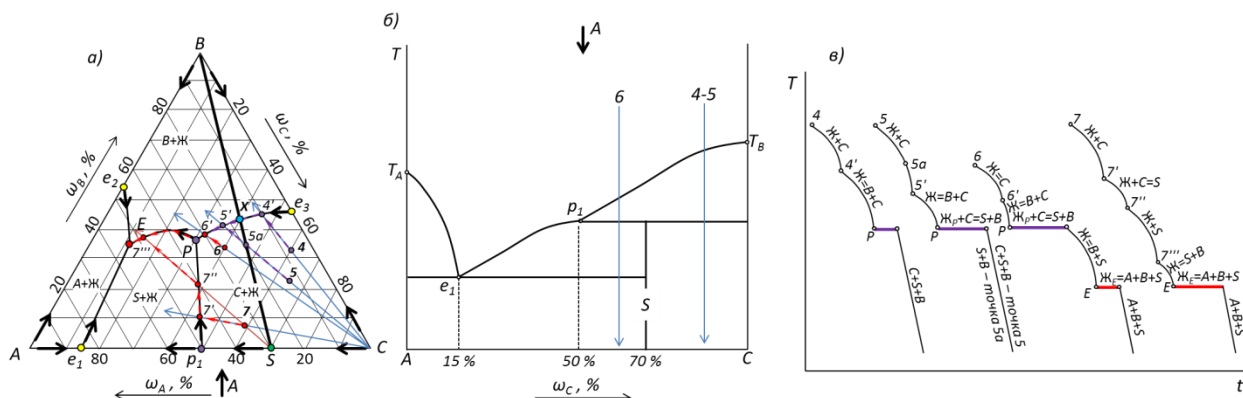


Рис. 107. Пути кристаллизации (а), развертка диаграммы (б) и кривые охлаждения (в) точек поля  $S$ .

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  $S$ .

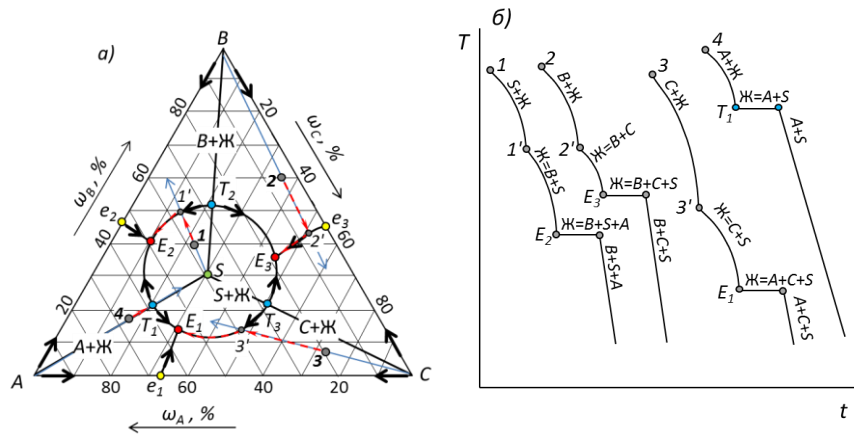


Рис. 108. Трехкомпонентная система с тройным соединением, плавящимся без разложения.

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.

### 6.8.2. ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

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

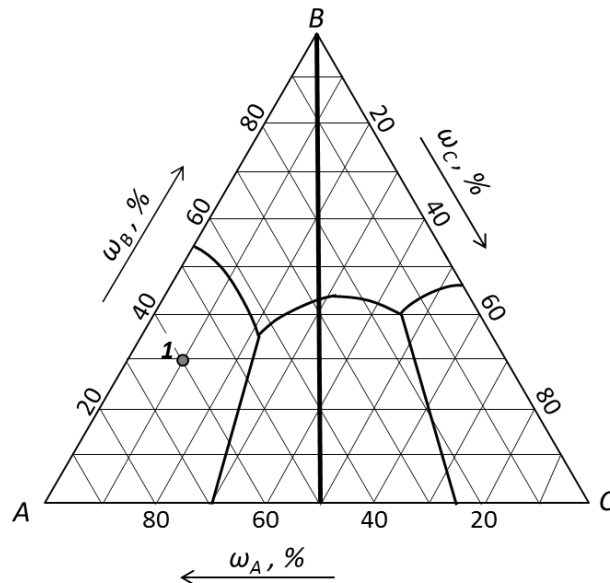


Рис. 109. Трехкомпонентная диаграмма состояния

**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.

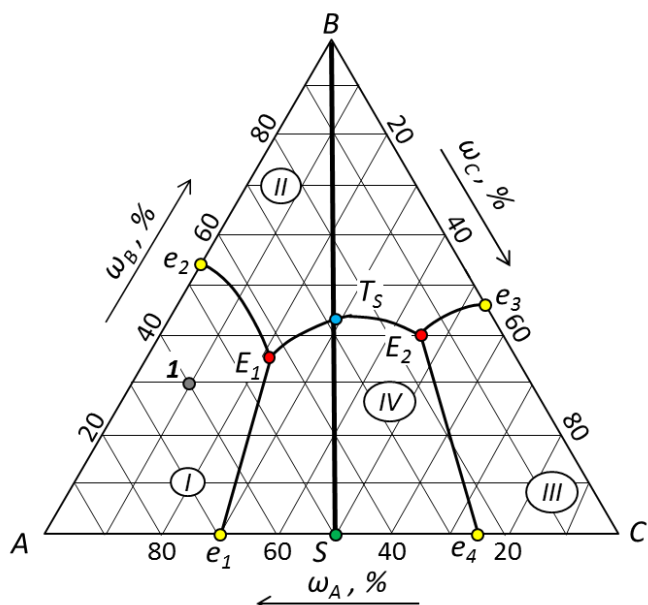


Рис. 110. Диаграмма состояния с обозначенными полями и значимыми точками.

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 соотносить 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  $E_2$ :  $Ж = B + C + S$ .

6. Построение разверток диаграммы показано на рис. 26.

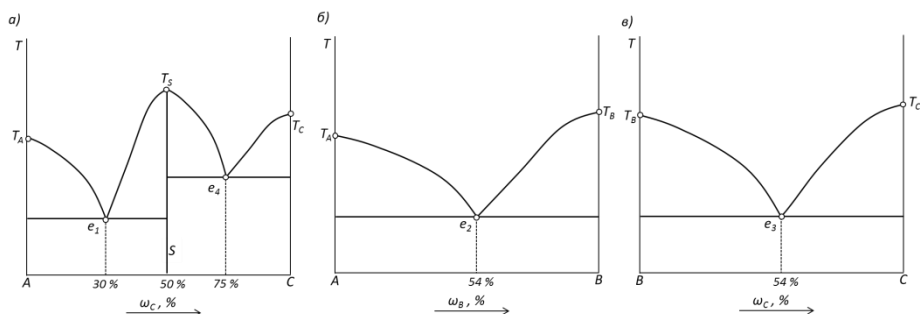


Рис. 111. Развертки к сторонам диаграммы: сторона *AC* (а) сторона *AB* (б) и сторона *BC* (в).

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

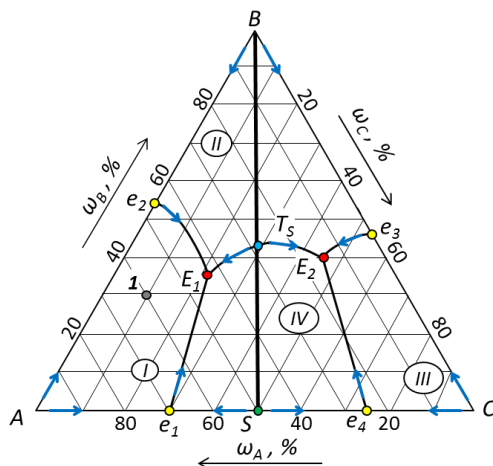


Рис. 112. Направления падения температуры.

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

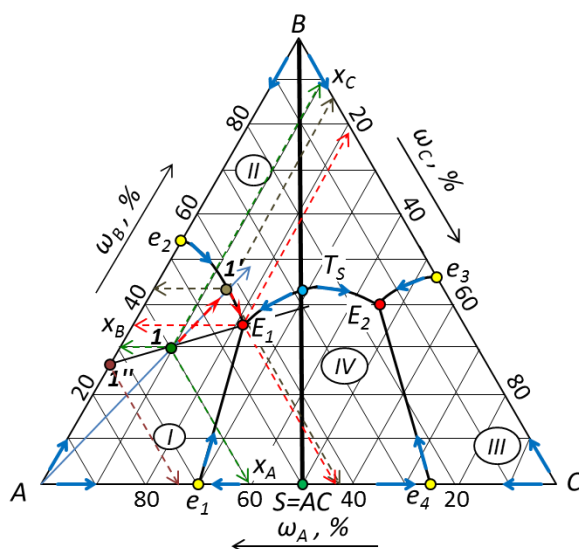


Рис. 113. Пути кристаллизации фигуративной точки, пояснения к заполнению таблицы и кривая охлаждения.

9. Расчет систем, заданных фигуративными точками.

Характеристика отдельных фигуративных точек диаграммы

Точка	Общий состав системы, %			Кол-во фаз в точке	Наименование фаз	Состав каждой фазы, %			Относительное кол-во фаз, %	Число степеней свободы
	A	B	C			A	B	C		
1	60	30	10	2	Ж	43	43	14	70,2	2
					A	100	0	0	29,8	
1'	43	43	14	3	Ж	44	35	21	46,7	1
					A	100	0	0	30,4	
					B	0	100	0	22,9	
E <sub>1</sub>	44	35	21	4	Ж	Ж = A + B + S				0
					A	100	0	0	50	
					B	0	100	0	30	
					AC	50	0	50	20	

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

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

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

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

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

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

**Расчет точки 1'.** Общий состав системы определяется по шкалам составов на сторонах треугольника. Точка 1' находится на линии двойной эвтектики  $e_2E_1$ . В равновесии находятся кристаллы компонентов A, B и жидкая фаза состава  $E_1$ . Относительное содержание каждой фазы определяется по правилу рычага. Для этого следует провести ноду от точки  $E_1$  через точку 1 до пересечения с линией состава бинарной системы AB, т.е. со стороны треугольника (точка 1").

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

6.8.3. ЗАДАЧИ ДЛЯ РЕШЕНИЯ

301.

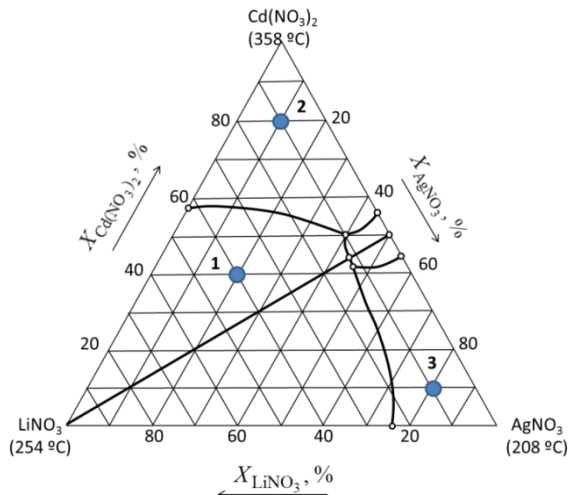


Рис. 114. Диаграмма состояния системы нитрат лития – нитрат кадмия – нитрат серебра  
302.

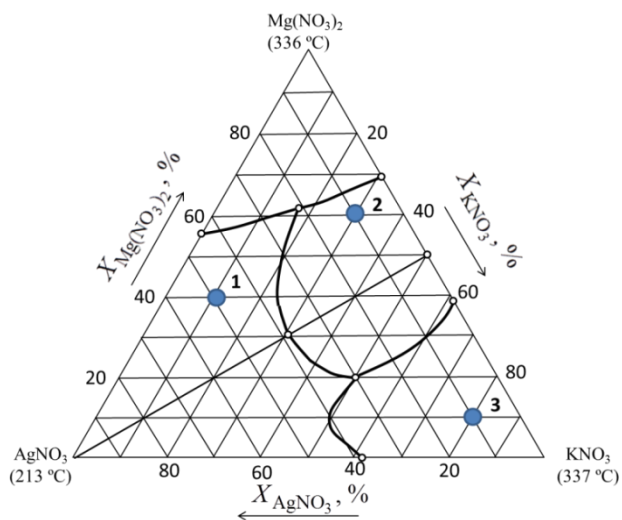


Рис. 115. Диаграмма состояния системы нитрат серебра – нитрат магния – нитрат калия  
303.

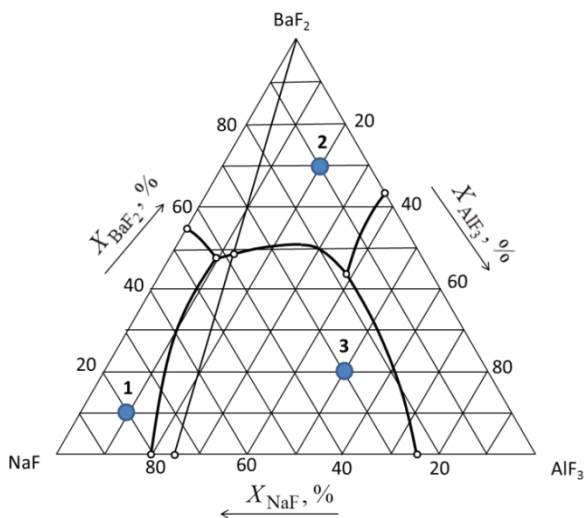


Рис. 116. Диаграмма состояния системы фторид натрия – фторид бария – фторид алюминия

304.

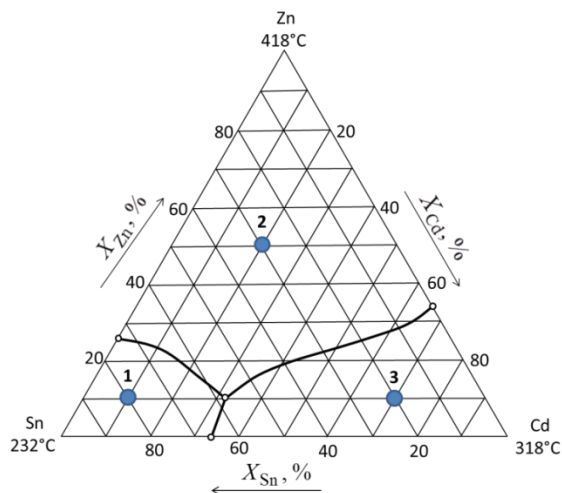


Рис. 117. Диаграмма состояния системы олово – цинк – кадмий

305.

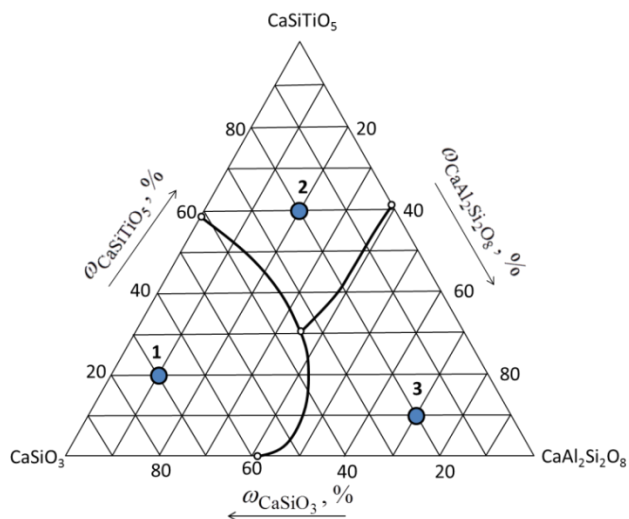


Рис. 118. Диаграмма состояния системы силикат – титаносиликат – алюмосиликат кальция

306.

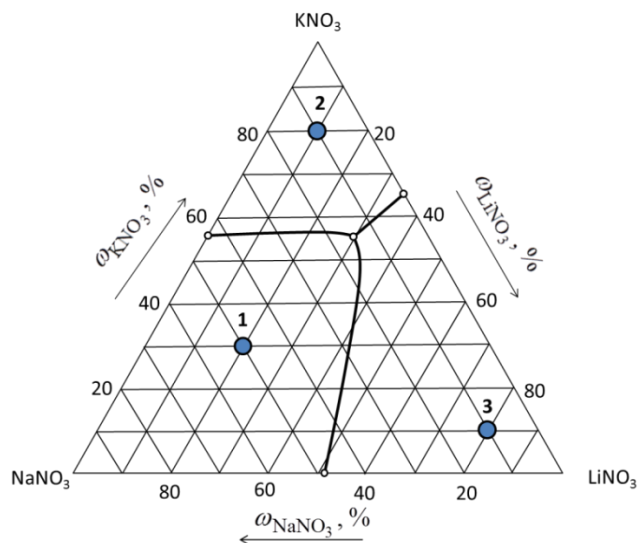


Рис. 119. Диаграмма состояния системы нитрат натрия – нитрат калия – нитрат лития



307.

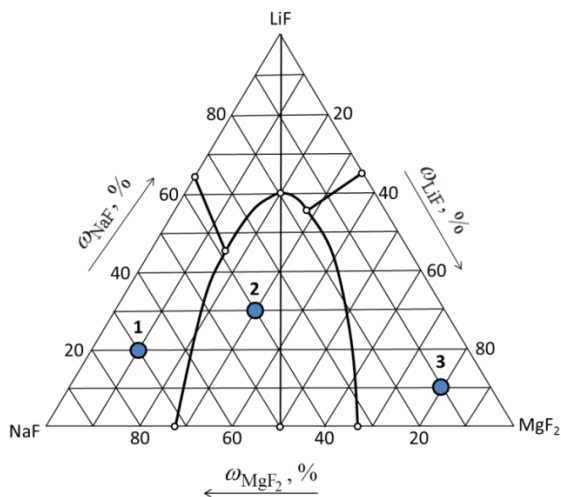


Рис. 120. Диаграмма состояния системы фторид натрия – фторид лития – фторид магния  
308.

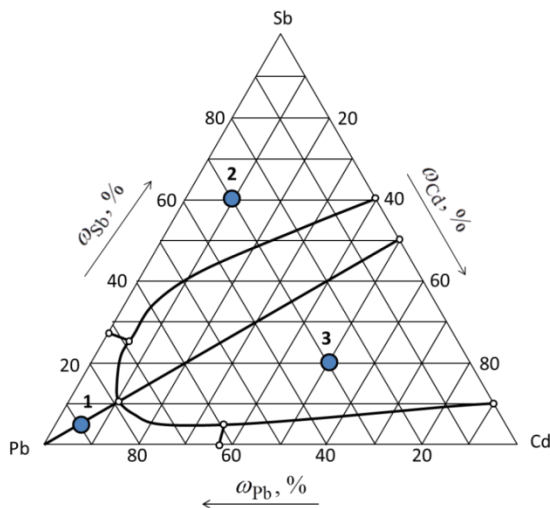


Рис. 121. Диаграмма состояния системы свинец – сурьма – кадмий  
309.

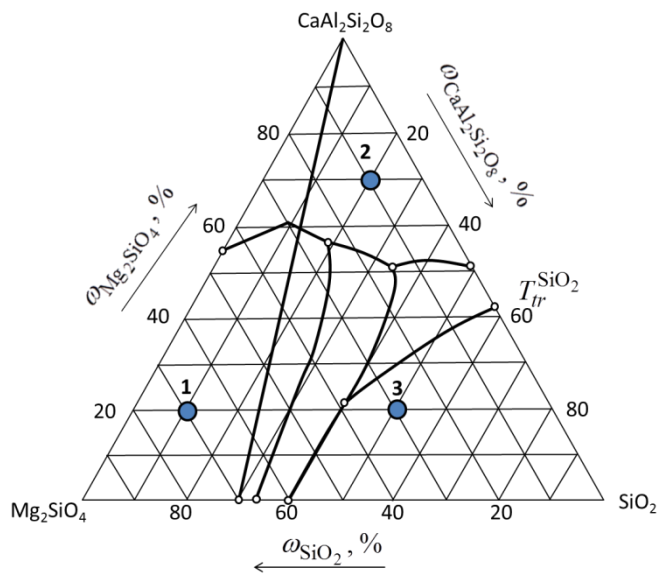


Рис. 122. Диаграмма состояния «силикат магния – алюмосиликат кальция – оксид кремния»

310.

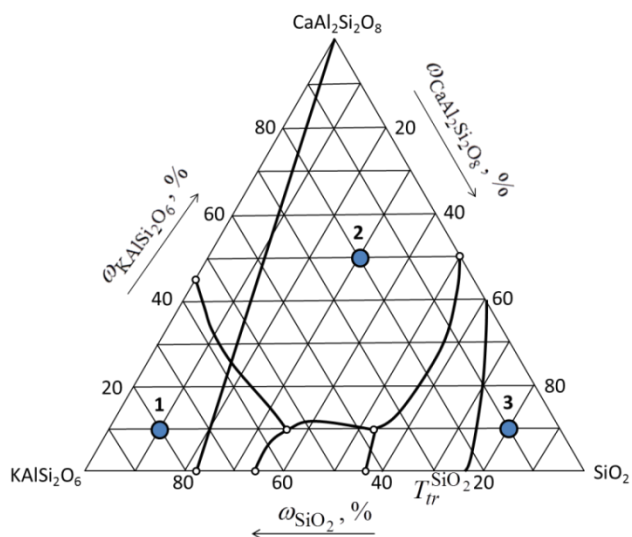


Рис. 123. Диаграмма состояния «алюмосиликат калия-алюмосиликат кальция-оксид кремния»

311.

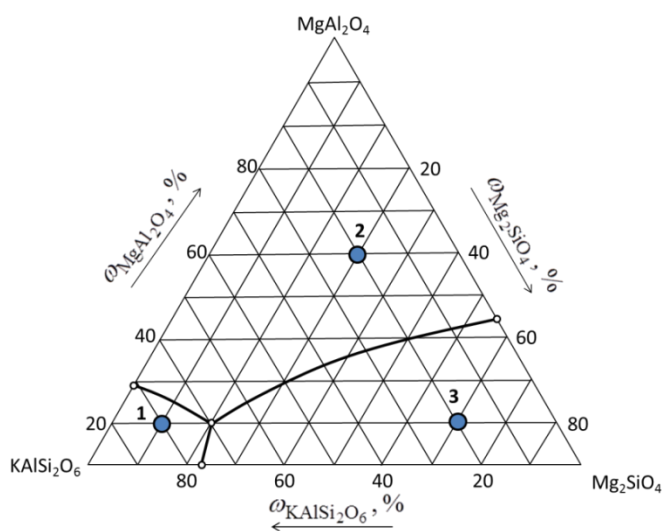


Рис. 124. Диаграмма состояния «алюмосиликат калия-алюминат магния-силикат магния»

312.

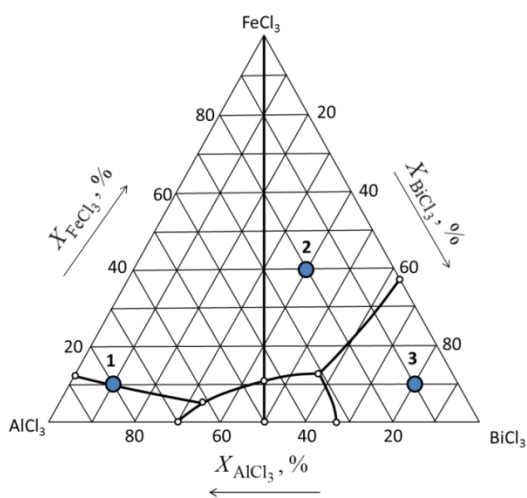


Рис. 125. Диаграмма состояния системы хлорид алюминия – хлорид железа – хлорид висмута

313.

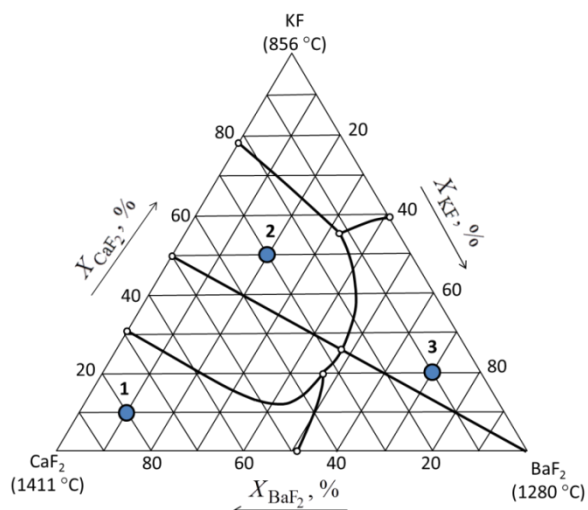


Рис. 126. Диаграмма состояния системы фторид кальция – фторид калия – фторид бария  
314.

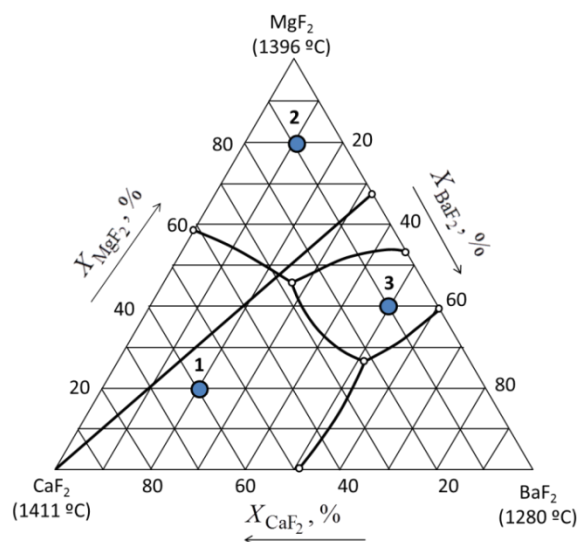


Рис. 127. Диаграмма состояния системы фторид кальция – фторид магния – фторид бария  
315.

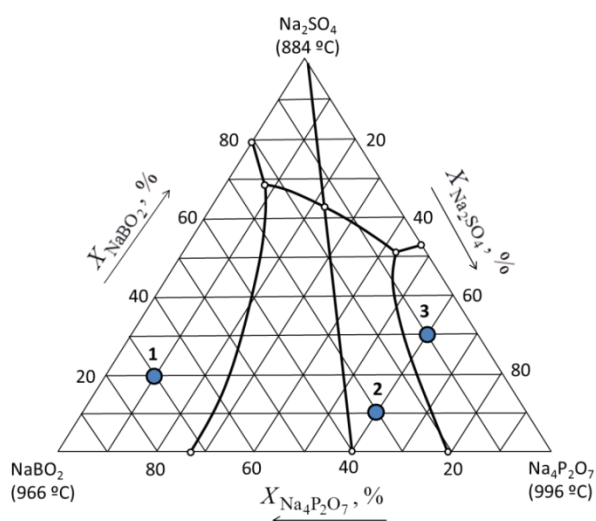


Рис. 128. Диаграмма состояния системы борат натрия – сульфат натрия – дифосфат натрия

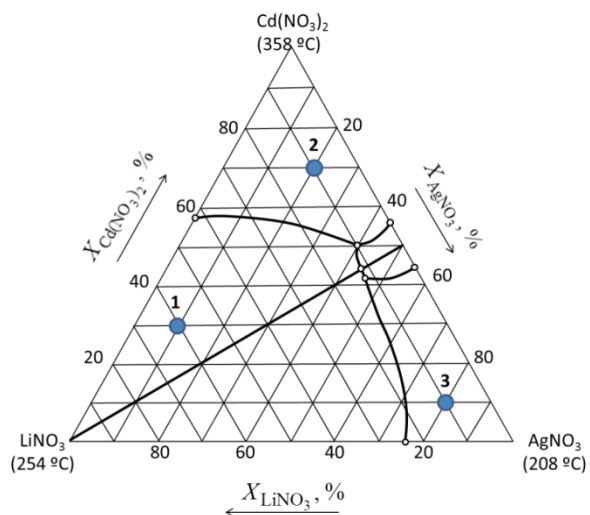


Рис. 129. Диаграмма состояния системы нитрат лития – нитрат кадмия – нитрат серебра  
317.

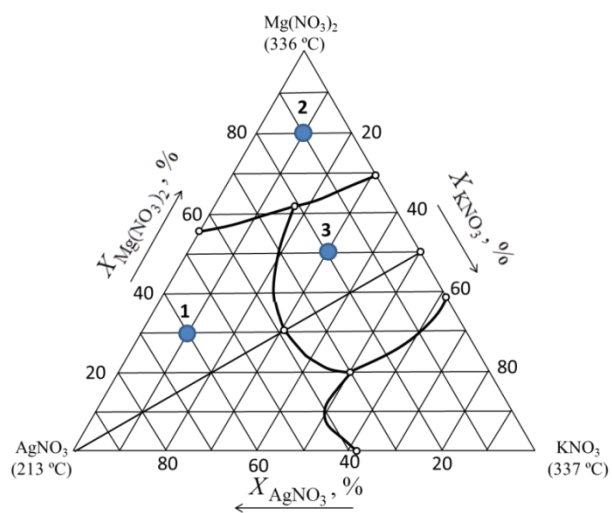


Рис. 130. Диаграмма состояния системы нитрат серебра – нитрат магния – нитрат калия  
318.

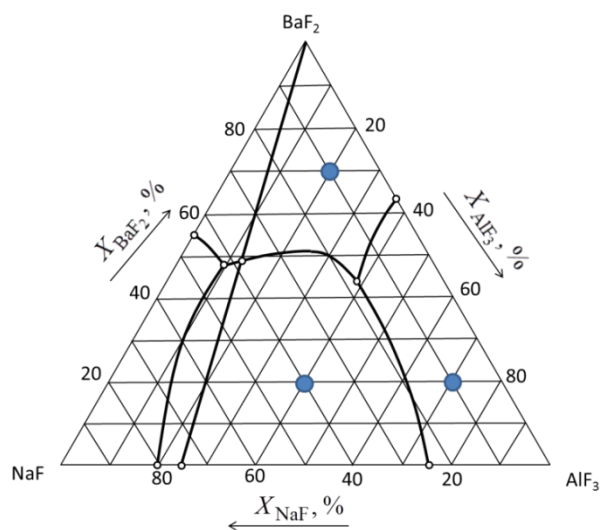


Рис. 131. Диаграмма состояния системы фторид натрия – фторид бария – фторид алюминия

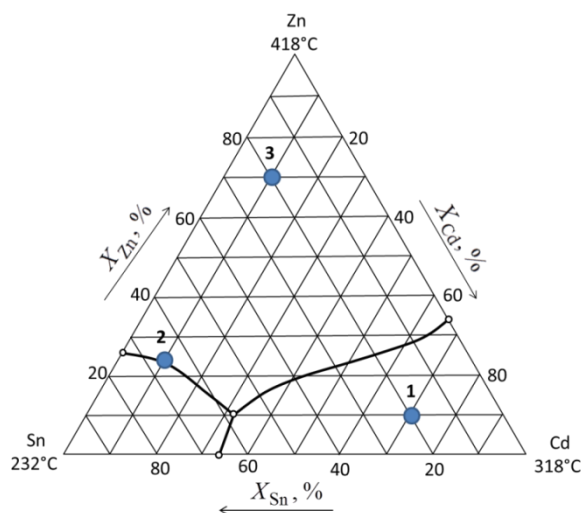


Рис. 132. Диаграмма состояния системы олово – цинк – кадмий  
320.

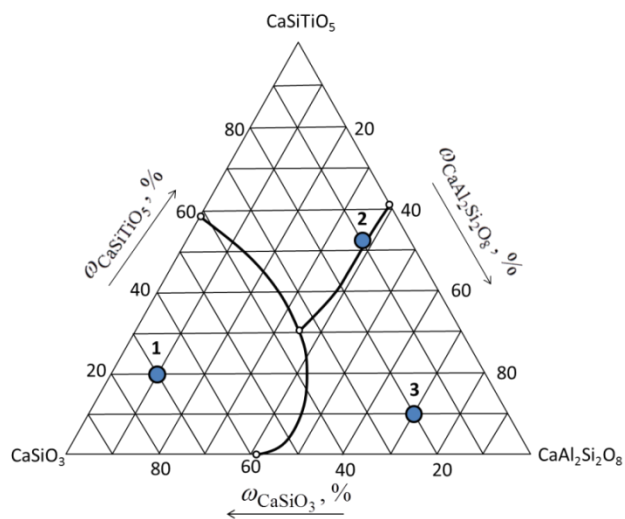


Рис. 133. Диаграмма состояния системы силикат – титаносиликат – алюмосиликат кальция  
321.

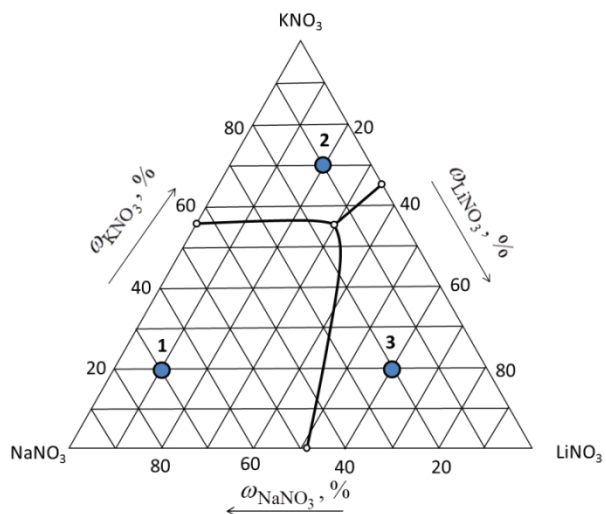


Рис. 134. Диаграмма состояния системы нитрат натрия – нитрат калия – нитрат лития

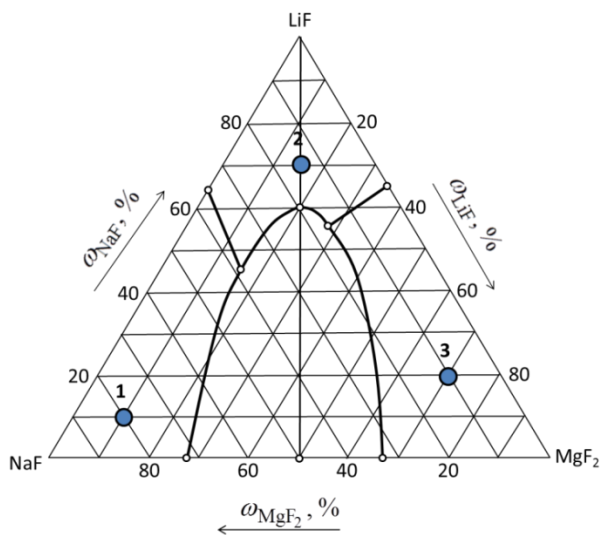


Рис. 135. Диаграмма состояния системы фторид натрия – фторид лития – фторид магния  
323.

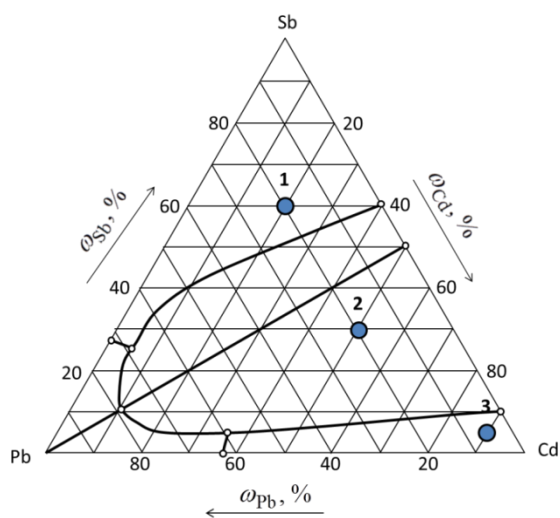


Рис. 136. Диаграмма состояния системы свинец – сурьма - кадмий  
324.

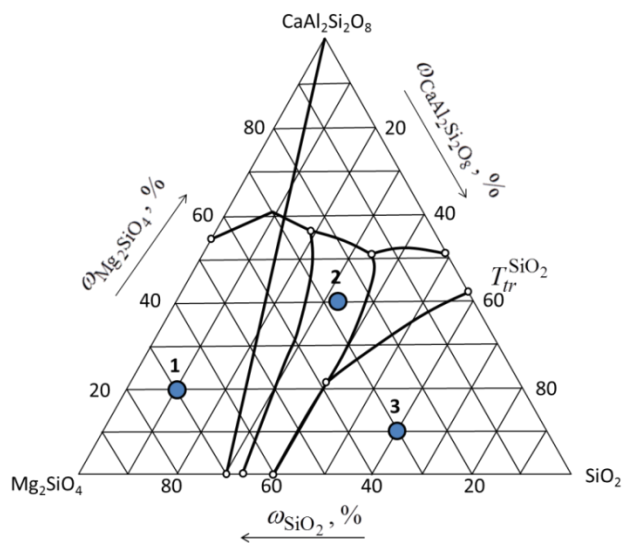


Рис. 137. Диаграмма состояния «силикат магния – алюмосиликат кальция – оксид кремния»

325.

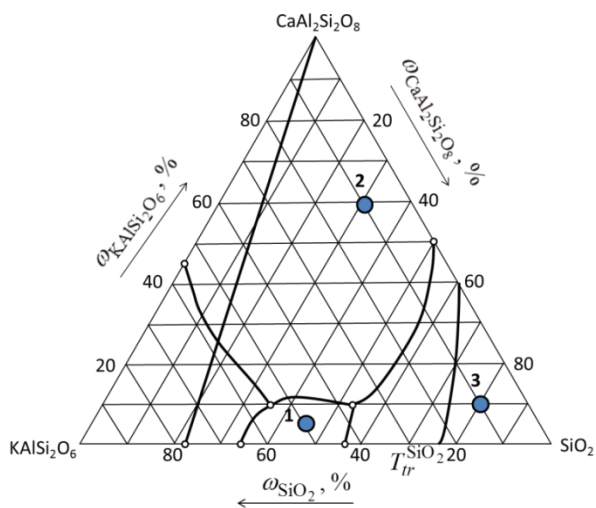


Рис. 138. Диаграмма состояния «алюмосиликат калия – алюмосиликат кальция – оксид кремния»

326.

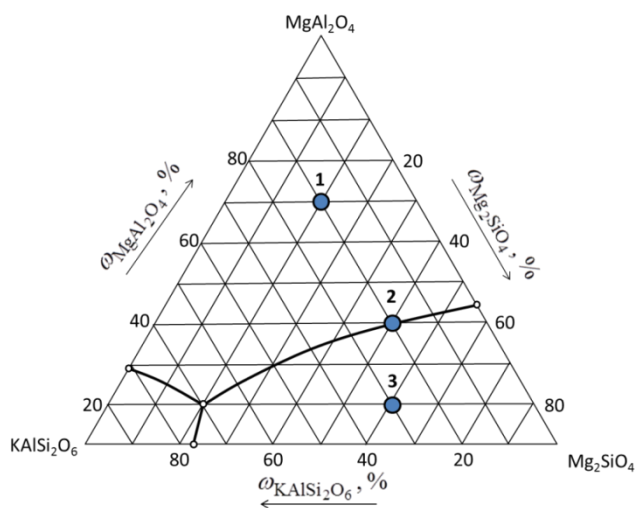


Рис. 139. Диаграмма состояния «алюмосиликат калия – алюминат магния – силикат магния»

327.

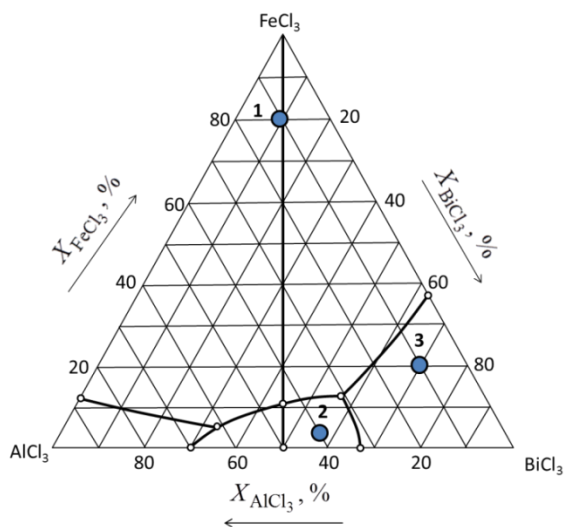


Рис. 140. Диаграмма состояния системы хлорид алюминия – хлорид железа – хлорид висмута

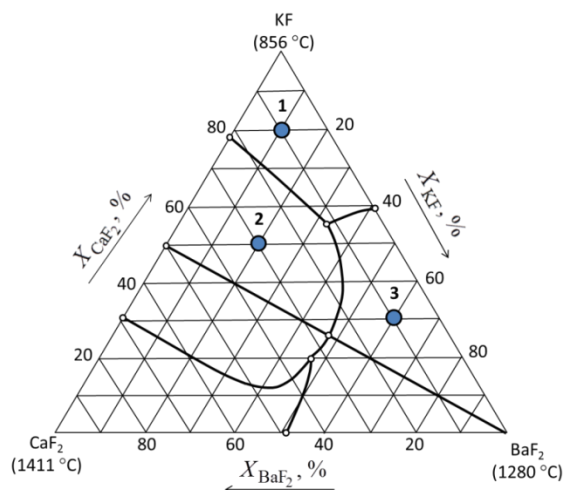


Рис. 141. Диаграмма состояния системы фторид кальция – фторид калия – фторид бария  
329.

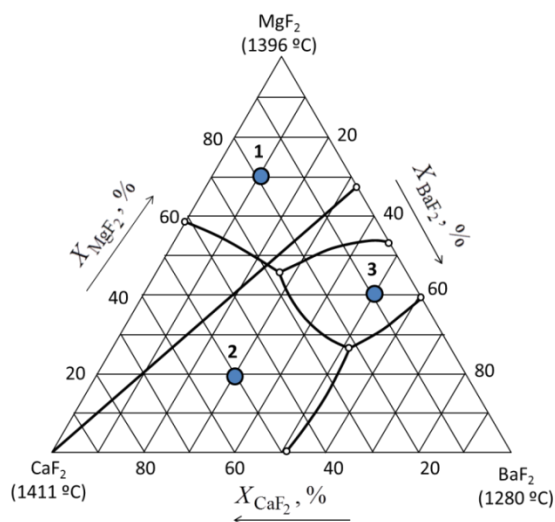


Рис. 142. Диаграмма состояния системы фторид кальция – фторид магния – фторид бария  
330.

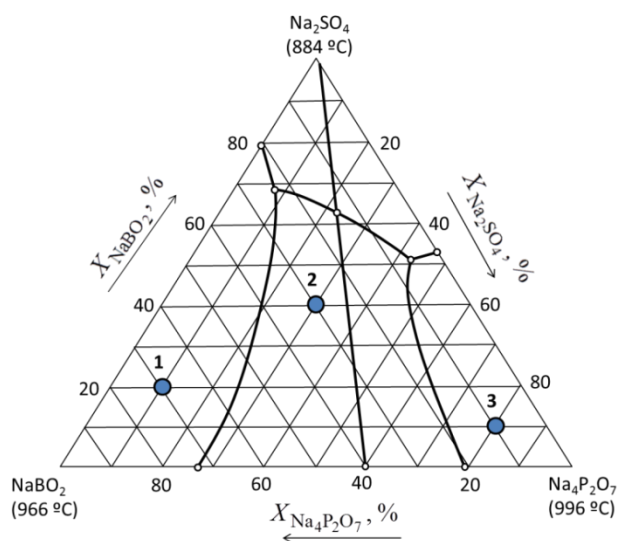


Рис. 143. Диаграмма состояния системы борат натрия – сульфат натрия – дифосфат натрия



## 6.9. ТРЕХКОМПОНЕНТНЫЕ ВОДНО-СОЛЕВЫЕ СИСТЕМЫ

### 6.9.1. КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

#### 6.9.1.1. 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.

#### 6.9.1.2. 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		

#### 6.9.1.3. НЕКОТОРЫЕ ТИПОВЫЕ ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ

Простейшая диаграмма растворимости в воде двух солей с одноименным ионом без образования двойных солей и кристаллогидратов приведена на рис. 144. Граничные линии диаграммы делят ее на четыре поля.

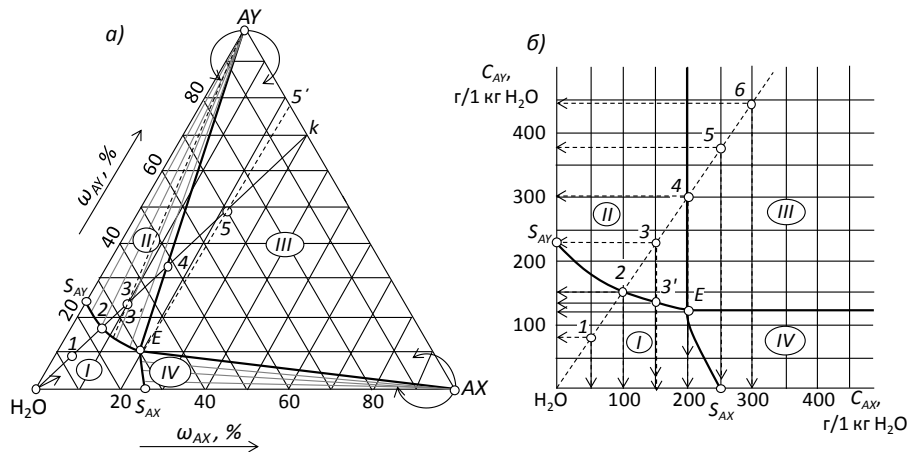


Рис. 144. Трехкомпонентная диаграмма растворимости двух солей с одноименным ионом в треугольнике Гиббса (а) и в прямоугольных координатах (б).

На диаграмме в треугольнике Гиббса (рис. 65-а) для расшифровки диаграммы может быть использован принцип преимущественной кристаллизации «хозяина» поля (показано стрелками). Тогда в поле I «хозяином» является вода и в этом поле, очевидно, присутствует ненасыщенный раствор обеих солей в воде. Для поля II «хозяином» является соль AY, следовательно, в данном поле присутствуют кристаллы AY и равновесная с ними жидкость – раствор, насыщенный по AY. Тогда линия  $S_{AY}-E$  является линией раствора, насыщенного по AY, т.е. линией растворимости соли AY в присутствии соли AX. Для поля IV «хозяином» является соль AX, следовательно в поле IV в равновесии будут находиться кристаллы AX и раствор, насыщенный по AX. Линия  $S_{AX}-E$  является линией растворимости соли AX в присутствии AY. Точки  $S_{AY}$  и  $S_{AX}$  на диаграмме выражают соответственно растворимость чистых солей AY и AX в воде. Исходящие из них линии характеризуют составы растворов, насыщенных одной из солей и не насыщенных другой. Точка пересечения этих линий  $E$  соответствует составу раствора, одновременно насыщенного обеими солями. Эта точка и соответствующая ей жидкость называются эвтоническими. Поле III диаграммы соответствует одновременному существованию 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. 145.

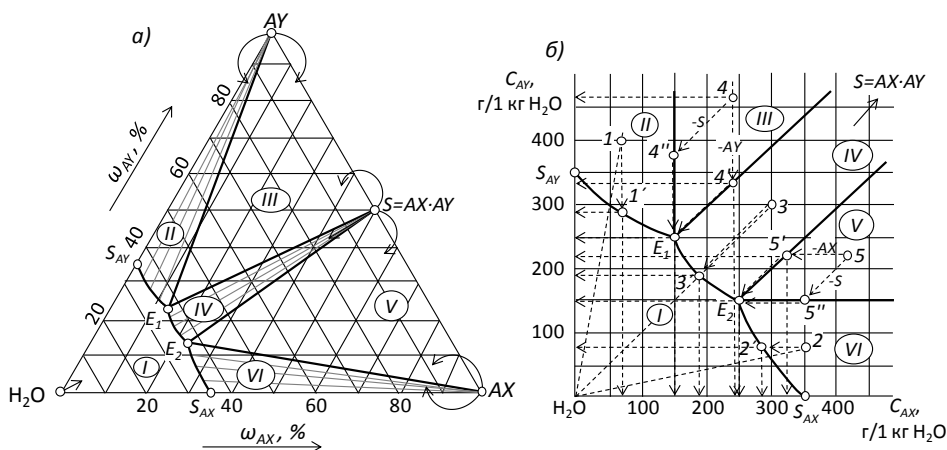


Рис. 145. Диаграмма растворимости двух солей с одноименным ионом и образованием двойной соли в треугольнике Гиббса (а) и прямоугольных координатах (б).

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.

### 6.9.2. ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

**Пример 13.** Описать диаграмму состояния трехкомпонентной водно-солевой системы с одноименным ионом (рис. 64).

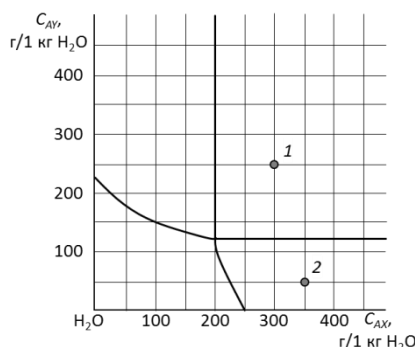


Рис. 146. Задание к примеру 13.

**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. 147.

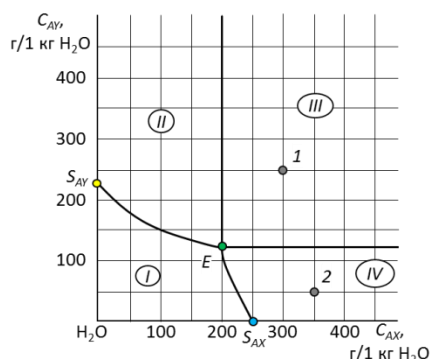


Рис. 147. Разметка диаграммы: поля, точки и линии.

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. 148.

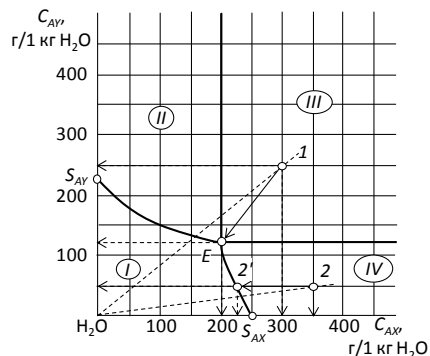


Рис. 148. Пути кристаллизации фигуративных точек и их графический расчет.

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 <sub>E</sub>	20	12,5	85,5	
Осадок (AX + AY)					44,4	56,6	14,5	-
2	25,0	3,6	2	AX	100	0	8,9	2
				Ж <sub>E'</sub>	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 АУ 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 АХ 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 АУ 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 АХ, 50 г АУ и 1000 г H<sub>2</sub>O.

Массовая доля компонента АХ 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 АУ 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 АХ:  $m_{AX} = m_{AX}^{\Sigma} - m_{AX}^{p-p} = 350 - 225 = 125 \text{ г} = |2 - 2'|$ .

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 АХ 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 АУ в растворе 2':

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

### 6.9.3. ЗАДАЧИ ДЛЯ РЕШЕНИЯ

331. Описать диаграмму состояния трехкомпонентной водно-солевой системы с одноименным ионом (рис. 149), состав которой задан фигуративной точкой 1.

332. Описать диаграмму состояния трехкомпонентной водно-солевой системы с одноименным ионом (рис. 149), состав которой задан фигуративной точкой 2.

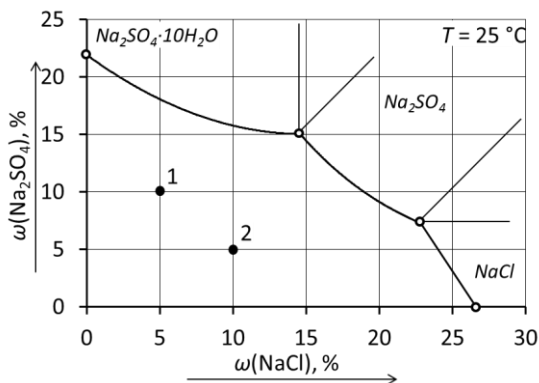


Рис. 149. Диаграмма состояния сульфат натрия – хлорид натрия – вода, полученная при температуре 25 °С.

333. Описать диаграмму состояния трехкомпонентной водно-солевой системы с одноименным ионом (рис. 150), состав которой задан фигуративной точкой 1.

334. Описать диаграмму состояния трехкомпонентной водно-солевой системы с одноименным ионом (рис. 150), состав которой задан фигуративной точкой 2.

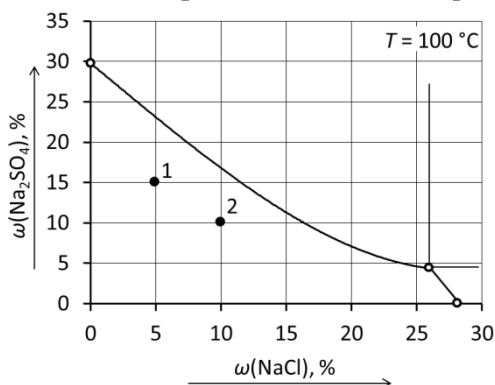


Рис. 150. Диаграмма состояния сульфат натрия – хлорид натрия – вода, полученная при температуре 100 °С.

335. Описать диаграмму состояния трехкомпонентной водно-солевой системы с одноименным ионом (рис. 151), состав которой задан фигуративной точкой 1.

336. Описать диаграмму состояния трехкомпонентной водно-солевой системы с одноименным ионом (рис. 151), состав которой задан фигуративной точкой 2.

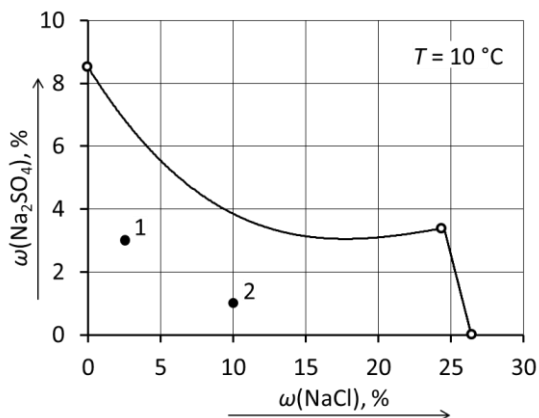


Рис. 151. Диаграмма состояния сульфат натрия – хлорид натрия – вода, полученная при температуре 10 °С.

337. Описать диаграмму состояния трехкомпонентной водно-солевой системы с одноименным ионом (рис. 152), состав которой задан фигуративной точкой 1.

338. Описать диаграмму состояния трехкомпонентной водно-солевой системы с одноименным ионом (рис. 152), состав которой задан фигуративной точкой 2.

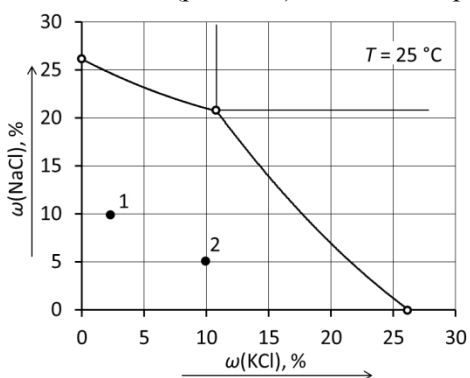


Рис. 152. Диаграмма состояния хлорид натрия – хлорид калия – вода, полученная при температуре 25 °С.

339. Описать диаграмму состояния трехкомпонентной водно-солевой системы с одноименным ионом (рис. 153), состав которой задан фигуративной точкой 1.

340. Описать диаграмму состояния трехкомпонентной водно-солевой системы с одноименным ионом (рис. 153), состав которой задан фигуративной точкой 2.

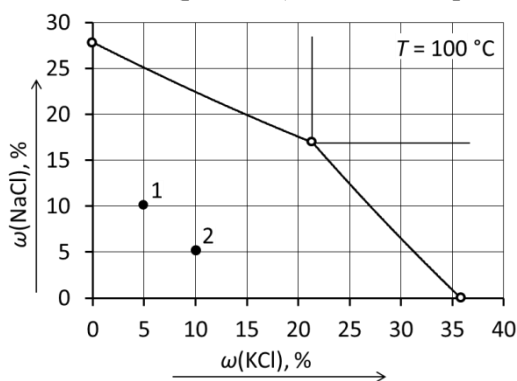


Рис. 153. Диаграмма состояния хлорид натрия – хлорид калия – вода, полученная при температуре 100 °С.

341. Описать диаграмму состояния трехкомпонентной водно-солевой системы с одноименным ионом (рис. 154), состав которой задан фигуративной точкой 1.

342. Описать диаграмму состояния трехкомпонентной водно-солевой системы с одноименным ионом (рис. 154), состав которой задан фигуративной точкой 2.

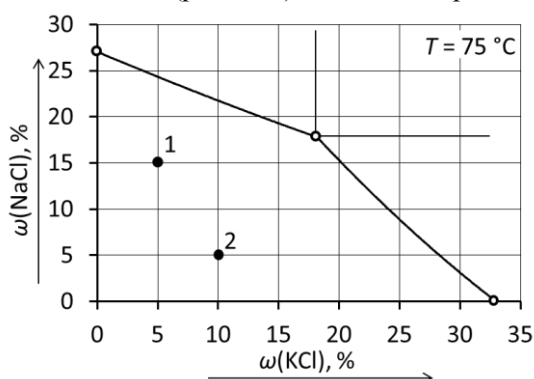


Рис. 154. Диаграмма состояния хлорид натрия – хлорид калия – вода, полученная при температуре 75 °С.

343. Описать диаграмму состояния трехкомпонентной водно-солевой системы с одноименным ионом (рис. 155), состав которой задан фигуративной точкой 1.

344. Описать диаграмму состояния трехкомпонентной водно-солевой системы с одноименным ионом (рис. 155), состав которой задан фигуративной точкой 2.

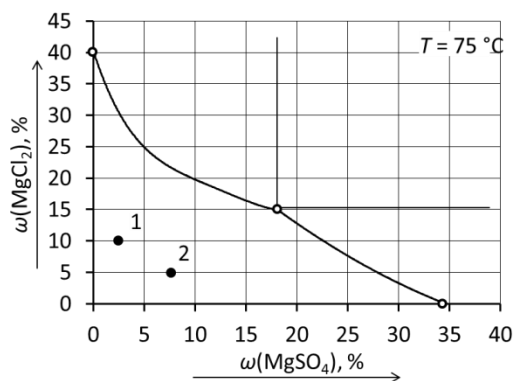


Рис. 155. Диаграмма состояния хлорид магния – сульфат магния – вода, полученная при температуре 75 °С.

345. Описать диаграмму состояния трехкомпонентной водно-солевой системы с одноименным ионом (рис. 156), состав которой задан фигуративной точкой 1.

346. Описать диаграмму состояния трехкомпонентной водно-солевой системы с одноименным ионом (рис. 156), состав которой задан фигуративной точкой 2.

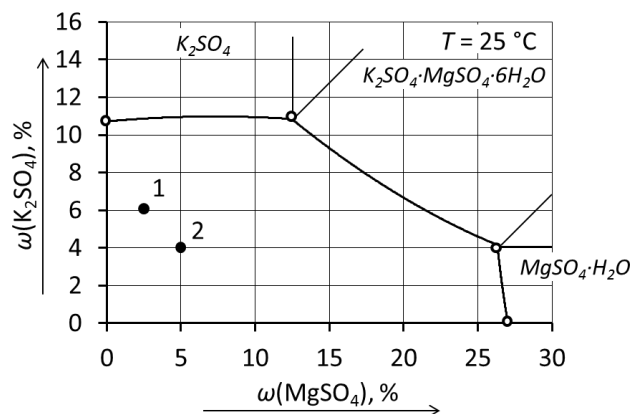


Рис. 156. Диаграмма состояния хлорид магния – сульфат магния – вода, полученная при температуре 25 °С.

347. Описать диаграмму состояния трехкомпонентной водно-солевой системы с одноименным ионом (рис. 157), состав которой задан фигуративной точкой 1.

348. Описать диаграмму состояния трехкомпонентной водно-солевой системы с одноименным ионом (рис. 157), состав которой задан фигуративной точкой 2.

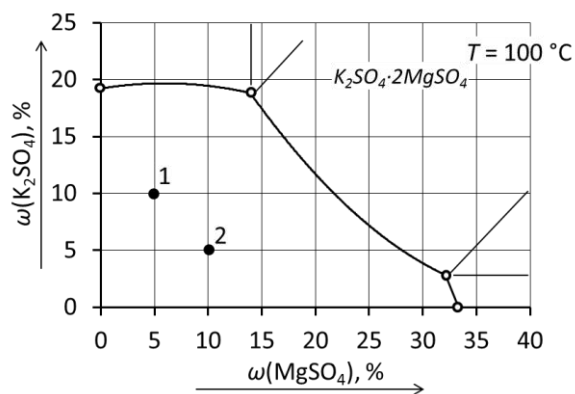


Рис. 157. Диаграмма состояния сульфат калия – сульфат магния – вода, полученная при температуре 100 °С.



349. Описать диаграмму состояния трехкомпонентной водно-солевой системы с одноименным ионом (рис. 158), состав которой задан фигуративной точкой 1.

350. Описать диаграмму состояния трехкомпонентной водно-солевой системы с одноименным ионом (рис. 158), состав которой задан фигуративной точкой 2.

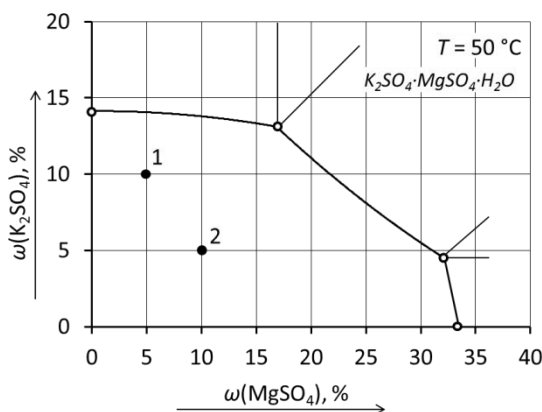


Рис. 158. Диаграмма состояния сульфат калия – сульфат магния – вода, полученная при температуре 50 °С.

351. Описать диаграмму состояния трехкомпонентной водно-солевой системы с одноименным ионом (рис. 159), состав которой задан фигуративной точкой 1.

352. Описать диаграмму состояния трехкомпонентной водно-солевой системы с одноименным ионом (рис. 159), состав которой задан фигуративной точкой 2.

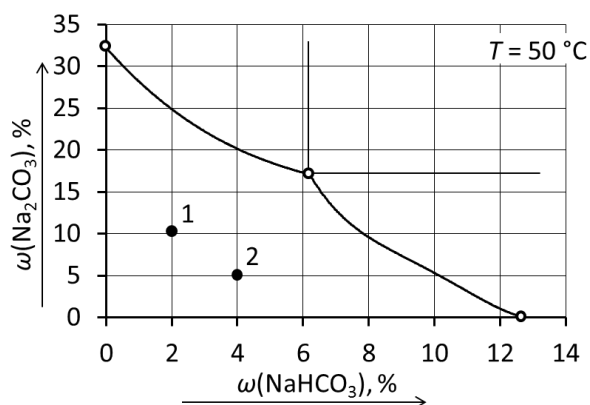


Рис. 159. Диаграмма состояния карбонат натрия – гидрокарбонат натрия – вода, полученная при температуре 50 °С.

353. Описать диаграмму состояния трехкомпонентной водно-солевой системы с одноименным ионом (рис. 160), состав которой задан фигуративной точкой 1.

354. Описать диаграмму состояния трехкомпонентной водно-солевой системы с одноименным ионом (рис. 160), состав которой задан фигуративной точкой 2.

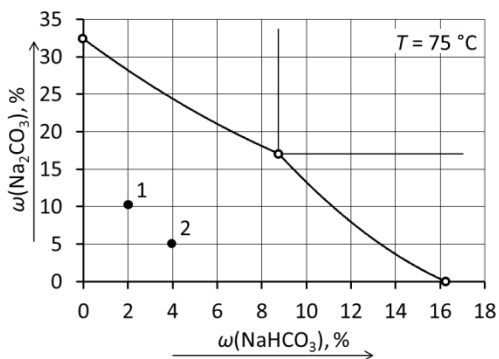


Рис. 160. Диаграмма состояния карбонат натрия – гидрокарбонат натрия – вода, полученная при температуре 75 °С.

355. Описать диаграмму состояния трехкомпонентной водно-солевой системы с одноименным ионом (рис. 161), состав которой задан фигуративной точкой 1.

356. Описать диаграмму состояния трехкомпонентной водно-солевой системы с одноименным ионом (рис. 161), состав которой задан фигуративной точкой 2.

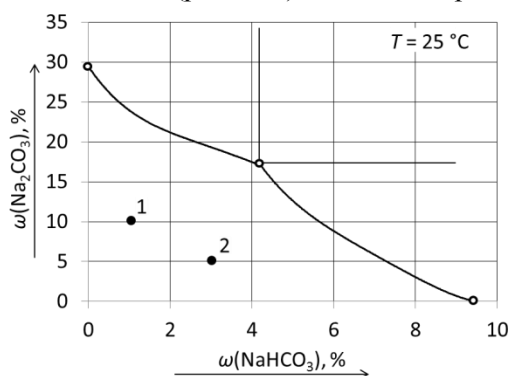


Рис. 161. Диаграмма состояния карбонат натрия – гидрокарбонат натрия – вода, полученная при температуре 25 °С.

357. Описать диаграмму состояния трехкомпонентной водно-солевой системы с одноименным ионом (рис. 162), состав которой задан фигуративной точкой 1.

358. Описать диаграмму состояния трехкомпонентной водно-солевой системы с одноименным ионом (рис. 162), состав которой задан фигуративной точкой 2.

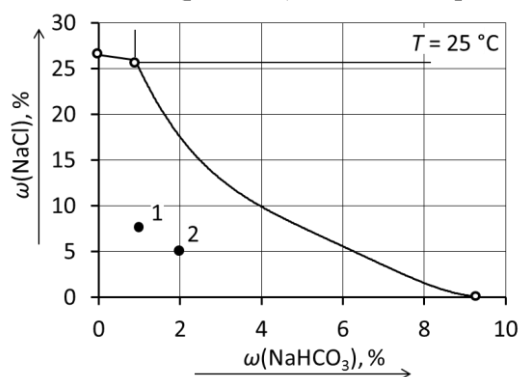


Рис. 162. Диаграмма состояния хлорид натрия – гидрокарбонат натрия – вода, полученная при температуре 25 °С.

359. Описать диаграмму состояния трехкомпонентной водно-солевой системы с одноименным ионом (рис. 163), состав которой задан фигуративной точкой 1.

360. Описать диаграмму состояния трехкомпонентной водно-солевой системы с одноименным ионом (рис. 163), состав которой задан фигуративной точкой 2.

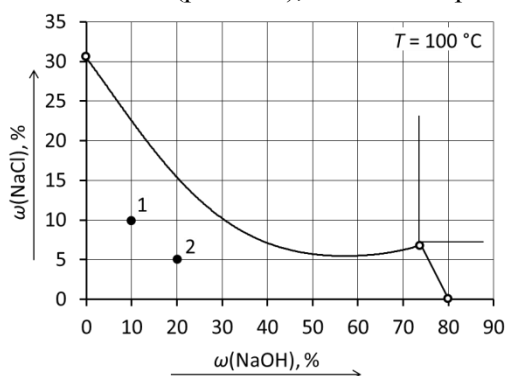


Рис. 163. Диаграмма состояния хлорид натрия – гидроксид натрия – вода, полученная при температуре 100 °С.