

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. ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ

### 1.1. 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	Фотометрическое определение железа	
3	Определение стандартных электродных потенциалов	
4	Определение константы диссоциации кондуктометрическим методом	
5	Кинетика окисления иодида калия	
6	Молекулярная адсорбция	

## 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
2	Контрольная работа по фазовым диаграммам
4	Защита лабораторных работ/переписка контрольных работ

## 4. КОНТРОЛЬНАЯ РАБОТА

### 4.1. 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

### 4.2. ПРИМЕРЫ КОНТРОЛЬНЫХ РАБОТ

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 молярных, 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?

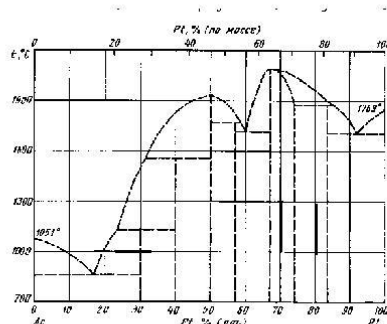
1.5. Меняются ли кристаллические модификации компонентов и химических соединений, при каких температурах протекают эти процессы?

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, %	$T_{\text{крист.}}$		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 °С, 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>).

## 5. ДОМАШНИЕ ЗАДАНИЯ

### 5.1. 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.

### 5.2. ТЕМЫ ДОМАШНИХ ЗАДАНИЙ

№	Тема	№ раздела
1.	Двухкомпонентные диаграммы состояния жидкость-твердое	6.3.3.1, 6.3.3.2
2.	Водно-солевые диаграммы	6.4.3
	<b>Всего</b>	

### 5.3. ДВУХКОМПОНЕНТНЫЕ ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ ЖИДКОСТЬ-ТВЕРДОЕ

#### 5.3.1. КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

##### 5.3.1.1. 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.

##### 5.3.1.2. 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, % В	Кол-во фаз в точке	Наименование фаз	Состав каждой фазы, % В	Относительное кол-во фаз, %	Температура кристаллизации		Число степеней свободы
						$T_H$	$T_K$	

### 5.3.1.3. 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  $Fe_2S_3$  мольная доля железа

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

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  $Fe_2S_3$  массовая доля железа

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

2. Определить и отметить в координатах температура – состав, % В 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.).

5.3.1.4. ТИПОВЫЕ ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ

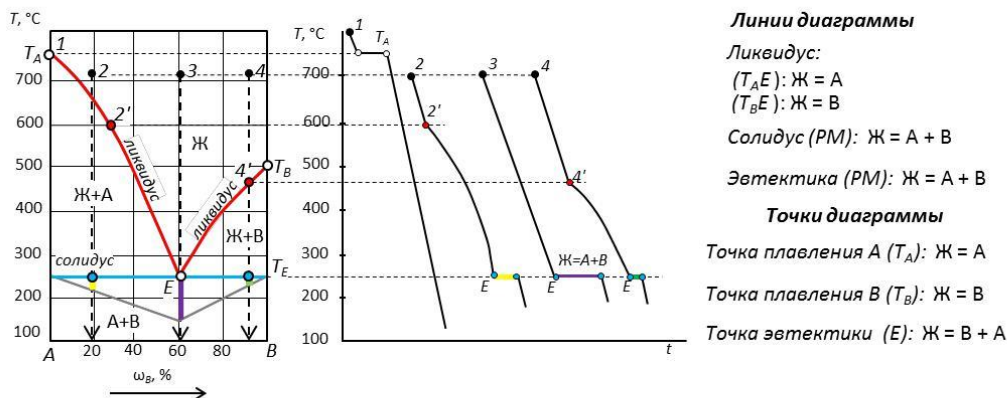


Рис. 1. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы с одной точкой эвтектики.

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

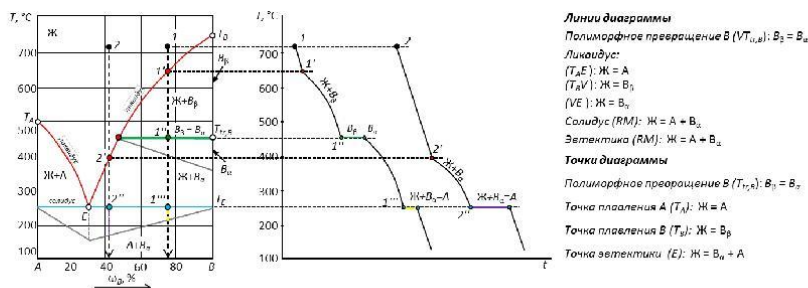


Рис. 2. Диаграмма с полиморфным превращением компонента В

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.

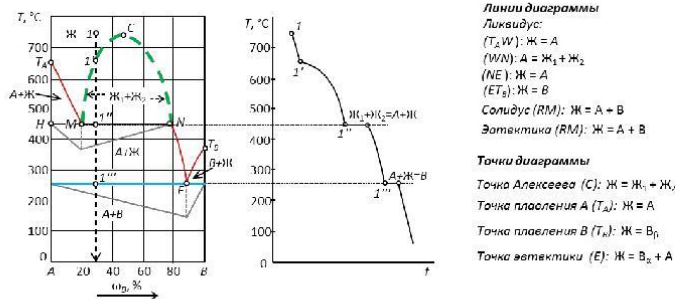


Рис. 3. Диаграмма с ограниченной растворимостью жидкостей

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

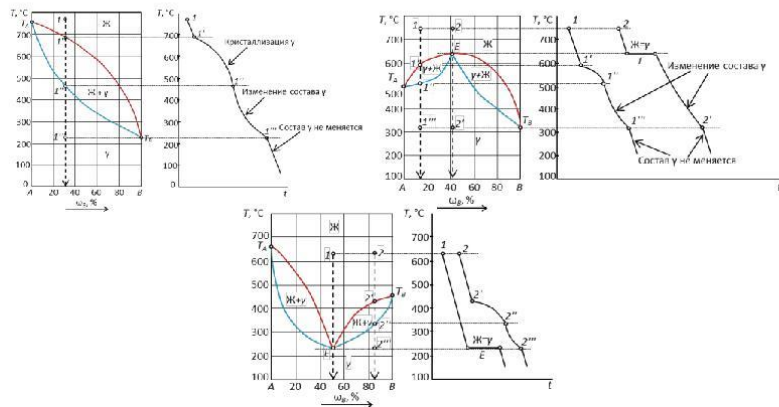


Рис. 4. Диаграммы состояния с твердыми растворами замещения.

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

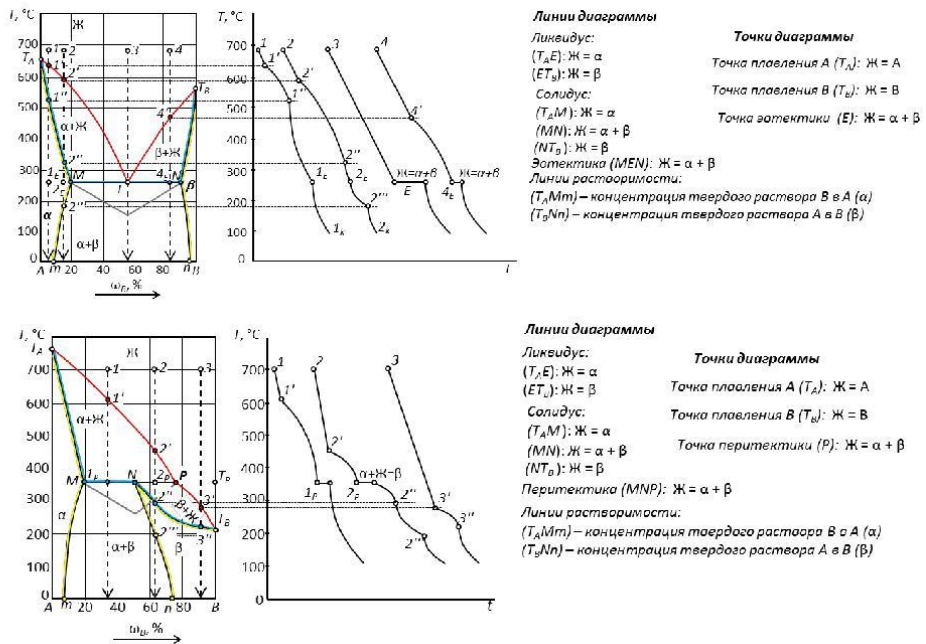


Рис. 5. Диаграммы с твердыми растворами внедрения.

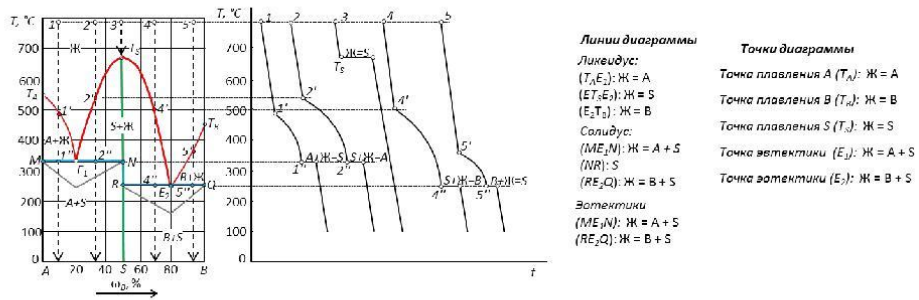


Рис. 6. Диаграмма с химическим соединением постоянного состава, которое плавится без разложения (конгруэнтно).

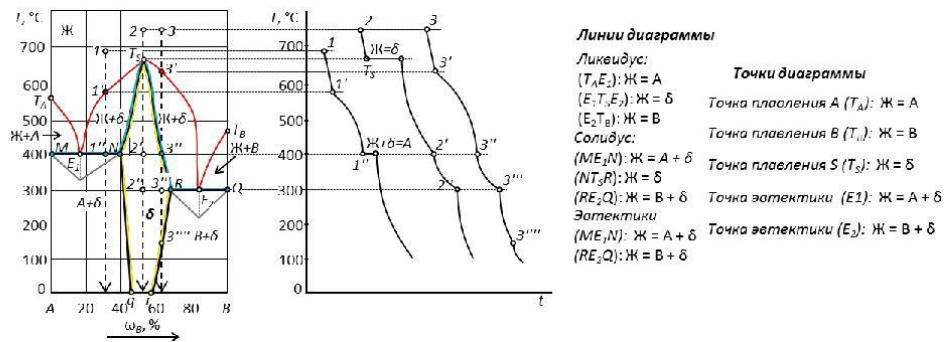


Рис. 7. Диаграмма с дальтонидом, который плавится без разложения. Обозначается на диаграммах как область состава δ

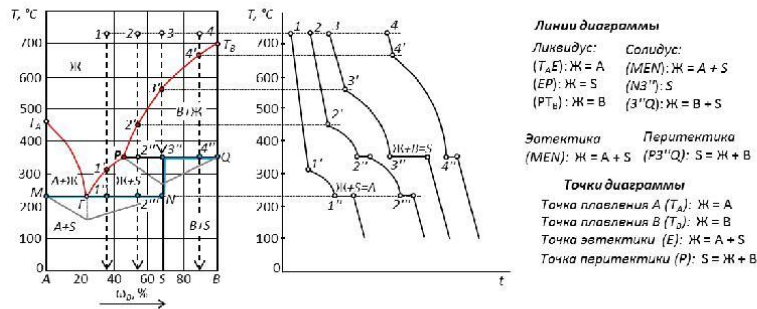


Рис. 8. Химическое соединение постоянного состава, которое плавится с разложением.

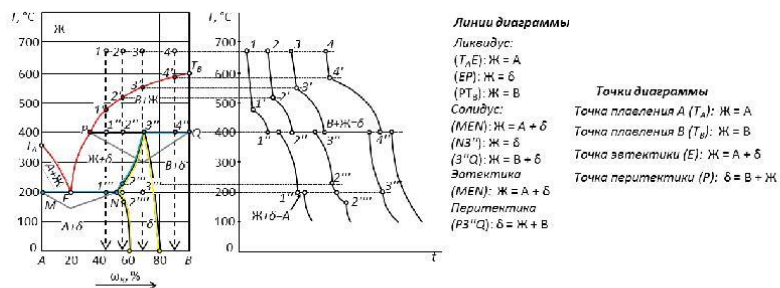


Рис. 9. Химическое соединение переменного состава, которое плавится с разложением. Обозначается на диаграммах как область состава δ, ограниченная линией перитектики.

### 5.3.2. ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

**Пример 1.** Прочтеть диаграмму состояния системы «медь – магний».

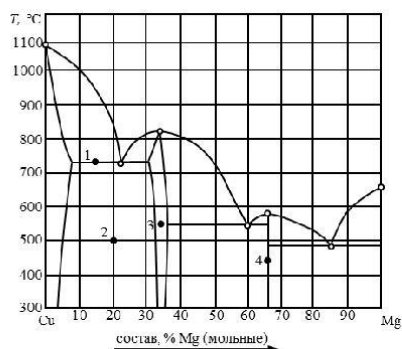


Рис. 10. Диаграмма состояния медь-магний.

**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.  $n_{Mg} : n_{Cu} = 0,66 : 0,34 = 1,94 : 1$  –  $Mg_2Cu$ .

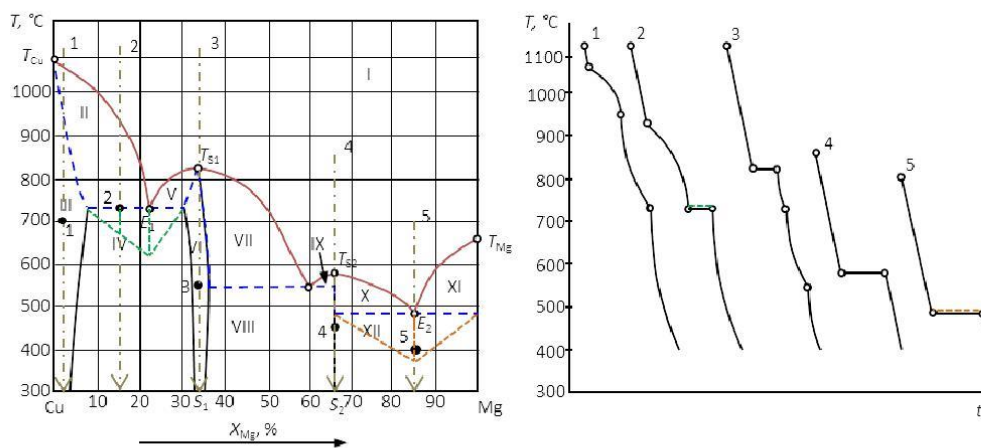


Рис. 11. Решение примера 1.



2. Пронумеровать поля диаграммы и дать их наименование.

I – расплав (Ж); II – Ж + α; III – твердый раствор внедрения магния в меди (α); IV – α + δ; V – δ + Ж; VI – δ; VII – δ + Ж; VIII – δ + S<sub>2</sub>; IX – Ж + S<sub>2</sub>; X – Ж + S<sub>2</sub>; XI – Ж + Mg; XII – Mg + S<sub>2</sub>.

3.

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

Расчет точки 5

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

**Пример 2.** 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<sub>2</sub>, 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<sub>3</sub>, которое разлагается при температуре 700°C на CaAl<sub>2</sub> и жидкость, содержащую 14% Ca. При температуре 616°C жидкая фаза, содержащая 7,6% Ca, находится в равновесии с кристаллами CaAl<sub>3</sub> 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:

$$\omega_{Ca}^{CaAl_2} = \frac{M_{Ca}}{M_{Ca} + 2M_{Al}} \cdot 100\% = \frac{40}{40 + 2 \cdot 27} \cdot 100\% = 42,6\%;$$

$$\omega_{Ca}^{CaAl_3} = \frac{M_{Ca}}{M_{Ca} + 3M_{Al}} \cdot 100\% = \frac{40}{40 + 3 \cdot 27} \cdot 100\% = 33,1\%.$$

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.

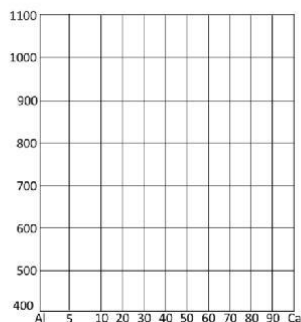


Рис. 12. Первый этап построения двухкомпонентной диаграммы состояния по ее описанию.

3. Нанести на диаграмму точки ликвидуса, отвечающие равновесию между твердой и жидкой фазами:  $T_{пл}^{Al} = 658^\circ\text{C}$ ;  $T_{E_1} = 616^\circ\text{C} - 7,6\% \text{Ca}$ ;  $T_p = 700^\circ\text{C} - 14\% \text{Ca}$ ;  $T_{пл}^{CaAl_3} = 1079^\circ\text{C} - 42,6\% \text{Ca}$ ;

$T_{E_2} = 549^\circ\text{C} - 73\% \text{Ca}$ . Координаты точки эвтектик получены из описания соответствующих равновесий (на диаграмме состояния выглядит как изотерма):

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

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

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

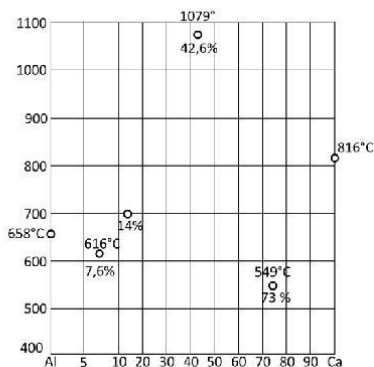


Рис. 13. Расположение точек ликвидуса при построении диаграммы состояния.

4. Соединить точки ликвидуса плавными выпуклыми линиями:

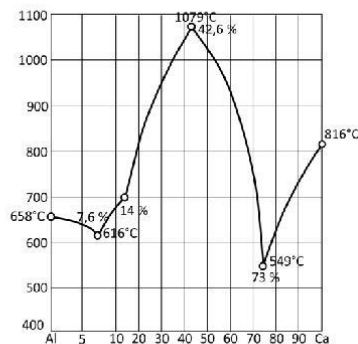


Рис. 14. Прорисовка ликвидуса.

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

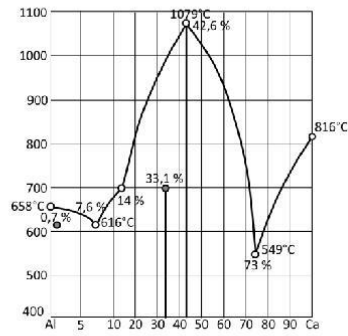


Рис. 15. Обозначены линии химических соединений и точки солидуса.

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

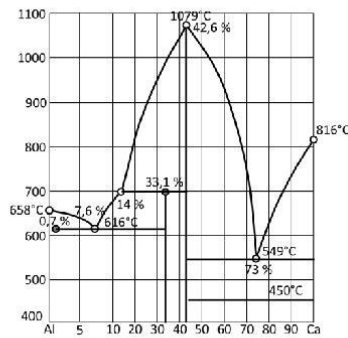


Рис. 16. Размещение линий изотерм.

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

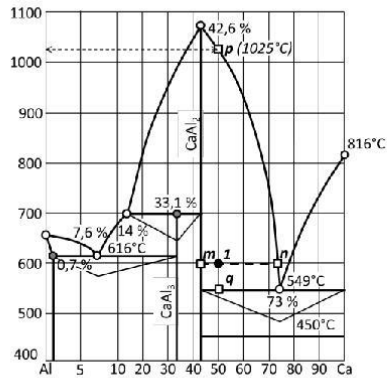


Рис. 17. Окончательное оформление двухкомпонентной диаграммы состояния.



### 5.3.3. ЗАДАЧИ ДЛЯ РЕШЕНИЯ

#### 5.3.3.1. РАСШИФРОВАТЬ ДИАГРАММУ СОСТОЯНИЯ

1.

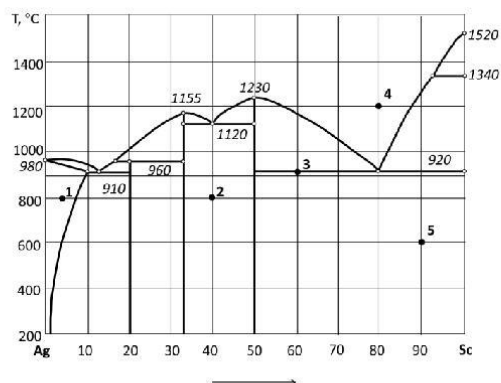


Рис. 18. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы серебро – скандий.

2.

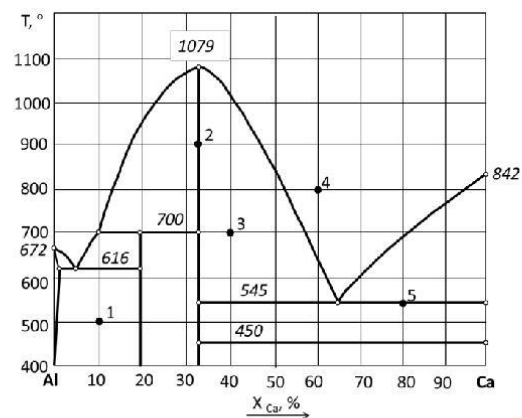


Рис. 19. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы алюминий – кальций.

3.

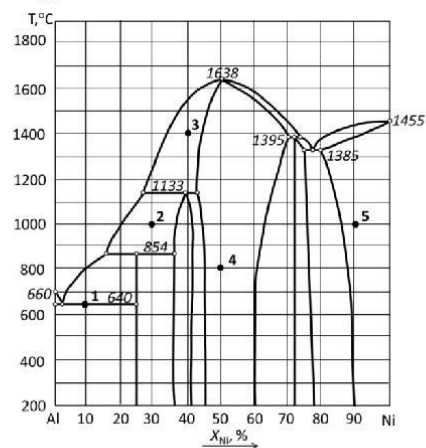


Рис. 20. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы алюминий – никель.

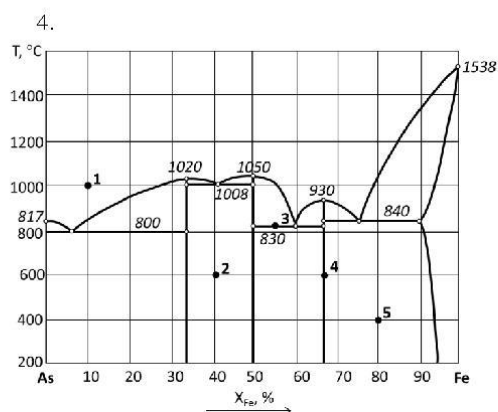


Рис. 21. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы мышьяк – железо.

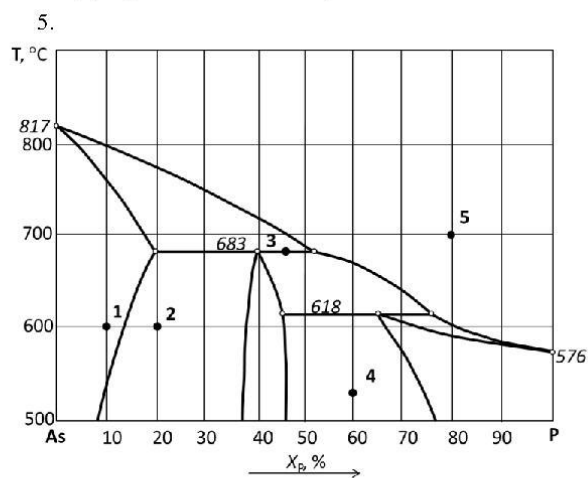


Рис. 22. Диаграмма состояния мышьяк двухкомпонентной системы – фосфор.

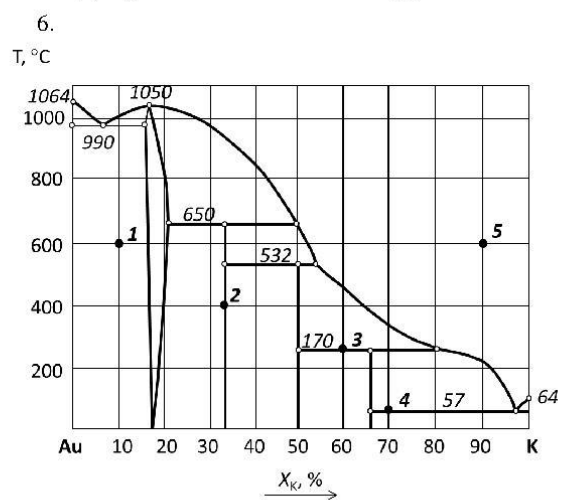


Рис. 23. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы золото – калий.

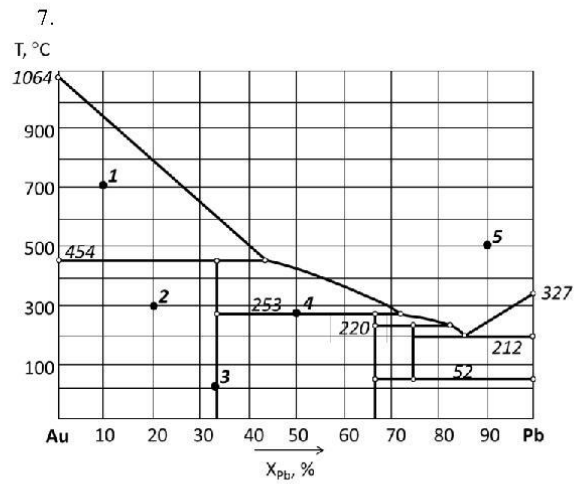


Рис. 24. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы золото – свинец.

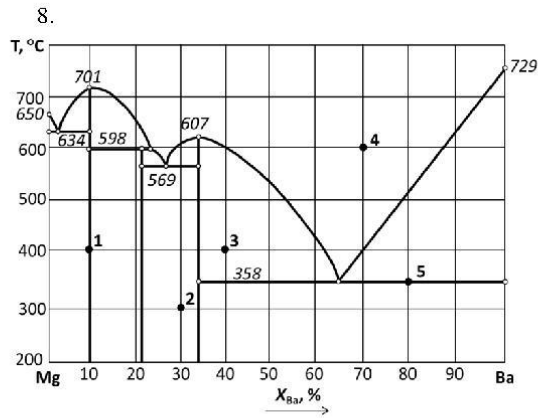


Рис. 25. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы магний – барий.

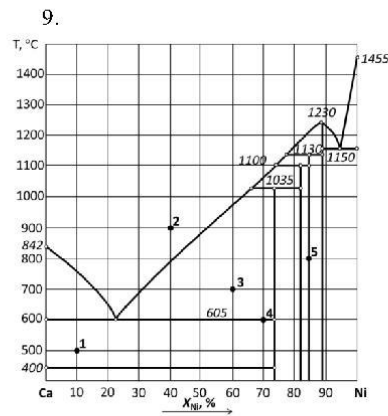


Рис. 26. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы кальций – никель.

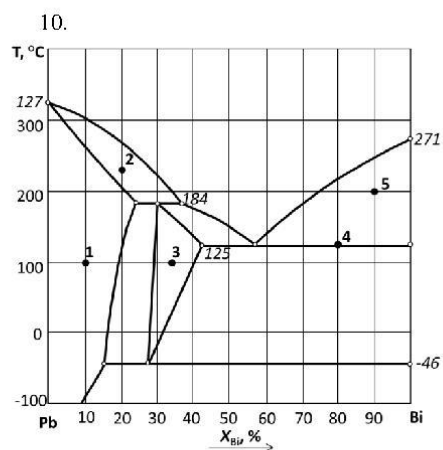


Рис. 27. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы свинец – висмут.

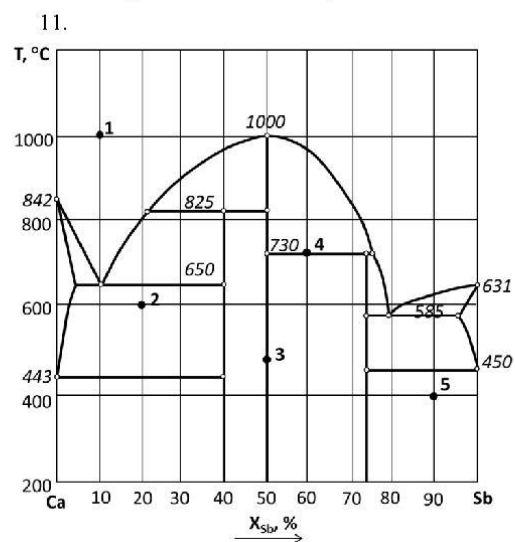


Рис. 28. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы кальций – сурьма.

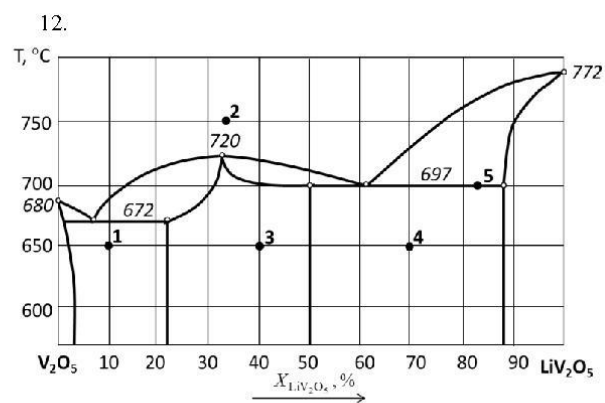


Рис. 29. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы оксид ванадия – ванадат лития.

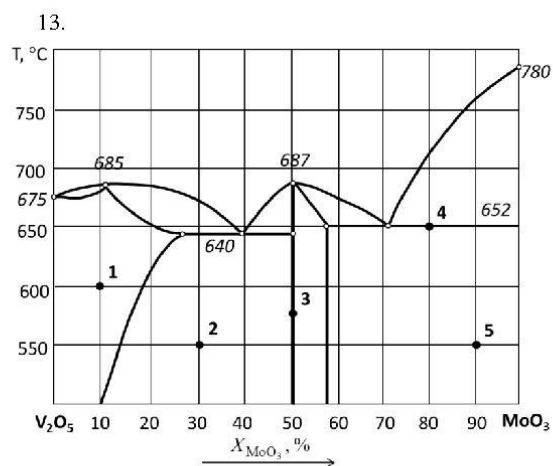


Рис. 30. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы магний – барий.

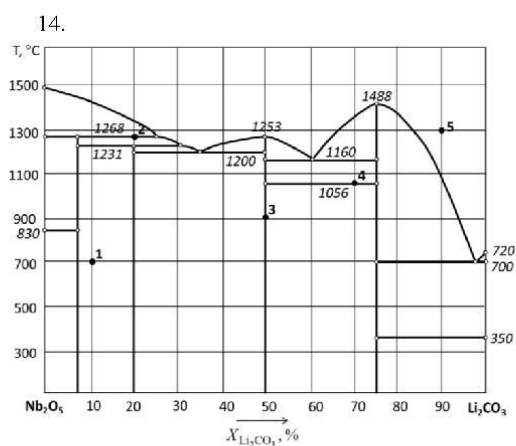


Рис. 31. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы оксид ниобия – карбонат лития.

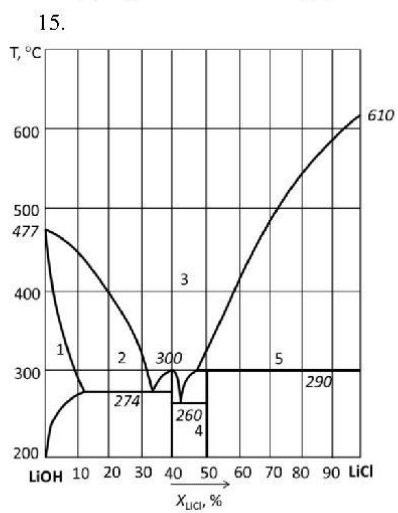


Рис. 32. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы гидроксид лития – хлорид лития.

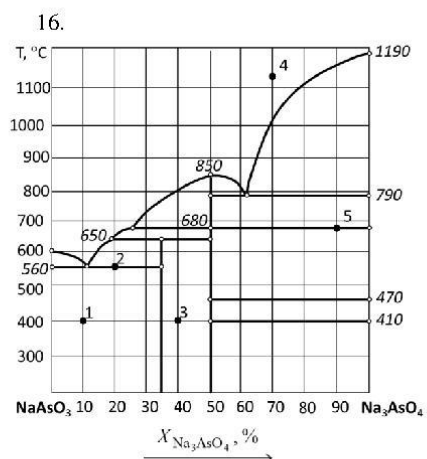


Рис. 33. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы метаарсенат – ортоарсенат натрия.

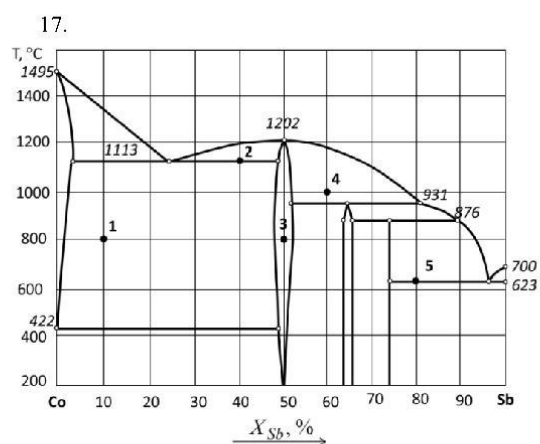


Рис. 34. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы кобальт – сурьма.

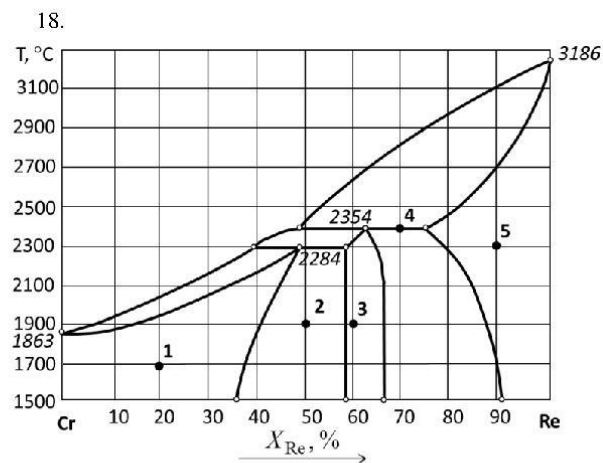


Рис. 35. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы хром – рений.

19.

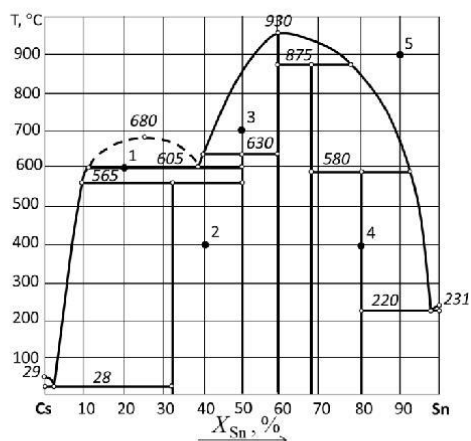


Рис. 36. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы цезий – олово.

20.

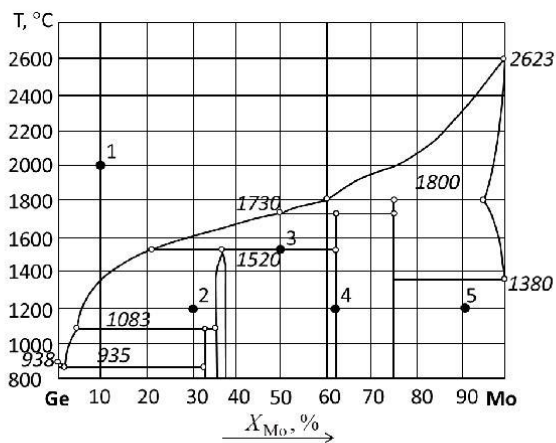


Рис. 37. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы германий – молибден.

21.

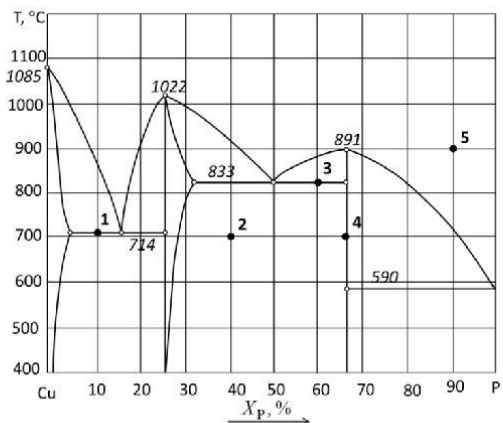


Рис. 38. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы медь – фосфор.

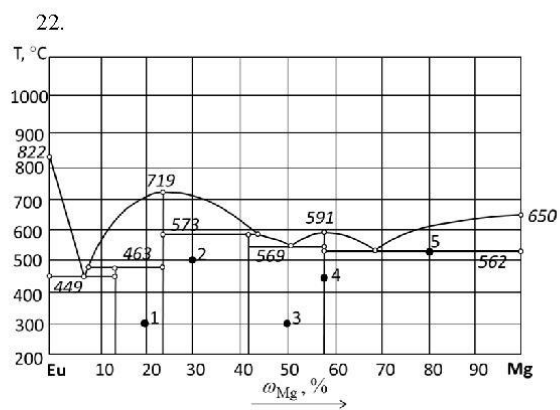


Рис. 39. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы европий – магний.

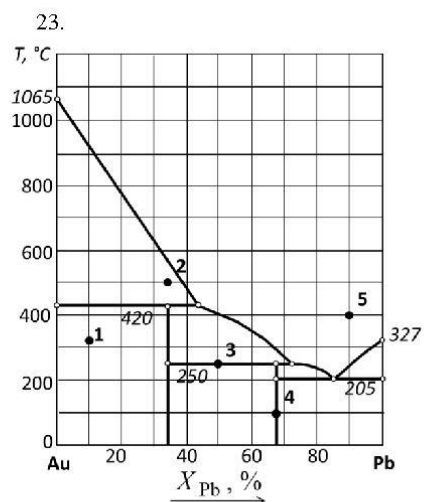


Рис. 40. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы золото – свинец.

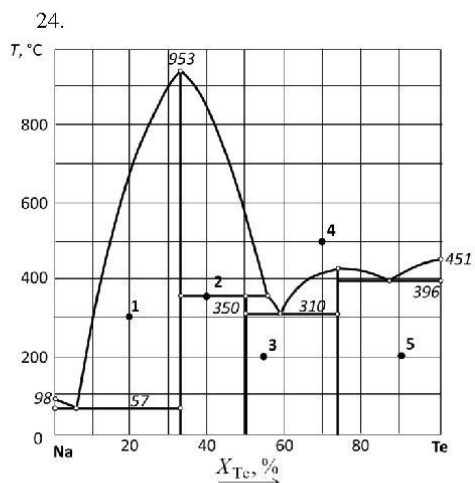


Рис. 41. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы натрия – теллур.



25.

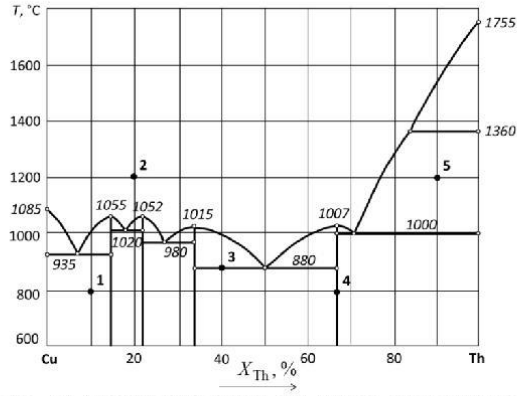


Рис. 42. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы медь – торий.

26.

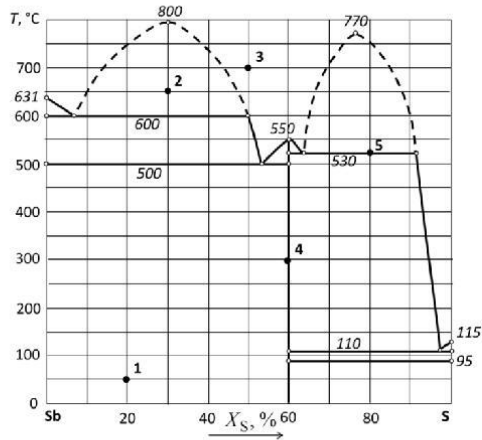


Рис. 43. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы сурьма – сера.

27.

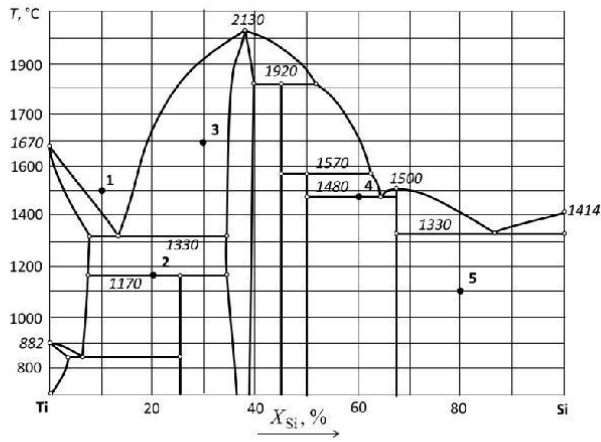


Рис. 44. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы титан – кремний.

28.

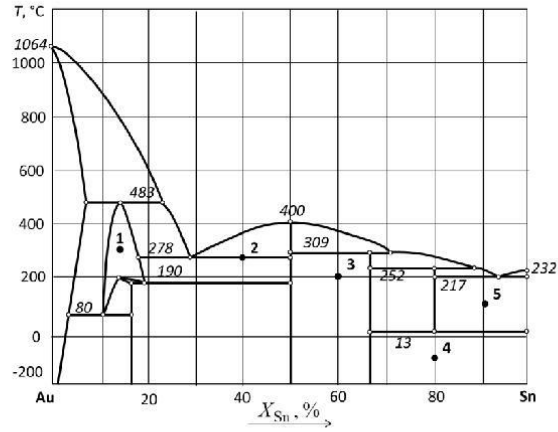


Рис. 45. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы золото – олово.

29.

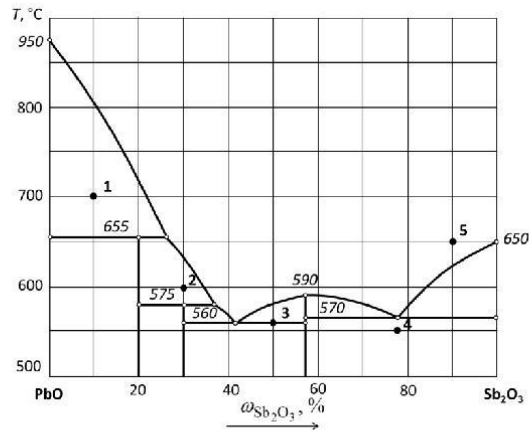


Рис. 46. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы оксид свинца (II) – оксид сурьмы (III).

30

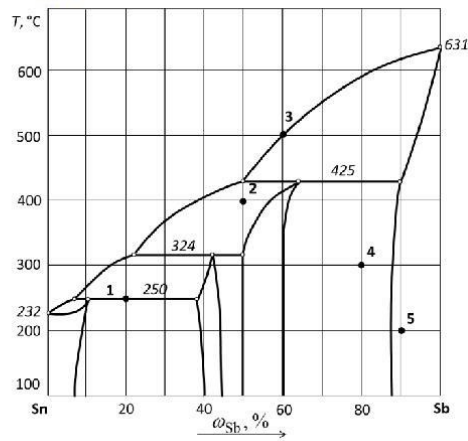


Рис. 47. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы олово – сурьма.

### 5.3.3.2. ПОСТРОИТЬ ДИАГРАММУ СОСТОЯНИЯ ПО ЕЕ ОПИСАНИЮ

31. 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>).

32. Li<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> (700°C) и K<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> (910°C) образуют химическое соединение Li<sub>2</sub>K<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (571°C), плавящееся без разложения и при 412°C претерпевающее полиморфное превращение. K<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> имеет два полиморфных превращения: при 480 и 458°C. Составы эвтектик 43 % K<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> (465°C) и 75 % K<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> (500°C).

33. NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> (165°C) и AgNO<sub>3</sub> (210°C) образуют соединение NH<sub>4</sub>Ag(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, плавящееся с разложением при 110°C, причем равновесная жидкость содержит 60 % AgNO<sub>3</sub>. Нитрат аммония имеет четыре модификации с температурами превращений 125, 85 и 35°C, а нитрат серебра – две с температурой превращения 160°C. Эвтектика содержит 30 % AgNO<sub>3</sub> при температуре 100°C.

34. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2053°C) и SiO<sub>2</sub> (1710°C) образуют соединение 3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>, которое при 1820°C разлагается на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и жидкую фазу, содержащую 40 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Эвтектика содержит 93 % SiO<sub>2</sub> при 1545°C. При 1480°C SiO<sub>2</sub> претерпевает полиморфное превращение.

35. MgO (2800°C) и SiO<sub>2</sub> (1710°C) образуют два химических соединения: Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> (1860°C), дающее с MgO эвтектику при 1760°C (62 % MgO); MgSiO<sub>3</sub>, распадающееся при 1560°C на Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> и жидкость, содержащую 38 % MgO. Вторая эвтектика образуется при 1550°C (35 % MgO). При 1700°C SiO<sub>2</sub> находится в равновесии с двумя жидкими фазами, содержащими 2 и 29 % MgO. При 1480 °C SiO<sub>2</sub> меняет кристаллическую модификацию.

36. Fe (1535°C) и Sb (630°C) образуют два химических соединения FeSb<sub>2</sub> и FeSb и твердый раствор на основе железа, содержащий до 12 Sb. FeSb<sub>2</sub> разлагается при 728°C на жидкость, содержащую 93 % Sb, и соединение FeSb (1010°C). Эвтектики образуются при 1000 и 628°C и содержат соответственно 50,5 и 98,5 % Sb.

37. Co (1490°C) и Sb (630°C) образуют два химических соединения и твердый раствор, содержащий до 12 % Sb. CoSb плавится без разложения при 1190°C. CoSb<sub>2</sub> разлагается при 900°C на CoSb и жидкость, содержащую 91% Sb. Эвтектики образуются при 1090°C (40 % Sb) и 620°C (99 % Sb).

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

39. 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?

40. 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.

41. 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.

**42** 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>.

43. 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.

44. 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.

45. 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).

46. 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>.

47. 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).

48. 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.

49. 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.

50. Mg (651°C) и Ni (1452°C) образуют соединение 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).

51. 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.

52. 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.

53. 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 %.

54. 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.

55. 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.

56. 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.

57. 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.

58. 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.

59. 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).

**60.** 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.) В) + 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.) В), 1250°C (37%(мольн.) В), и 1350°C (61%(мольн.) В).

## 5.4. ТРЕХКОМПОНЕНТНЫЕ ВОДНО-СОЛЕВЫЕ СИСТЕМЫ

### 5.4.1. КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

#### 5.4.1.1. 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.

#### 5.4.1.2. 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		

#### 5.4.1.3. 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.

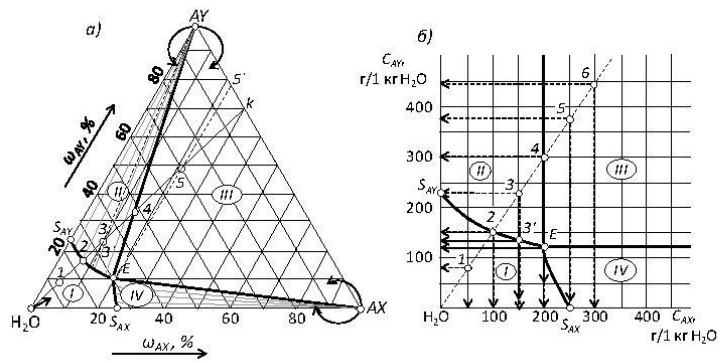


Рис. 48. Трехкомпонентная диаграмма растворимости двух солей с одноименным ионом в треугольнике Гиббса (а) и в прямоугольных координатах (б).

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.

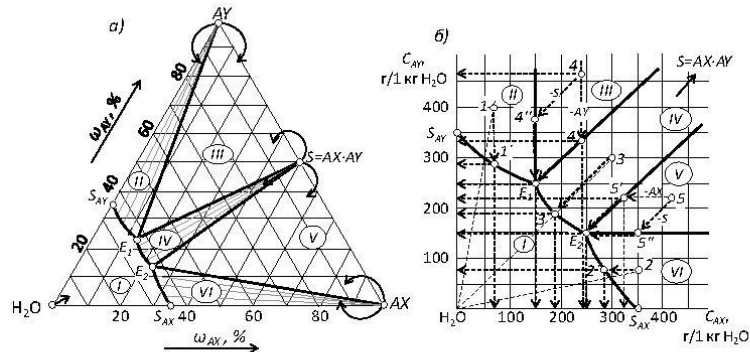


Рис. 49. Диаграмма растворимости двух солей с одноименным ионом и образованием двойной соли в треугольнике Гиббса (а) и прямоугольных координатах (б).

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. Состояние 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  $AХ \cdot AУ$ ; поле VI – в равновесии находятся кристаллы вещества  $AХ$  и насыщенный раствор состава  $S_{AХ}-E_2$ . В полях III и V диаграммы в равновесии находятся три фазы. В поле III система состоит из кристаллов  $AУ$ ,  $AХ \cdot AУ$  и раствора, насыщенного этими солями, состав которого отвечает эвтонической точке  $E_1$ , а в поле V в равновесии находятся раствор, насыщенный солями  $AХ$  и  $AХ \cdot AУ$ , состав которого соответствует другой эвтонической точке  $E_2$ , и кристаллы этих солей.

#### 5.4.2. ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

**Пример 13.** Описать диаграмму состояния трехкомпонентной водно-солевой системы с одноименным ионом (рис. 50).

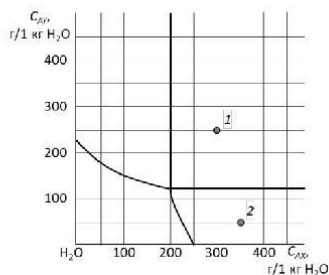


Рис. 50. Задание к примеру 13.

**Решение.** 1. Описание диаграммы: на рисунке 50 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. 51.

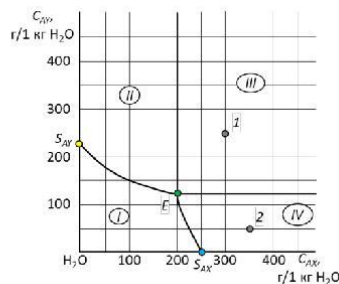


Рис. 51. Разметка диаграммы: поля, точки и линии.

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  $AУ$  и раствор, насыщенный по  $AУ$ . Состав раствора отвечает линии  $S_{AУ}-E$ . На линии  $S_{AУ}-E$  находится однофазная система – раствор, насыщенный относительно  $AУ$ . В поле IV в равновесии находятся кристаллы  $AХ$  и раствор, насыщенный по  $AХ$ , концентрация которого меняется по линии  $S_{AХ}-E$ . Линия  $S_{AХ}-E$  – однофазная система, представленная раствором, насыщенным относительно  $AХ$ . Трехфазному равновесию отвечает поле III, в котором из раствора состава  $E$ , насыщенного по обоим компонентам кристаллизуются  $AХ$  и  $AУ$ . В точке  $E$  существует однофазная система – эвтонический раствор.

4. Путь кристаллизации точек задается из начала координат и показан на рис. 52.



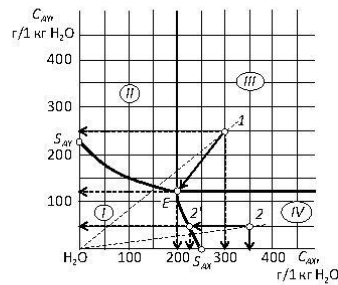


Рис. 52. Пути кристаллизации фигуративных точек и их графический расчет.

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>2</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:  $m_{AX}^{\Sigma} = m_{AX}^{\Sigma} - m_{AX}^{p-p} = 350 - 225 = 125 \text{ г} = |2 - 2'|$ .

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

61. Описать диаграмму состояния трехкомпонентной водно-солевой системы с одноименным ионом (рис. 53), состав которой задан фигуративной точкой 1.

62. Описать диаграмму состояния трехкомпонентной водно-солевой системы с одноименным ионом (рис. 53), состав которой задан фигуративной точкой 2.

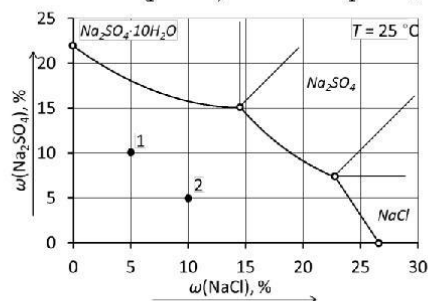


Рис. 53. Диаграмма состояния сульфат натрия – хлорид натрия – вода, полученная при температуре 25 °С.

63. Описать диаграмму состояния трехкомпонентной водно-солевой системы с одноименным ионом (рис. 54), состав которой задан фигуративной точкой 1.

64. Описать диаграмму состояния трехкомпонентной водно-солевой системы с одноименным ионом (рис. 54), состав которой задан фигуративной точкой 2.

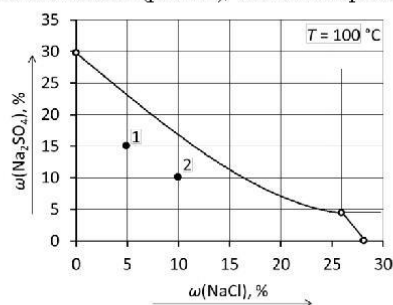


Рис. 54. Диаграмма состояния сульфат натрия – хлорид натрия – вода, полученная при температуре 100 °С.

65. Описать диаграмму состояния трехкомпонентной водно-солевой системы с одноименным ионом (рис. 55), состав которой задан фигуративной точкой 1.

**66.** Описать диаграмму состояния трехкомпонентной водно-солевой системы с одноименным ионом (рис. 55), состав которой задан фигуративной точкой 2.

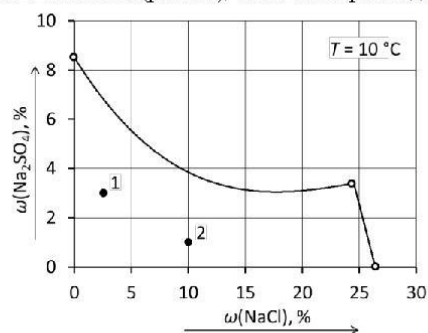


Рис. 55. Диаграмма состояния сульфат натрия – хлорид натрия – вода, полученная при температуре 10 °С.

67. Описать диаграмму состояния трехкомпонентной водно-солевой системы с одноименным ионом (рис. 56), состав которой задан фигуративной точкой 1.

68. Описать диаграмму состояния трехкомпонентной водно-солевой системы с одноименным ионом (рис. 56), состав которой задан фигуративной точкой 2.

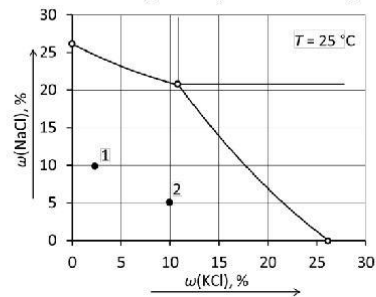


Рис. 56. Диаграмма состояния хлорид натрия – хлорид калия – вода, полученная при температуре 25 °С.

69. Описать диаграмму состояния трехкомпонентной водно-солевой системы с одноименным ионом (рис. 57), состав которой задан фигуративной точкой 1.

70. Описать диаграмму состояния трехкомпонентной водно-солевой системы с одноименным ионом (рис. 57), состав которой задан фигуративной точкой 2.

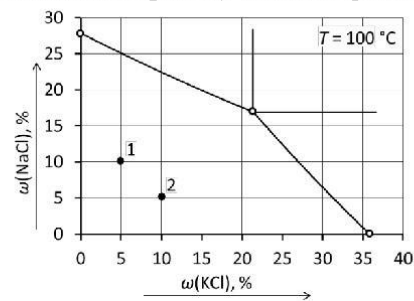


Рис. 57. Диаграмма состояния хлорид натрия – хлорид калия – вода, полученная при температуре 100 °С.

71. Описать диаграмму состояния трехкомпонентной водно-солевой системы с одноименным ионом (рис. 58), состав которой задан фигуративной точкой 1.

**72.** Описать диаграмму состояния трехкомпонентной водно-солевой системы с одноименным ионом (рис. 58), состав которой задан фигуративной точкой 2.

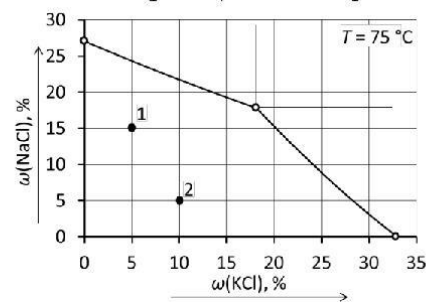


Рис. 58. Диаграмма состояния хлорид натрия – хлорид калия – вода, полученная при температуре 75 °С.

73. Описать диаграмму состояния трехкомпонентной водно-солевой системы с одноименным ионом (рис. 59), состав которой задан фигуративной точкой 1.

74. Описать диаграмму состояния трехкомпонентной водно-солевой системы с одноименным ионом (рис. 59), состав которой задан фигуративной точкой 2.

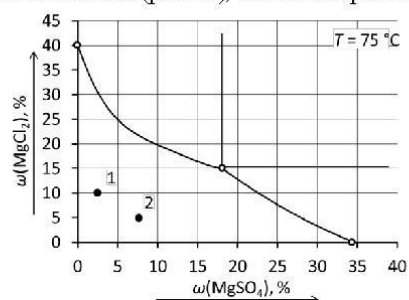


Рис. 59. Диаграмма состояния хлорид магния – сульфат магния – вода, полученная при температуре 75 °С.

75. Описать диаграмму состояния трехкомпонентной водно-солевой системы с одноименным ионом (рис. 60), состав которой задан фигуративной точкой 1.

76. Описать диаграмму состояния трехкомпонентной водно-солевой системы с одноименным ионом (рис. 60), состав которой задан фигуративной точкой 2.

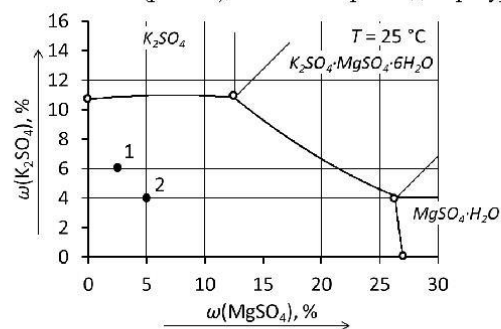


Рис. 60. Диаграмма состояния хлорид магния – сульфат магния – вода, полученная при температуре 25 °С.

77. Описать диаграмму состояния трехкомпонентной водно-солевой системы с одноименным ионом (рис. 61), состав которой задан фигуративной точкой 1.

**78.** Описать диаграмму состояния трехкомпонентной водно-солевой системы с одноименным ионом (рис. 61), состав которой задан фигуративной точкой 2.

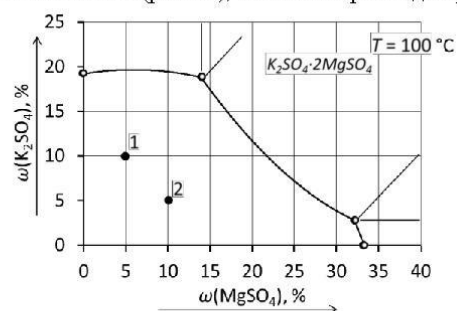


Рис. 61. Диаграмма состояния сульфат калия – сульфат магния – вода, полученная при температуре 100 °С.

79. Описать диаграмму состояния трехкомпонентной водно-солевой системы с одноименным ионом (рис. 62), состав которой задан фигуративной точкой 1.

80. Описать диаграмму состояния трехкомпонентной водно-солевой системы с одноименным ионом (рис. 62), состав которой задан фигуративной точкой 2.

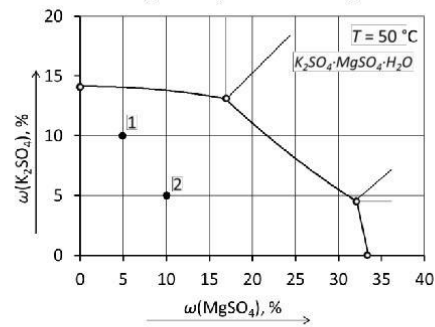


Рис. 62. Диаграмма состояния сульфат калия – сульфат магния – вода, полученная при температуре 50 °С.

81. Описать диаграмму состояния трехкомпонентной водно-солевой системы с одноименным ионом (рис. 63), состав которой задан фигуративной точкой 1.

82. Описать диаграмму состояния трехкомпонентной водно-солевой системы с одноименным ионом (рис. 63), состав которой задан фигуративной точкой 2.

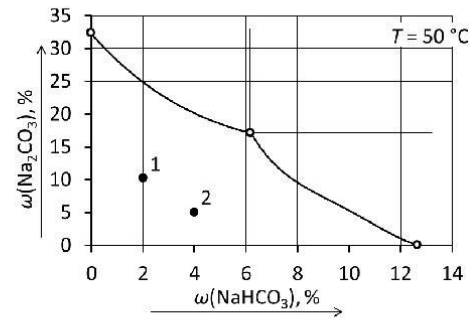


Рис. 63. Диаграмма состояния карбонат натрия – гидрокарбонат натрия – вода, полученная при температуре 50 °С.

83. Описать диаграмму состояния трехкомпонентной водно-солевой системы с одноименным ионом (рис. 64), состав которой задан фигуративной точкой 1.

**84.** Описать диаграмму состояния трехкомпонентной водно-солевой системы с одноименным ионом (рис. 64), состав которой задан фигуративной точкой 2.

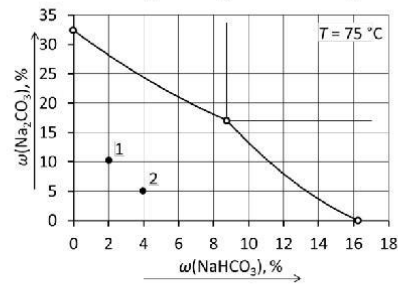


Рис. 64. Диаграмма состояния карбонат натрия – гидрокарбонат натрия – вода, полученная при температуре 75 °С.

85. Описать диаграмму состояния трехкомпонентной водно-солевой системы с одноименным ионом (рис. 65), состав которой задан фигуративной точкой 1.

86. Описать диаграмму состояния трехкомпонентной водно-солевой системы с одноименным ионом (рис. 65), состав которой задан фигуративной точкой 2.

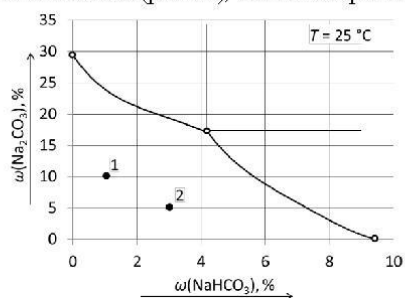


Рис. 65. Диаграмма состояния карбонат натрия – гидрокарбонат натрия – вода, полученная при температуре 25 °С.

87. Описать диаграмму состояния трехкомпонентной водно-солевой системы с одноименным ионом (рис. 66), состав которой задан фигуративной точкой 1.

88. Описать диаграмму состояния трехкомпонентной водно-солевой системы с одноименным ионом (рис. 66), состав которой задан фигуративной точкой 2.

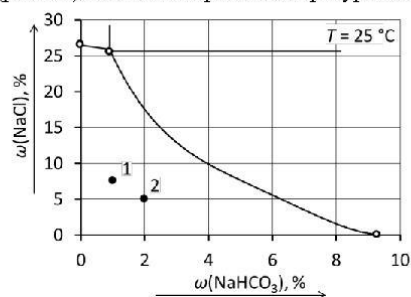


Рис. 66. Диаграмма состояния хлорид натрия – гидрокарбонат натрия – вода, полученная при температуре 25 °С.

89. Описать диаграмму состояния трехкомпонентной водно-солевой системы с одноименным ионом (рис. 67), состав которой задан фигуративной точкой 1.

90. Описать диаграмму состояния трехкомпонентной водно-солевой системы с одноименным ионом (рис. 67), состав которой задан фигуративной точкой 2.

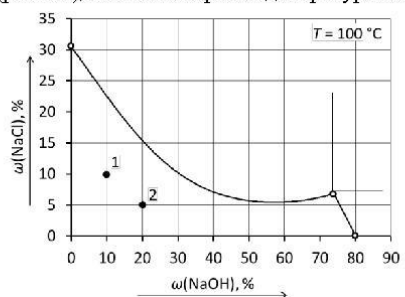


Рис. 67. Диаграмма состояния хлорид натрия – гидроксид натрия – вода, полученная при температуре 100 °С.