

Кафедра общей и физической химии

Физическая химия
Часть 2
Методические указания для самостоятельной работы

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	Контрольная работа по расчету равновесного состава реакционной системы	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	Контрольная работа по фазовым диаграммам	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

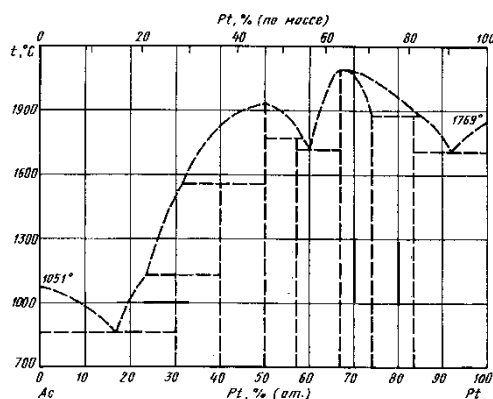
5.2. ПРИМЕРЫ КОНТРОЛЬНЫХ РАБОТ

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

- Дать расшифровку фазовой диаграммы, ответив на вопросы:
 - Какова растворимость компонентов в жидком состоянии (ограниченная или неограниченная)?
 - Образуются ли между компонентами химические соединения, при какой температуре, как они плавятся (без разложения или с разложением)?
 - Какие химические соединения образуются (химическая формула, состав в процентах по массе или мольных, химическое название)?
 - Какова растворимость компонентов и химических соединений в твердом состоянии? Если образуются твердые растворы, то какова область их существования и что определяет их кристаллическую решетку?
 - Меняются ли кристаллические модификации компонентов и химических соединений, при каких температурах протекают эти процессы?
 - Какие фазовые взаимодействия протекают на каждой изотерме диаграммы?
 - Каков состав наиболее тугоплавкой и наиболее легкоплавкой системы?
- Охарактеризовать свойства каждого из образцов, заданных фигуративными точками на диаграмме, заполнив таблицу.
- Построить кривые охлаждения.



№	Состав, %В	Кол-во фаз	Наимен фаз	Состав каждой фазы, %В	Относит. кол-во каждой фазы, %	Т крист.		число степеней свободы
						Нач.	Кон.	
1								
2								

2. Построить фазовую диаграмму по предлагаемому описанию CaO (2570°C) и Al₂O₃ (2050°C) неограниченно растворимы в жидком состоянии и образуют четыре химических соединения. 3CaO·Al₂O₃ разлагается при температуре 1535°C на CaO и жидкость, содержащую 40 % Al₂O₃. Остальные химические соединения плавятся без разложения: 2CaO·Al₂O₃ при 1455 °C, CaO·Al₂O₃ при 1600°C и CaO·2Al₂O₃ при 1720°C. Эвтектики образуются при температурах 1395°C (45 % Al₂O₃), 1400°C (52 % Al₂O₃), 1590°C (68 % Al₂O₃) и 1700°C (81 % Al₂O₃).

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
1.	Расчет константы равновесия при заданной температуре
2.	Расчет равновесного состояния химической реакции
3.	Двухкомпонентные диаграммы состояния жидкость-газ
4.	Двухкомпонентные диаграммы состояния жидкость-твердое
5.	Трехкомпонентные диаграммы состояния жидкость-твердое
6.	Водно-солевые диаграммы

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!!! Энергия Гиббса в Дж/моль!!!!!!!!!!!!

По методу приведенных энергий Гиббса вычисляют константу равновесия по формуле

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

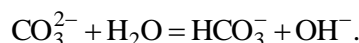
Значения $\Delta_f H_0^0$ (энтальпии при абсолютном нуле) и $\frac{G_T^0 - H_0^0}{T} = -\Phi_T$ (приведенной энергии Гиббса) приводятся в справочной литературе.

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	$\text{OH}_{(aq)}^-$	$\text{HS}_{(aq)}^-$	$\text{H}_2\text{O}_{(ж)}$	$\text{S}_{(aq)}^{2-}$
$\Delta_f H_{298}^0$, кДж/моль	-230,02	-17,57	-285,83	32,64
$\Delta_f G_{298}^0$, кДж/моль				

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

$$\Delta_{h_1} G_{298}^0 = [\Delta_f G_{298}^0(\text{OH}_{(aq)}^-) + \Delta_f G_{298}^0(\text{HCO}_{3(aq)}^-)] - [\Delta_f G_{298}^0(\text{H}_2\text{O}_l) + \Delta_f G_{298}^0(\text{CO}_{3(aq)}^{2-})] = [(-157,35) + (-586,56)] - [(-237,23) + (-527,60)] = 20,92 \text{ кДж/моль.}$$

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

$$\ln K_{h_1}^{298} = -\frac{\Delta_{h_1} G_{298}^0}{RT} = -\frac{20920}{8,31 \cdot 298} = -8,45; K_{h_1}^{298} = e^{\ln K_{h_1}^{298}} = e^{-8,45} = 2,14 \cdot 10^{-4}.$$

5. Вычислить тепловой эффект реакции гидролиза

$$\Delta_{h_1} H_{298}^{\circ} = [\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{OH}_{aq}^-) + \Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{HCO}_{3, aq}^-)] - [\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}_l) + \Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{CO}_{3, aq}^{2-})] =$$

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

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 $4\text{NH}_{3(r)} + 5\text{O}_{2(r)} = 6\text{H}_2\text{O}_{(r)} + 4\text{NO}_{(r)}$ при 850 К.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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 , 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:

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

$$\begin{aligned} \Delta_r G_{850}^0 &= \Delta_r H_{298}^0 - 850 \cdot \Delta_r S_{298}^0 - 850 \cdot (\Delta_r aM_0 + \Delta_r bM_1 + \Delta_r c'M_{-2}) = \\ &= -902060 - 850 \cdot 179,04 - 850 \cdot (21,82 \cdot 0,3979 + (-39,21 \cdot 10^{-3}) \cdot 0,1793 \cdot 10^3 + 25,15 \cdot 10^5 \cdot 0,2376 \cdot 10^{-5}) = \\ &= -902060 - 152184 - 850 \cdot (8,68 - 7,03 + 5,98) = \\ &= -902060 - 152184 - 850 \cdot 7,63 = -902060 - 152184 - 6486 = \\ &= -1060730 \text{ Дж/моль} = -1060,73 \text{ кДж/моль} \end{aligned}$$

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 $4\text{NH}_3(\text{r}) + 5\text{O}_2(\text{r}) = 6\text{H}_2\text{O}(\text{r}) + 4\text{NO}(\text{r})$ при 850 К.

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

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

Значения приведенных энергий Гиббса рассчитаны для определенных температур. Для температуры 850 К берется среднее арифметическое между данными для температуры 800 и 900 К. таблица справочных данных, необходимых для расчета:

Компонент	$\text{NH}_3(\text{r})$	$\text{O}_2(\text{r})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{r})$	$\text{NO}(\text{r})$
$\Delta_f H_0^0$, кДж/моль	-39,22	0	-238,91	90,15
$\Phi_T = -\frac{G_T^0 - H_0^0}{T}$, Дж/моль·К				
800 К	194,46	205,16	188,84	210,07
900 К	199,25	208,75	192,9	213,70
850 К	196,86	206,96	190,87	211,90

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

$$\begin{aligned} \Delta_r H_0^0 &= [6\Delta_f H_0^0(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) + 4\Delta_f H_0^0(\text{NO}(\text{g}))] - [4\Delta_f H_0^0(\text{NH}_3(\text{g})) + 5\Delta_f H_0^0(\text{O}_2(\text{g}))] = \\ &= [6(-238,91) + 4 \cdot 90,15] - [4(-39,22) + 5 \cdot 0] = -107286 + 156,88 = -915,98 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

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

$$\begin{aligned} \Delta_r \left(\frac{G_T^0 - H_0^0}{T} \right) &= [6(-\Phi_T(\text{H}_2\text{O}(\text{g}))) + 4(-\Phi_T(\text{NO}(\text{g})))] - [4 \cdot (-\Phi_T(\text{NH}_3(\text{g}))) + 5 \cdot (-\Phi_T(\text{O}_2(\text{g})))] = \\ &= [6 \cdot (-190,87) + 4 \cdot (-211,90)] - [4 \cdot (-196,86) + 5 \cdot (-206,96)] = -170,58 \text{ Дж/моль К}. \end{aligned}$$

Вычислить значение логарифма константы равновесия по формуле:

$$\ln K_T = -\frac{1}{R} \left(\Delta_r \left(\frac{G_T^0 - H_0^0}{T} \right) + \frac{\Delta_r H_0^0}{H} \right) = -\frac{1}{8,314} \left(-170,58 + \frac{-915980}{850} \right) = 150,20$$

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

6.3.3. ЗАДАЧИ ДЛЯ РЕШЕНИЯ

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

№	Вещество	Процесс	T, °C	$\Delta_f G_{298}^{\circ}; \Delta_f H_{298}^{\circ}$, кДж/моль
1.	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ba}$	гидролиз	60	$\Delta_f G_{298}^{\circ}(\text{CH}_3\text{COOH}_{aq}) = -396,5$ $\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{CH}_3\text{COOH}_{aq}) = -485,2$
2.	Ag_2CO_3	растворимость	80	См. краткий справочник
3.	NH_4NO_3	гидролиз	80	$\Delta_f G_{298}^{\circ}(\text{NH}_4\text{OH}_{aq}) = -366,2$ $\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{NH}_4\text{OH}_{aq}) = -264,0$
4.	Hg_2CrO_4	растворимость	90	См. краткий справочник
5.	Na_3PO_4	гидролиз	70	См. краткий справочник
6.	CaCO_3	растворимость	60	См. краткий справочник
7.	Na_2HPO_3	гидролиз	90	См. краткий справочник
8.	CaSO_4	растворимость	70	См. краткий справочник
9.	FeCl_3	гидролиз	60	$\Delta_f G_{298}^{\circ}(\text{FeOH}_{aq}^{2+}) = -229,4$ $\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{FeOH}_{aq}^{2+}) = -286,2$
10.	PbCl_2	растворимость	80	$\Delta_f G_{298}^{\circ}(\text{Pb}_{aq}^{2+}) = -24,4$ $\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{Pb}_{aq}^{2+}) = -0,92$
11.	MnCl_2	гидролиз	70	$\Delta_f G_{298}^{\circ}(\text{MnOH}_{aq}^{+}) = -406,8$ $\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{MnOH}_{aq}^{+}) = -445,6$
12.	Li_3PO_4	растворимость	90	См. краткий справочник
13.	$\text{Sn}(\text{NO}_3)_2$	гидролиз	80	$\Delta_f G_{298}^{\circ}(\text{SnOH}_{aq}^{+}) = -255,2$ $\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{SnOH}_{aq}^{+}) = -287,0$
14.	PbI_2	растворимость	80	$\Delta_f G_{298}^{\circ}(\text{Pb}_{aq}^{2+}) = -24,4$ $\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{Pb}_{aq}^{2+}) = -0,92$
15.	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	гидролиз	70	$\Delta_f G_{298}^{\circ}(\text{ZnOH}_{aq}^{+}) = -333,3$ $\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{ZnOH}_{aq}^{+}) = -383,3$
16.	HCOOK	гидролиз	90	$\Delta_f G_{298}^{\circ}(\text{HCOOH}_{aq}) = -351,5$ $\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{HCOOH}_{aq}) = -426,2$
17.	$\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$	гидролиз	60	См. краткий справочник
18.	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	растворимость	60	См. краткий справочник
19.	Na_2CO_3	гидролиз	80	
20.	AgCN	растворимость	80	См. краткий справочник
21.	KHCO_3	гидролиз	70	$\Delta_f G_{298}^{\circ}(\text{H}_2\text{CO}_{3, aq}) = -623,3$ $\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{H}_2\text{CO}_{3, aq}) = -699,0$
22.	BaSO_3	растворимость	60	См. краткий справочник
23.	Na_2S	гидролиз	90	См. краткий справочник
24.	$\text{Zn}(\text{OH})_2$	растворимость	90	См. краткий справочник
25.	Na_2SO_3	гидролиз	60	См. краткий справочник
26.	CaC_2O_4	растворимость	70	См. краткий справочник
27.	NaNO_2	гидролиз	80	$\Delta_f G_{298}^{\circ}(\text{HNO}_{2, aq}) = -115,9$

				$\Delta_f H_{298}^\circ(\text{HNO}_{2, \text{aq}}) = -55,8$
28.	BaCO ₃	растворимость	90	См. краткий справочник
29.	MgCO ₃	растворимость	70	См. краткий справочник
30.	Fe(OH) ₂	растворимость	70	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.	$\text{CO}_{2(r)} + 4\text{H}_{2(r)} = \text{CH}_{4(r)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(r)}$	402
33.	$2\text{HCl}_{(r)} = \text{Cl}_{2(r)} + \text{H}_{2(r)}$	1227
34.	$2\text{N}_{2(r)} + \text{O}_{2(r)} = 2\text{N}_2\text{O}_{(r)}$	1227
35.	$\text{N}_{2(r)} + \text{O}_{2(r)} = 2\text{NO}_{(r)}$	1127
36.	$4\text{HCl}_{(r)} + \text{O}_{2(r)} = 2\text{H}_2\text{O}_{(r)} + 2\text{Cl}_{2(r)}$	430
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.	$4\text{HCl}_{(r)} + \text{O}_{2(r)} = 2\text{H}_2\text{O}_{(r)} + 2\text{Cl}_{2(r)}$	650
44.	$\text{C}_2\text{H}_{6(r)} = \text{C}_2\text{H}_{4(r)} + \text{H}_{2(r)}$	627
45.	$3\text{H}_{2(r)} + \text{N}_{2(r)} = 2\text{NH}_3_{(r)}$	527
46.	$\text{CH}_{4(r)} + \text{CO}_{2(r)} = 2\text{CO}_{(r)} + 2\text{H}_{2(r)}$	490
47.	$2\text{CO}_{2(r)} = 2\text{CO}_{(r)} + \text{O}_{2(r)}$	1127
48.	$\text{CO}_{(r)} + \text{H}_2\text{O}_{(r)} = \text{CO}_{2(r)} + \text{H}_{2(r)}$	927
49.	$2\text{HI}_{(r)} = \text{H}_{2(r)} + \text{I}_{2(r)}$	727
50.	$2\text{NO}_{2(r)} = 2\text{NO}_{(r)} + \text{O}_{2(r)}$	727
51.	$\text{H}_{2(r)} + \text{CO}_{(r)} = \text{HCOH}_{(r)}$	727
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.	$\text{CO}_{(r)} + \text{H}_2\text{O}_{(r)} = \text{CO}_2_{(r)} + \text{H}_{2(r)}$	727
55.	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(r)} = \text{CH}_3\text{CHO}_{(r)} + \text{H}_{2(r)}$	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.	$2\text{HBr} = \text{H}_2 + \text{Br}_2$	727
59.	$2\text{HI}_{(r)} = \text{H}_{2(r)} + \text{I}_{2(r)}$	927
60.	$\text{C}_2\text{H}_{6(r)} = \text{C}_2\text{H}_{4(r)} + \text{H}_{2(r)}$	727

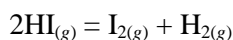
6.4. РАСЧЕТ СОСТАВА РАВНОВЕСНОЙ ГАЗОВОЙ СМЕСИ

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 иодоводорода на водород и иод



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

Обозначим степень диссоциации иодоводорода через α .

1. Баланс реакции:

$$2\text{HI}_{(g)} = \text{I}_{2(g)} + \text{H}_{2(g)}$$

Вещество	HI	I ₂	H ₂
Было:	n	0	0
Реакция:	$-n\alpha$	$n\alpha/2$	$n\alpha/2$
Итого:	$n - n\alpha$	$n\alpha/2$	$n\alpha/2$

Пусть до начала реакции в системе было n моль HI.

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

Согласно уравнению реакции, из 2 моль HI образуется по 1 моль H₂ и I₂.

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

$\frac{n\alpha}{2}$ моль H₂ и I₂.

2. Определить равновесные мольные доли компонентов системы по формуле:

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

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

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

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

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

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

3. Определить равновесные парциальные давления компонентов системы согласно формуле:

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

где P_{Σ} – общее давление в системе, атм.

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

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

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

4. Составить уравнение константы равновесия процесса диссоциации иодоводорода

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

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

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

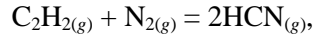
упростить полученное уравнение:

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

и решить его относительно α :

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

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 проведения реакции было взято 1 моль ацетилена и 1 моль азота.

Решение. Обозначим степень превращения реакции через α .

1. Составить баланс реакции:

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

2. Определить равновесные молярные доли компонентов системы:

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

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

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

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

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

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

3. Определить равновесные парциальные давления компонентов системы согласно формуле:

$$p_i = x_i P_\Sigma,$$

где P_Σ – общее давление в системе, атм.

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

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

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

4. Составить уравнение константы равновесия процесса диссоциации иодоводорода,

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

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

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

и решить его относительно α :

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

5. Вычислить равновесный состав системы:

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

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

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

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

6.4.3. 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 °С и давлении 0,93 атм. константа равновесия равна 0,44.

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

63. При 49,7 °С и 348 гПа N_2O_4 диссоциирует на 63 % согласно уравнению $\text{N}_2\text{O}_4(\text{r}) = 2\text{NO}_2(\text{r})$. Определить при каком давлении степень диссоциации при указанной температуре будет равна 50%.

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 °С и давлении 1,36 атм. величина константы равновесия равна 5,8.

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

66. При 494 °С и 990 гПа степень диссоциации оксида азота (IV) на оксид азота (II) и кислород составляет 56,5 %. Вычислить давление, при котором степень диссоциации равна 80 %.

67. Вычислить степень диссоциации N_2O_4 по реакции $\text{N}_2\text{O}_4(\text{r}) = 2\text{NO}_2(\text{r})$ при температуре 50 °С и давлении 34800 Па, если константа равновесия равна 0,4.

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

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

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

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

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

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

74. При 49,7 °С и 348 гПа N_2O_4 диссоциирует на 63 % по уравнению $\text{N}_2\text{O}_4(\text{r}) = 2\text{NO}_2(\text{r})$. Вычислить степень диссоциации при той же температуре и давлении 125 гПа.

75. При 830 °С и 1013 гПа степень диссоциации сероводорода $2\text{H}_2\text{S}(\text{r}) = 2\text{H}_2(\text{r}) + \text{S}_2(\text{r})$ равна 8,7 %. Определить константу равновесия K_p этой реакции.

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

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

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

79. Вычислить степень диссоциации молекулы хлора на атомы при температуре 1000 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 3,461. Определить, под каким давлением степень диссоциации SO_3 составит 20 %?

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

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

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

84. Вычислить степень превращения метана при по реакции $\text{CH}_{4(\text{r})} + \text{CO}_{2(\text{r})} = 2\text{CO}_{(\text{r})} + 2\text{H}_{2(\text{r})}$, при температуре 900 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 60 %; 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 $\text{N}_{2(\text{r})} + \text{O}_{2(\text{r})} = 2\text{NO}_{(\text{r})}$ при 2400 °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 SO_2 и 2 моль Cl_2 по реакции $\text{SO}_{2(\text{r})} + \text{Cl}_{2(\text{r})} = \text{SO}_2\text{Cl}_{2(\text{r})}$ при температуре 102 °С и давлении 1,5 атм., если константа равновесия равна 0,002.

93. Рассчитать равновесный состав газовой смеси после реакции $\text{C}_{(\text{r})} + \text{CO}_{2(\text{r})} = \text{CO}_{(\text{r})}$, 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 $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{r})} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{r})} = \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5_{(\text{r})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$, протекающей при температуре 110 °С и атмосферном давлении, если константа равновесия равна 4.

95. Для реакции $\text{CO}_{(\text{r})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{r})} = \text{H}_{2(\text{r})} + \text{CO}_{2(\text{r})}$, протекающей при температуре 660 °С константа равновесия равна 1. Рассчитать какие объемные доли CO и H_2O должна содержать исходная смесь газов, смеси, чтобы в состоянии равновесия объемная доля CO_2 составила 20% и объемная доля водорода составила 20 %.

96. Вычислить равновесный состав газовой смеси после разложения 1 моль иодоводорода по реакции $2\text{HI}_{(\text{r})} = \text{H}_{2(\text{r})} + \text{I}_{2(\text{r})}$, 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 660°C и давлении 1,2 атм., если константа равновесия равна 1,0, а исходная смесь угарного газа и паров воды содержала объемную долю 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°C и давлении 0,95 атм., если для реакции взято 4,9 моль HCl и 5,1 моль O_2 , а степень превращения HCl составила 76,0 %.
100. Газовую смесь, содержащую мольную долю CO 45 %, водорода 35 % и паров воды 20 % нагрели до температуры 1400°C 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°C , если в исходной смеси мольная доля 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 CO по реакции $\text{C}_{(т)} + \text{CO}_2_{(г)} = 2\text{CO}_{(г)}$ при температуре 800°C и давлении 1 атм., если константа равновесия равна 86.
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 CO и 4 моль H_2O .
106. Вычислить равновесный состав газовой смеси при димеризации 230 г двуокиси азота (NO_2) в четырехокись (N_2O_4) при температуре 400 К и давлении 2 атм.; константа равновесия 0,03.
107. Вычислить равновесный состав газовой смеси при диссоциации 0,3 кг четырехокиси азота (N_2O_4) на двуокись (NO_2) при температуре 400 К и давлении 2 атм.; константа равновесия 50.
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 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: $\text{CO}_{(г)} + \text{Fe}_2\text{O}_3_{(т)} = \text{FeO}_{(г)} + \text{CO}_2_{(г)}$ 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 SO_2Cl_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 трюоксида 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 SO_2Cl_2 при взаимодействии эквимольных количеств (по 2 моль) SO_2 и 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. ДВУХКОМПОНЕНТНЫЕ ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ ЖИДКОСТЬ-ГАЗ

6.5.1. КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

6.5.1.1. 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.

6.5.1.2. ТИПОВЫЕ ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ

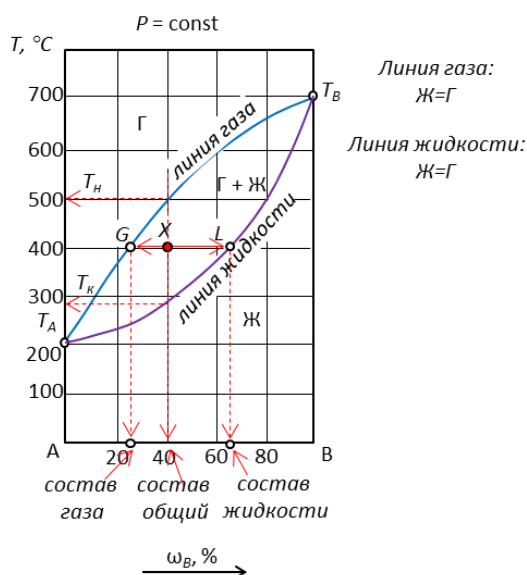


Рис. 1. Диаграмма с неограниченной растворимостью компонентов, без точек азеотропа

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			

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

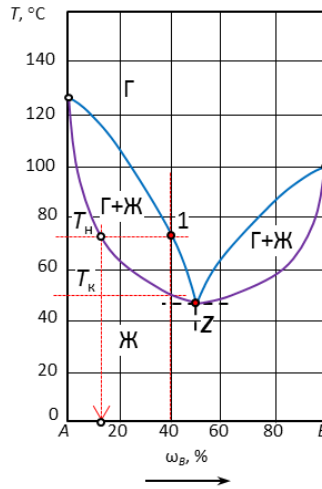


Рис. 2. Диаграмма с неограниченной растворимостью компонентов и нижним азеотропом

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 Γ	12 40	Ж=Γ	72	50	2-2+1=1

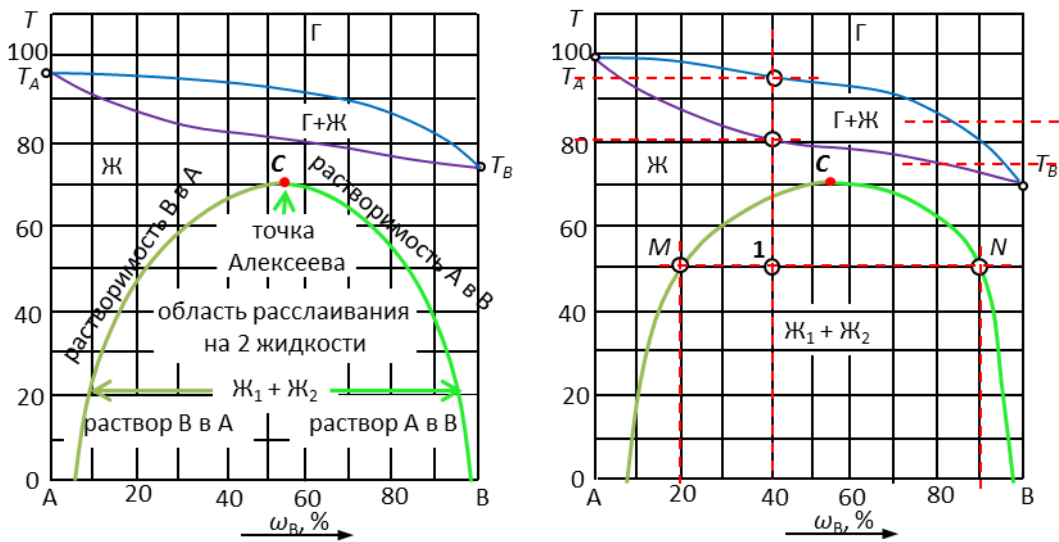


Рис. 3. Диаграмма с областями полной и частичной растворимости жидкостей

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 ₁ Ж ₂	20 90	75 25	95	80	2-2+1=1

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

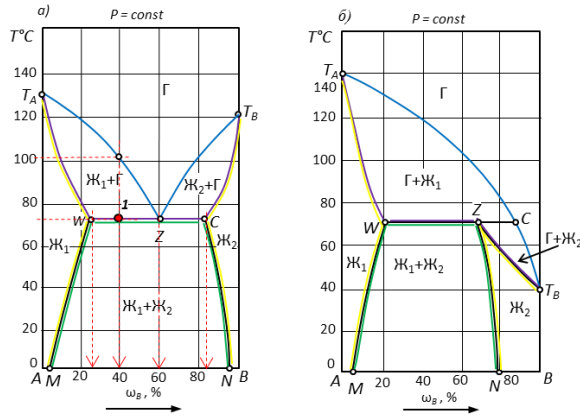


Рис. 4. Диаграмма с ограниченной растворимостью компонентов, полной растворимости нет.

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 $F=K-\Phi+1$
						T_H	T_K	
1	40	3	Ж ₁	25	Ж ₁ =Ж ₂ =Г	101	72	2-3+1=0
			Г	60				
			Ж ₂	82				

6.5.1.3. 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 Алексеева): указать температуру, состав, уравнение равновесия.
7. Рассмотреть свойства систем, заданных соответствующими фигуративными точками и заполнить таблицу

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

6.5.2. ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Пример 6. Обозначить поля диаграммы (рис. 5), дать характеристику компонентов системы. Описать путь конденсации системы, содержащей 45 % компонента В (точка М), заполнить таблицу.

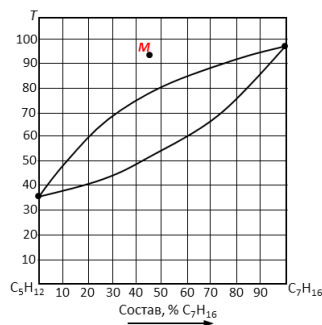


Рис. 5. Диаграмма состояния двухкомпонентной неконденсированной системы пентан – гептан.

- 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. б), на которой отмечены фигуративные точки M , M' , M'' , соответствующие началу процесса (M'), образованию двухфазной системы (M'') и окончанию конденсации (M''').

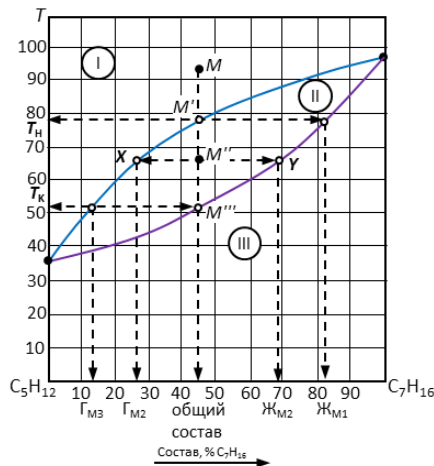


Рис. 6. Решение примера 1.

5. Таблица

Точка	Исходный состав в системе, % В	Кол-во фаз в точке	Наим. фаз	Состав в каждой фазе, % 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 полями I и II) – точка M' . От точки M' провести горизонталь на ось температур. Температура начала конденсации равна 78°C. Она остается одинаковой для всех рассматриваемых точек.

7. Определить число степеней свободы в точке M :

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

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

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

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

11. Определить число степеней свободы в точке M' :

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

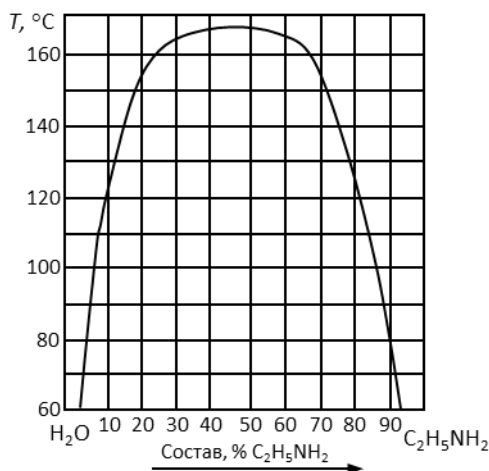


Рис. 7. Диаграмма состояния вода – этаноламин.

- Решение.** 1. Пронумеровать поля диаграммы (обычно – римскими цифрами).
 2. Дать наименование полей диаграммы: поле I – жидкость (пар); поле II – область расслоения двух жидкостей.
 3. Дать характеристику диаграммы: двухкомпонентная неконденсированная система с ограниченной растворимостью компонентов в жидкой фазе.
 4. Отметить исследуемый состав системы, соответствующий содержанию анилина $C_2H_5NH_2$ 25 % и отметить фигуративные точки N , N' , N'' , соответствующие заданному температурному интервалу.

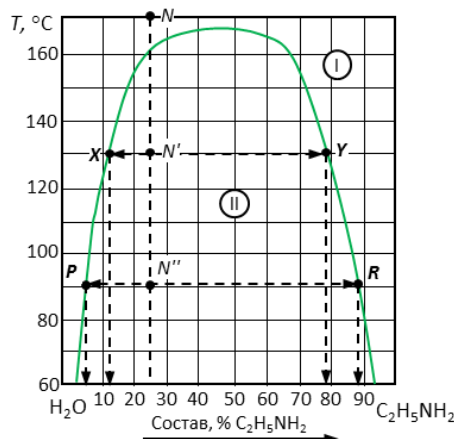


Рис. 8. Решение примера 2.

5. Определить фазовый состав в каждой точке. Точка N принадлежит к полю I, следовательно, количество фаз – 1 шт. – жидкость, содержащая 25 % анилина. Точки N' и N'' принадлежат полю II, где происходит расслаивание системы на две жидкости разного состава, следовательно, количество фаз – 2 шт. Состав жидкостей зависит от температуры.
 6. Определить состав расслаивающихся жидкостей в точках N' и N'' , как показано на рис. 8 и зафиксировано в табл. 2. При этом следует учитывать, что жидкость 1 представляет насыщенный раствор анилина в воде, а жидкость 2 – раствор воды в анилине. Соответственно точки X и P отображают состав $Ж_1$, а точки Y и R – состав жидкости 2.
 7. Пользуясь правилом рычага, определить относительное количество каждой фазы.

Для точки N' :

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

Для точки N'' :

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

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

6.5.3. ЗАДАЧИ ДЛЯ РЕШЕНИЯ

Обозначить поля диаграммы, дать характеристику компонентов системы, заполнить таблицу и т.д. см. пример 6 или пример 7.

121. Описать путь испарения системы с массовой долей CCl_4 20 %, рис. 9.
122. Описать путь испарения системы с массовой долей CCl_4 40 %, рис. 9.
123. Описать путь испарения системы с массовой долей CCl_4 50 %, рис. 9.
124. Описать путь испарения системы с массовой долей CCl_4 60 %, рис. 9.
125. Описать путь испарения системы с массовой долей CCl_4 80 %, рис. 9

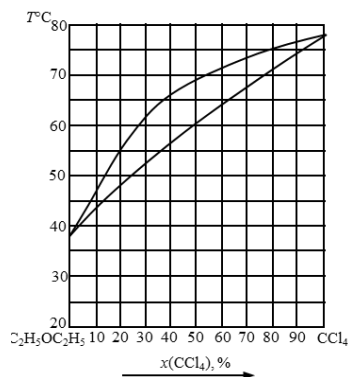


Рис. 9. Система диэтиловый эфир-четырёххлористый углерод.

126. Определить изменение состава и количества фаз в системе, содержащей 15 % воды (рис. 10) при охлаждении от 170 до 60°C с интервалом 40°C.
127. Определить изменение состава и количества фаз в системе, содержащей 25 % воды (рис. 10) при охлаждении от 170 до 60°C с интервалом 40°C.
128. Определить изменение состава и количества фаз в системе, содержащей 35 % воды (рис. 10) при охлаждении от 170 до 60°C с интервалом 40°C.
129. Определить изменение состава и количества фаз в системе, содержащей 45 % воды (рис. 10) при охлаждении от 170 до 60°C с интервалом 40°C.
130. Определить изменение состава и количества фаз в системе, содержащей 55 % воды (рис. 10) при охлаждении от 170 до 60°C с интервалом 40°C.

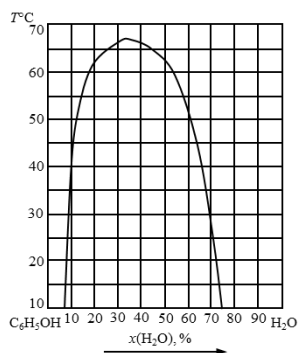


Рис. 10. Система фенол-вода.

131. Описать процессы, происходящие при конденсации системы, содержащей 20 % спирта (рис. 11). Можно ли из раствора заданного исходного состава выделить чистый спирт путем перегонки?
132. Описать процессы, происходящие при конденсации системы, содержащей 40 % спирта (рис. 11). Можно ли из раствора заданного исходного состава выделить чистый спирт путем перегонки?
133. Описать процессы, происходящие при конденсации системы, содержащей 50 % спирта (рис. 11). Можно ли из раствора заданного исходного состава выделить чистый спирт путем перегонки?
134. Описать процессы, происходящие при конденсации системы, содержащей 70 % спирта (рис. 11). Можно ли из раствора заданного исходного состава выделить чистый спирт путем перегонки?

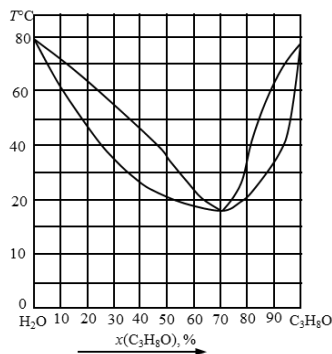


Рис. 11. Система вода – пропанол.

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

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

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

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

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

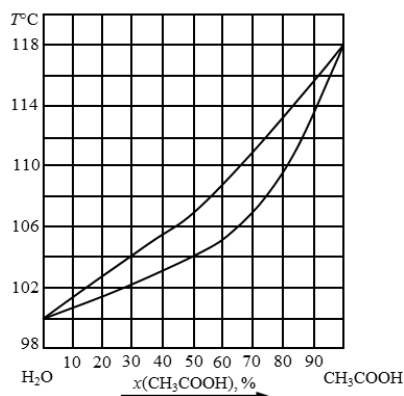


Рис. 12. Диаграмма состояния системы вода – уксусная кислота.

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

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

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

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

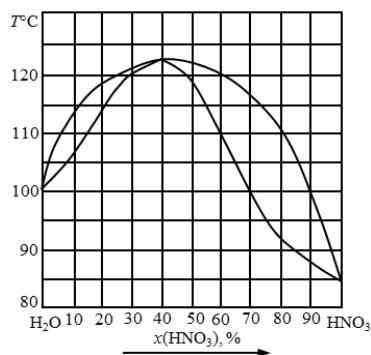


Рис. 13. Диаграмма состояния системы вода – азотная кислота.

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

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

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

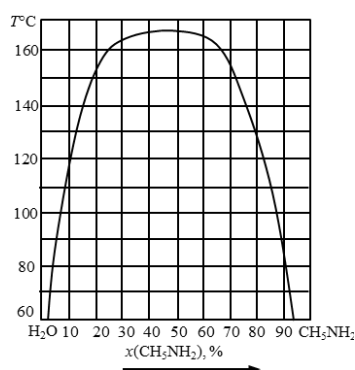


Рис. 14. Диаграмма состояния системы вода – анилин.

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

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

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

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

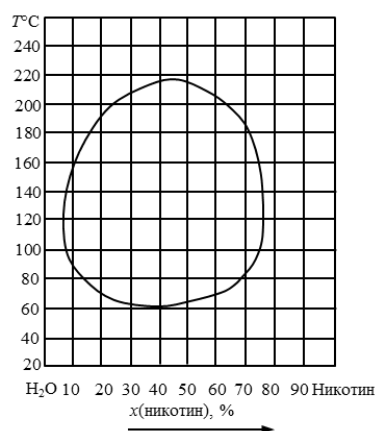


Рис. 15 Диаграмма состояния никотин-вода.

6.6. ДВУХКОМПОНЕНТНЫЕ ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ ЖИДКОСТЬ-ТВЕРДОЕ

6.6.1. КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

6.6.1.1. ОБЩАЯ ИНФОРМАЦИЯ

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

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

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

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

6.6.1.2. ПОРЯДОК РАССМОТРЕНИЯ ДИАГРАММЫ

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

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

6.6.1.3. 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, % 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.).

6.6.1.4. ТИПОВЫЕ ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ

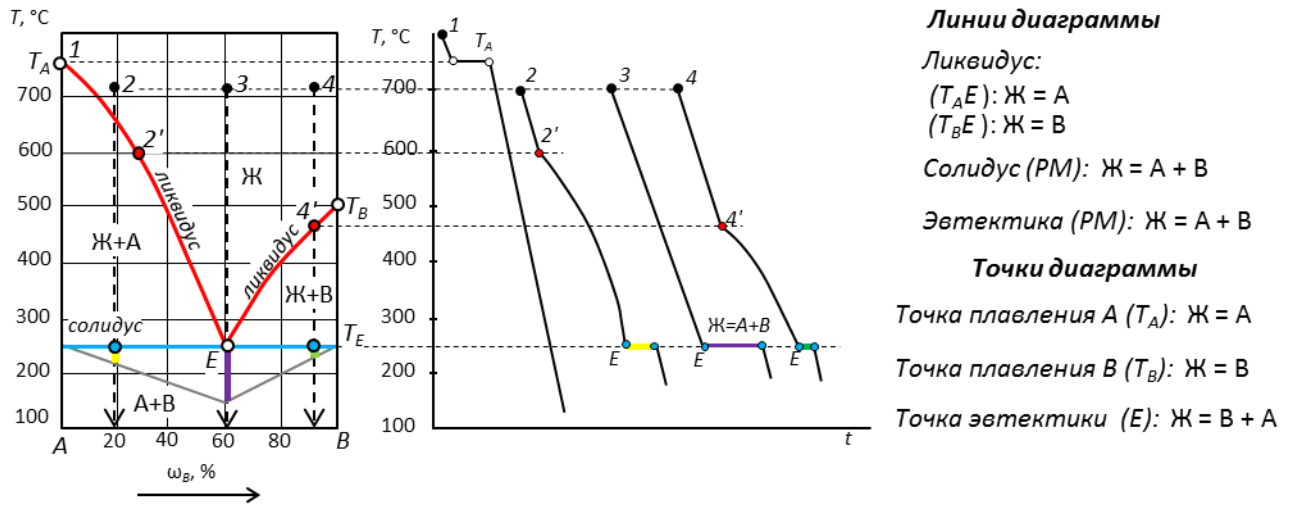


Рис. 16. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы с одной точкой эвтектики.

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

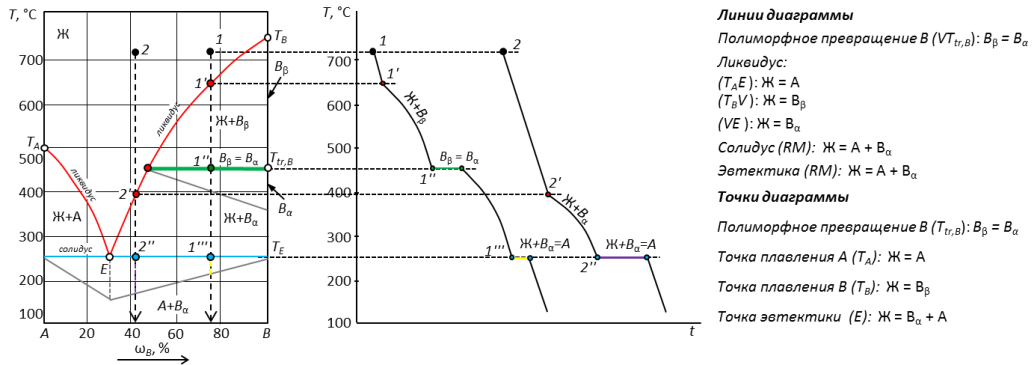


Рис. 17. Диаграмма с полиморфным превращением компонента B

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

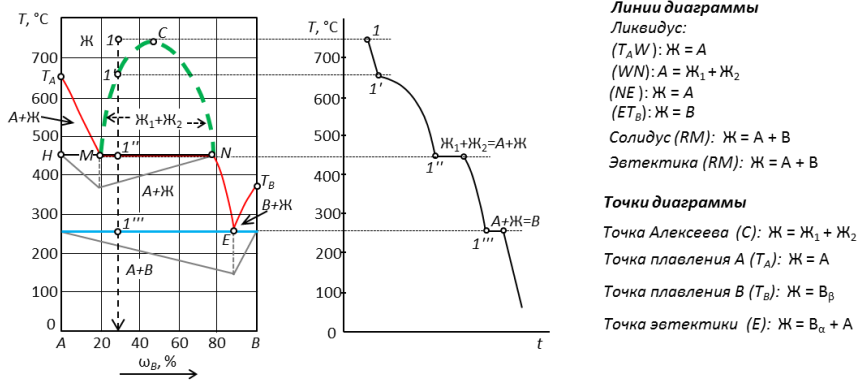


Рис. 18. Диаграмма с ограниченной растворимостью жидкостей

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

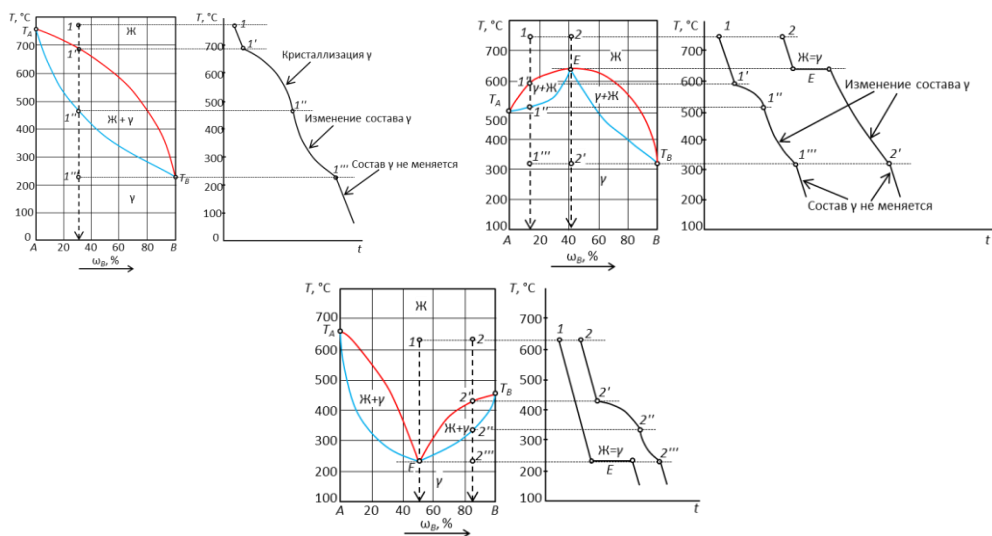
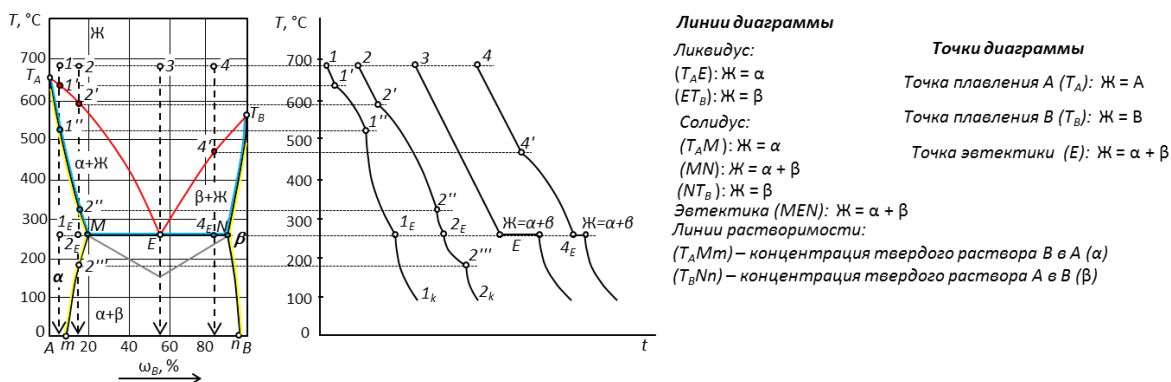


Рис. 19. Диаграммы состояния с твердыми растворами замещения.

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



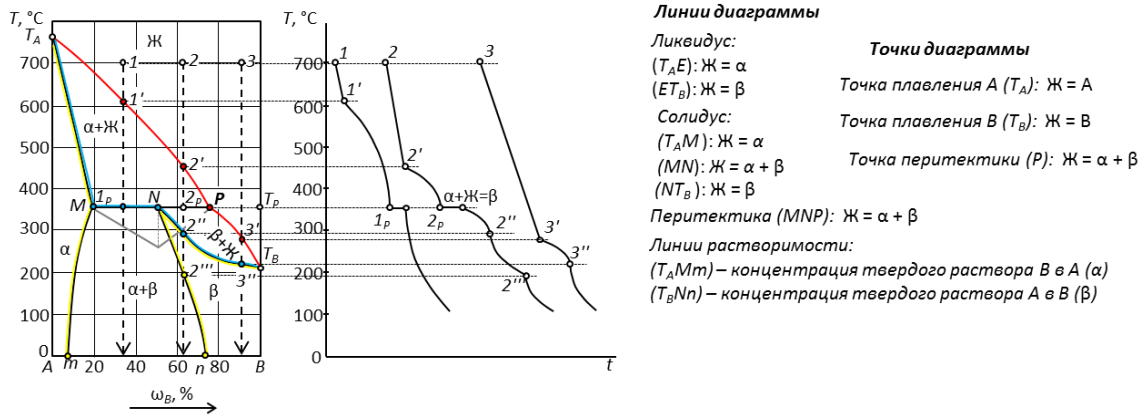


Рис. 20. Диаграммы с твердыми растворами внедрения.

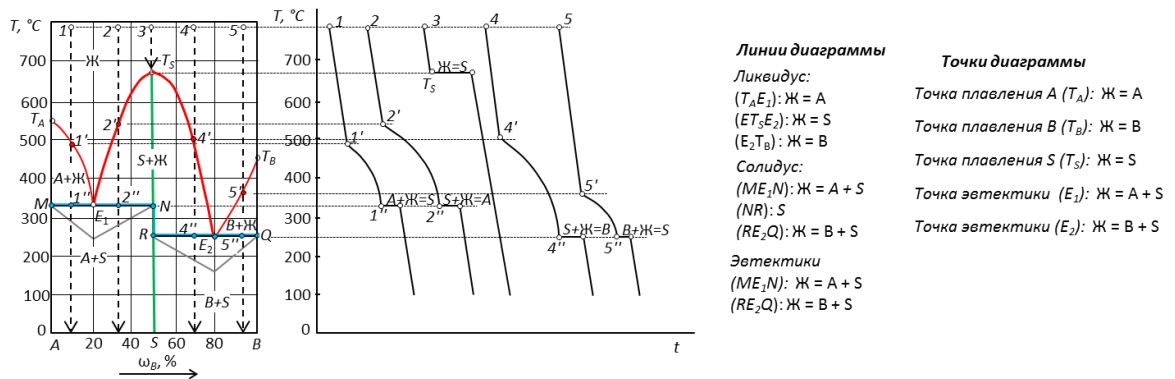


Рис. 21. Диаграмма с химическим соединением постоянного состава, которое плавится без разложения (конгруэнтно).

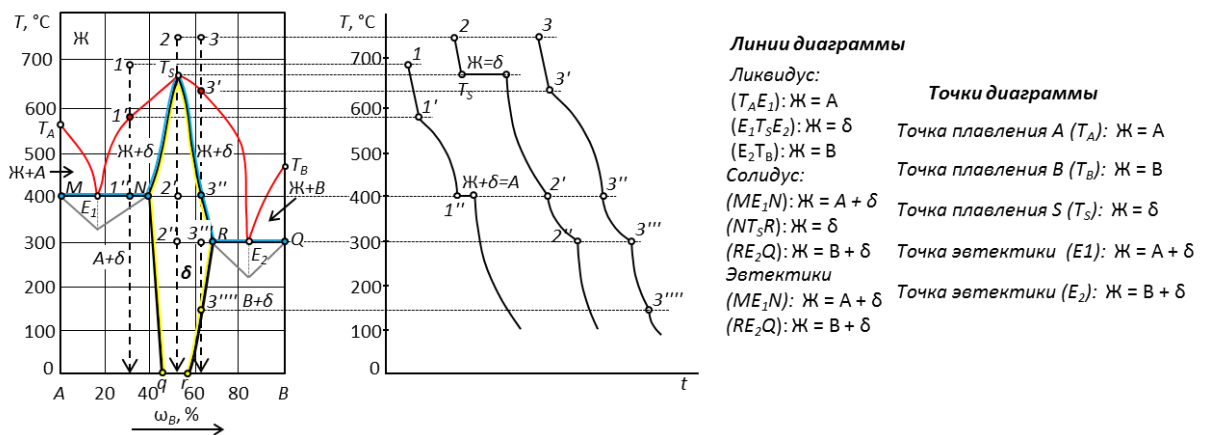


Рис. 22. Диаграмма с дальтонидами, который плавится без разложения. Обозначается на диаграммах как область состава δ

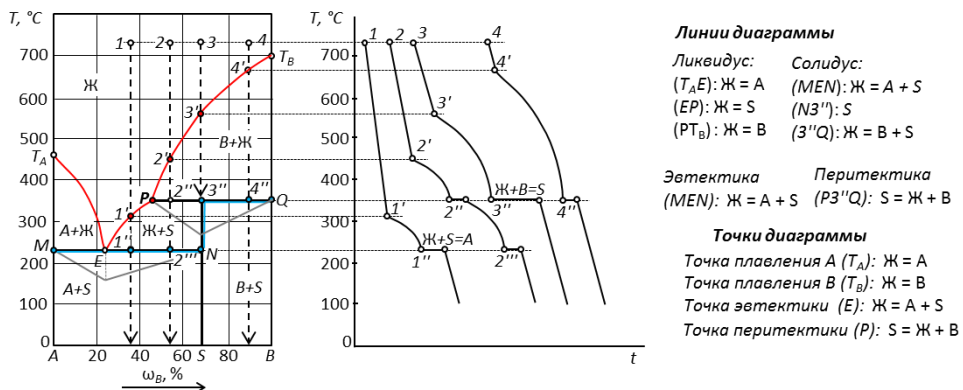


Рис. 23. Химическое соединение постоянного состава, которое плавится с разложением.

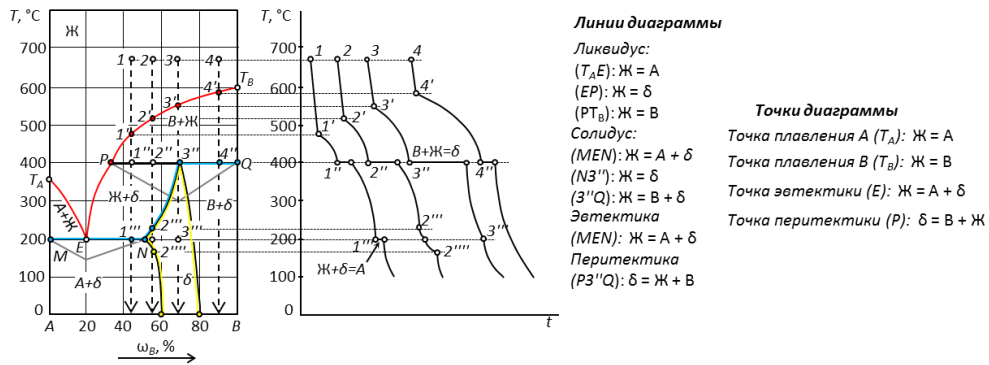


Рис. 24. Химическое соединение переменного состава, которое плавится с разложением. Обозначается на диаграммах как область состава δ, ограниченная линией перитектики.

6.6.2. ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

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

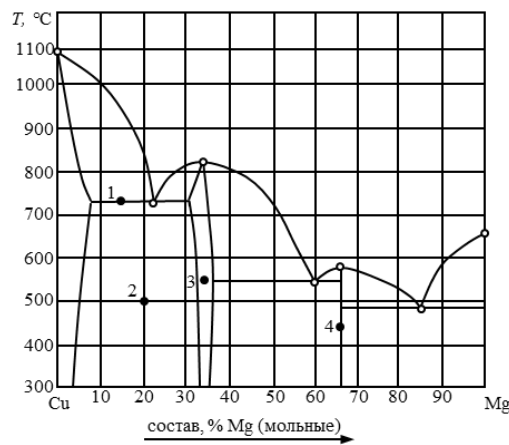


Рис. 16. Диаграмма состояния медь-магний.

Решение. 1. Дать общую характеристику диаграммы состояния.

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

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

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

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

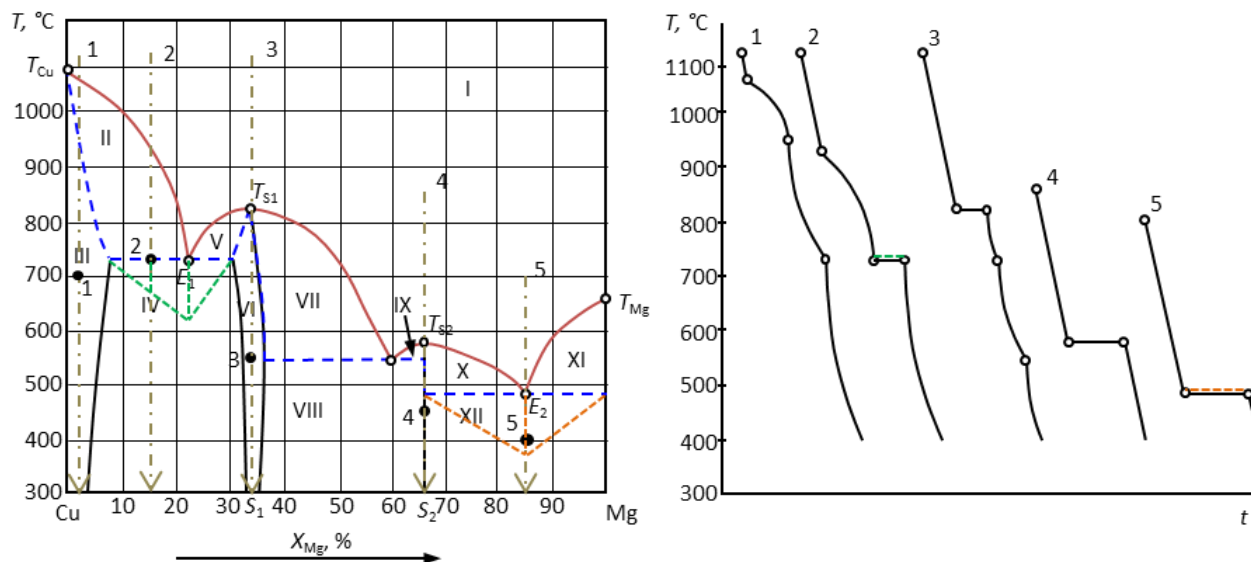


Рис. 17. Решение примера 1.

2. Пронумеровать поля диаграммы и дать их наименование.

I – расплав (Ж); II – Ж + α; III – твердый раствор внедрения магния в меди (α); IV – α + δ; V – δ + Ж; VI – δ; VII – δ + Ж; VIII – δ + S₂; IX – Ж + S₂; X – Ж + S₂; XI – Ж + Mg; XII – Mg + S₂.

3.

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

Расчет точки 5

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

Пример 12. 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: CaAl₂, 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 CaAl₃, которое разлагается при температуре 700°C на CaAl₂ и жидкость, содержащую 14 % Ca. При температуре 616 °C жидкая фаза, содержащая 7,6 % Ca, находится в равновесии с кристаллами CaAl₃ и твердой фазой, содержащей примерно 0,7 % Ca. При 450 °C кристаллический кальций испытывает полиморфное превращение. Построить диаграмму состояния системы алюминий - кальций, обозначить поля, показать на изотермах треугольники Таммана. Определить состав и количество находящихся в равновесии фаз при 600 °C, если проба сплава была приготовлена путем смешения равных по массе навесок алюминия и кальция.

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.

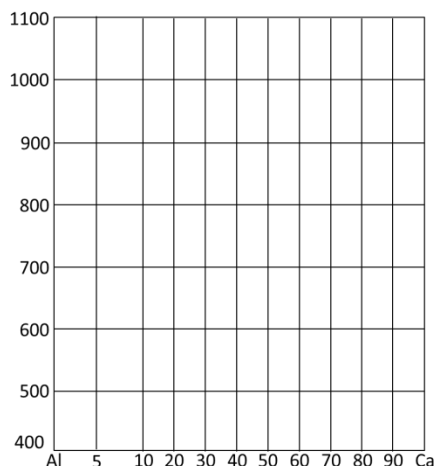


Рис. 18 а. Первый этап построения двухкомпонентной диаграммы состояния по ее описанию.

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

для E_1 дано описание: «*при температуре 616 °С жидкая фаза, содержащая 7,6 % Ca, находится в равновесии с кристаллами 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: « *CaAl_3 ... разлагается при температуре 700°С на 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 CaAl_3 находится в равновесии с кальцием и жидкой фазой, содержащей 73 % по массе Ca, и CaAl_3* », следовательно, к ликвидусу относится точка с координатами 549°С и 73 % Ca.

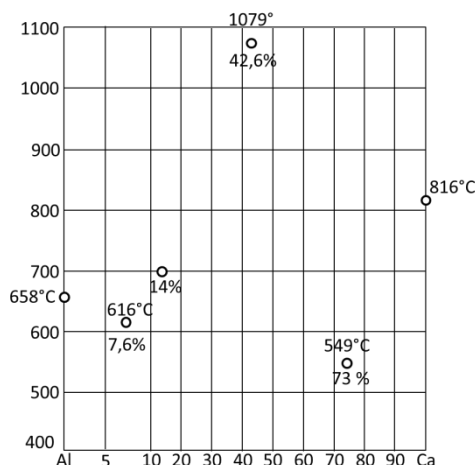


Рис. 18 б. Расположение точек ликвидуса при построении диаграммы состояния.

4. Соединить точки ликвидуса плавными выпуклыми линиями:

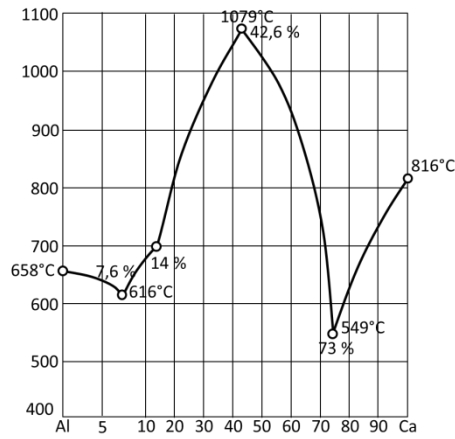


Рис. 18 в. Прорисовка ликвидуса.

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 °С жидкая фаза, содержащая 7,6 % Ca, находится в равновесии с кристаллами CaAl_3 и твердой фазой, содержащей 0,7 % Ca*»

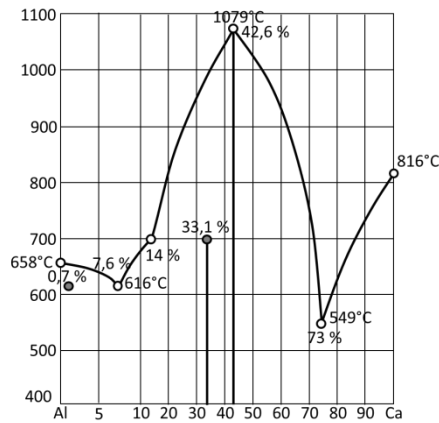


Рис. 18 г. Обозначены линии химических соединений и точки солидуса.

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

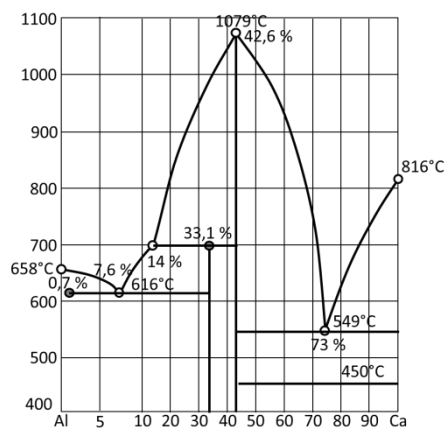


Рис. 18 д. Размещение линий изотерм.

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

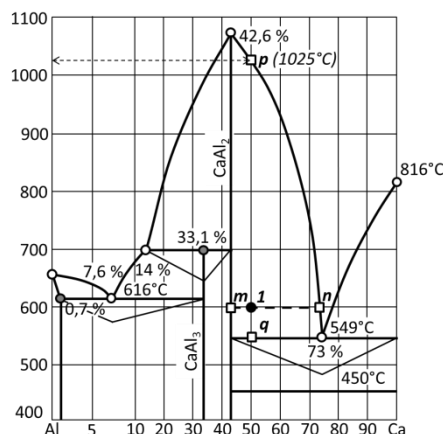


Рис. 18 е. Окончательное оформление двухкомпонентной диаграммы состояния.

Вершины треугольников Таммана, построенные на изотермах диаграммы, соответствуют определяющим фазам, от количества которых зависит продолжительность температурных остановок на кривых охлаждения.

Проба сплава, содержащего 50 % по массе кальция и алюминия при температуре 600°C представлена двумя находящимися в равновесии фазами: жидкой и кристаллами соединения CaAl_2 . Состав этих фаз следует определить по ноды (линия $m-n$), проведенной через точку 1, используя одну степень свободы, которую имеет система в этой точке. Состав жидкой фазы соответствует точке n ликвидуса, содержащей 73 % Ca. Твердая фаза (точка m , расположенная на линии состава химического соединения CaAl_2) содержит 43 % Ca.

Относительное количество этих фаз вычисляется по правилу рычага, т.е. по длине отрезков ноды, противолежащих фигуративным точкам фаз. Длина ноды пропорциональна общей массе фаз: $|mn|=73-43=30$. За относительное количество жидкой фазы отвечает отрезок $|m1|$, длина которого $|m1|=50-43=7$; за относительное количество твердой фазы отвечает отрезок $|1n|$, длина которого $|1n|=73-50=23$.

Следовательно, относительное количество жидкости

$$\omega_{\text{ж}} = \frac{|m1|}{|mn|} \cdot 100\% = \frac{7}{30} \cdot 100\% = 23,3\% \text{ от общей массы системы,}$$

а относительное количество твердой фазы (соединения CaAl_2)

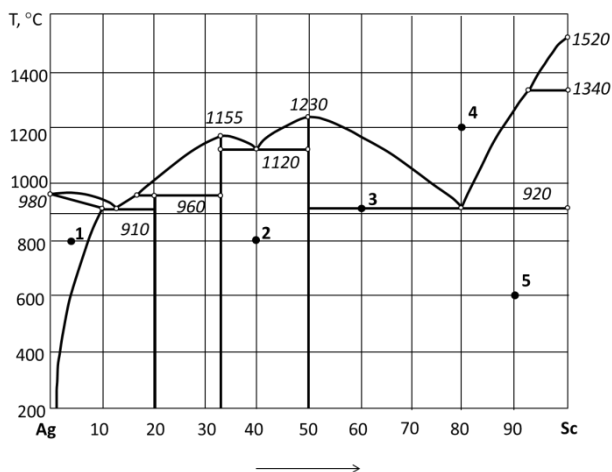
$$\omega_{\text{ж}} = \frac{|1n|}{|mn|} \cdot 100\% = \frac{23}{30} \cdot 100\% = 76,7\% .$$

Кристаллизация жидкой пробы, содержащей 50 % кальция, начинается на ликвидусе (точка p) при температуре 1025 °C и заканчивается на солидусе (точка q) при 545 °C. В пределах этих температур из расплава длительное время (равновесно) кристаллизуется только одна твердая фаза - химическое соединение CaAl_2 .

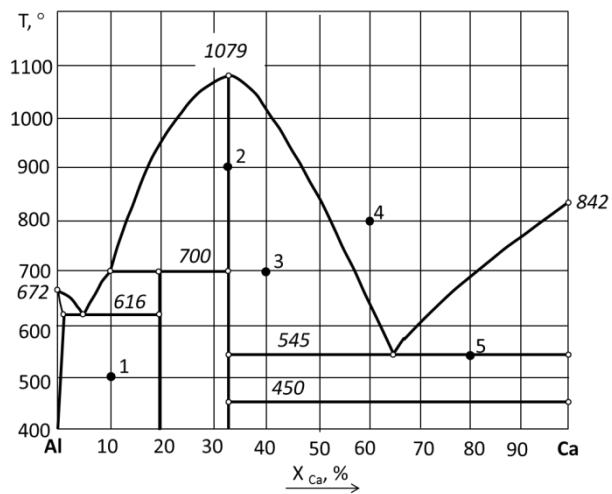
6.6.3. ЗАДАЧИ ДЛЯ РЕШЕНИЯ

6.6.3.1. РАСШИФРОВАТЬ ДИАГРАММУ СОСТОЯНИЯ

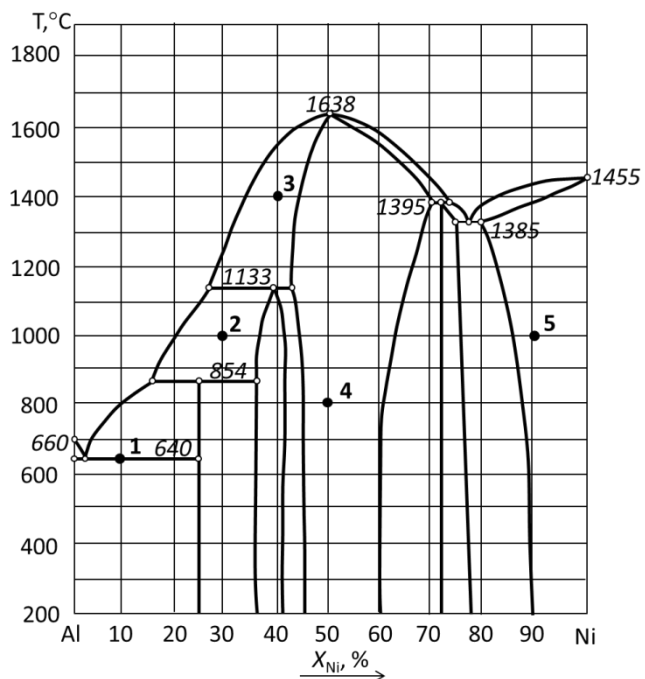
151.



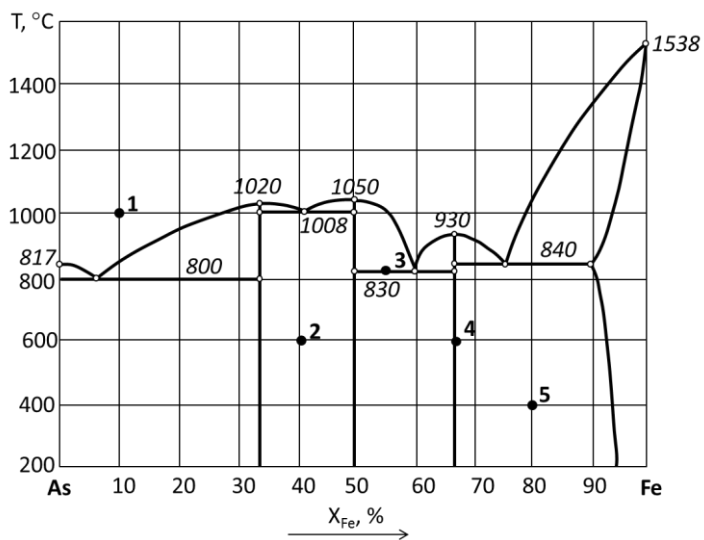
152.



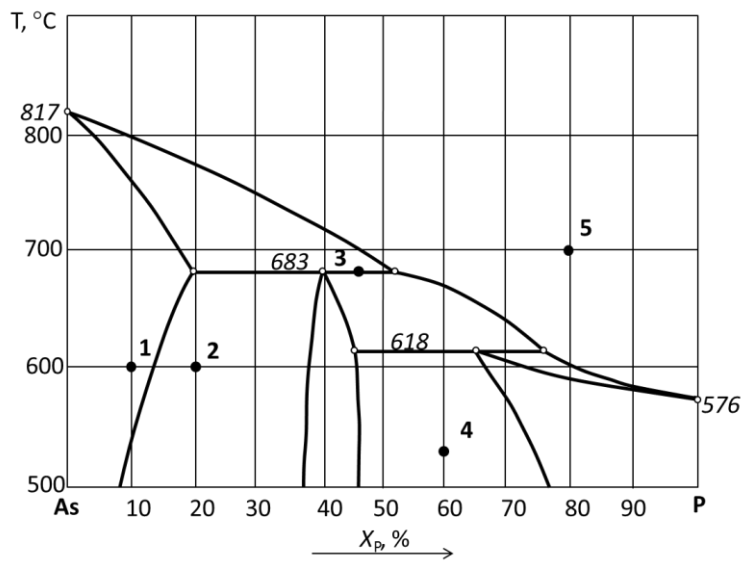
153.



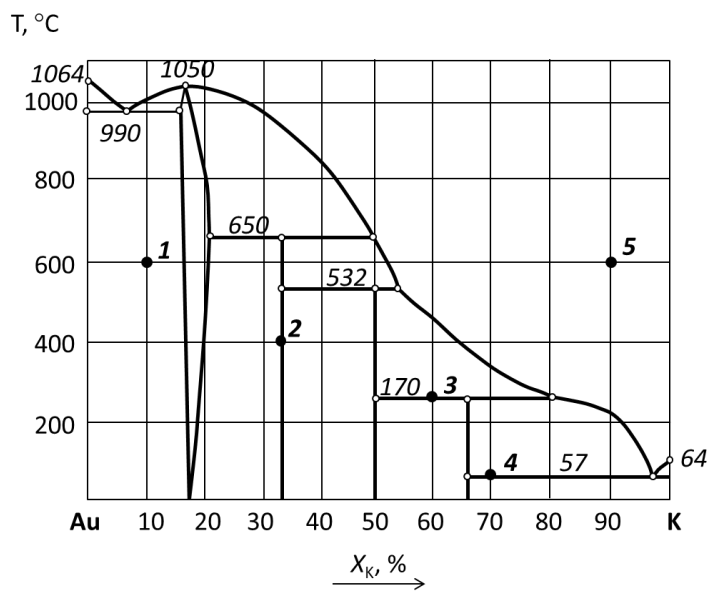
154.



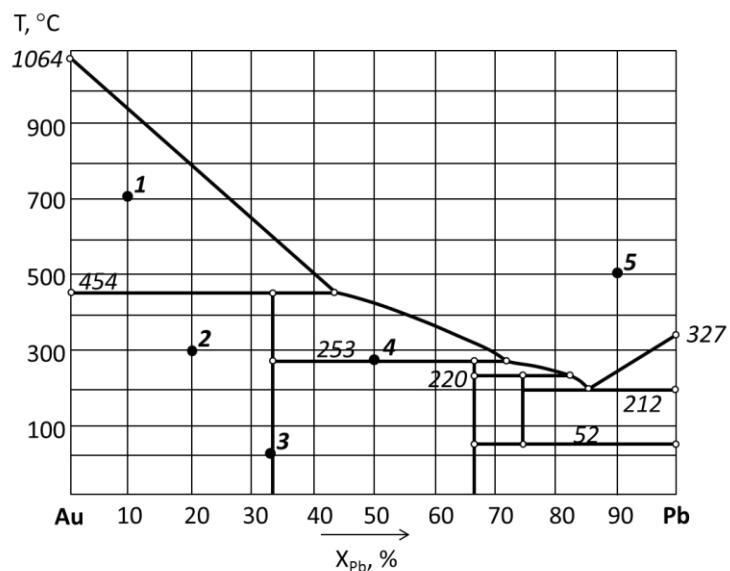
155.



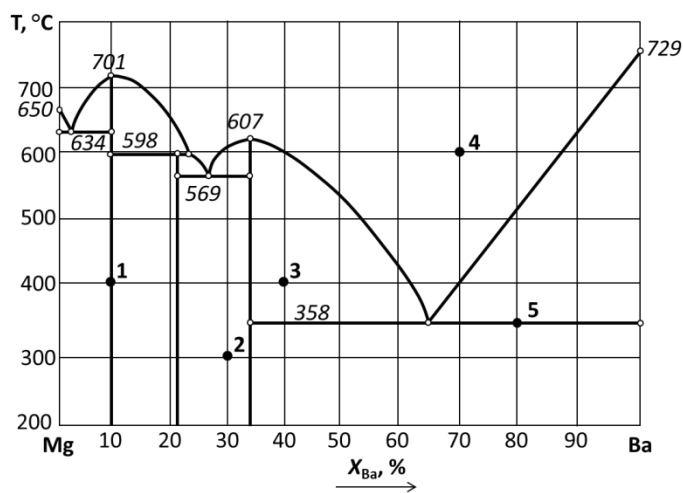
156.



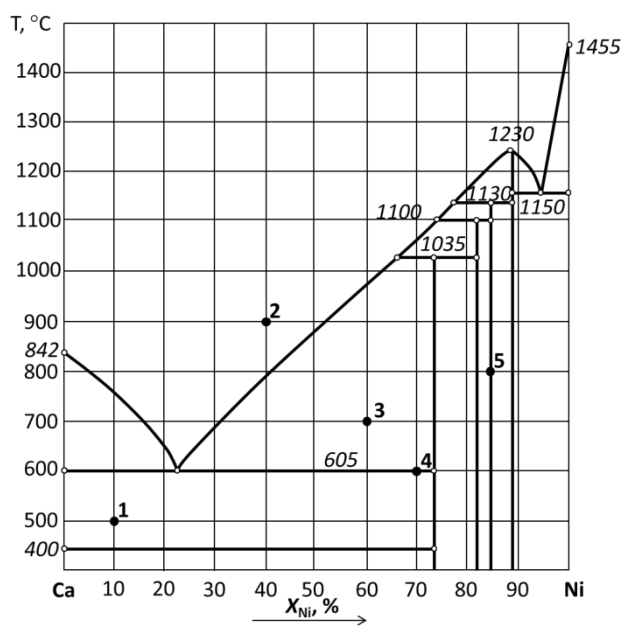
157.



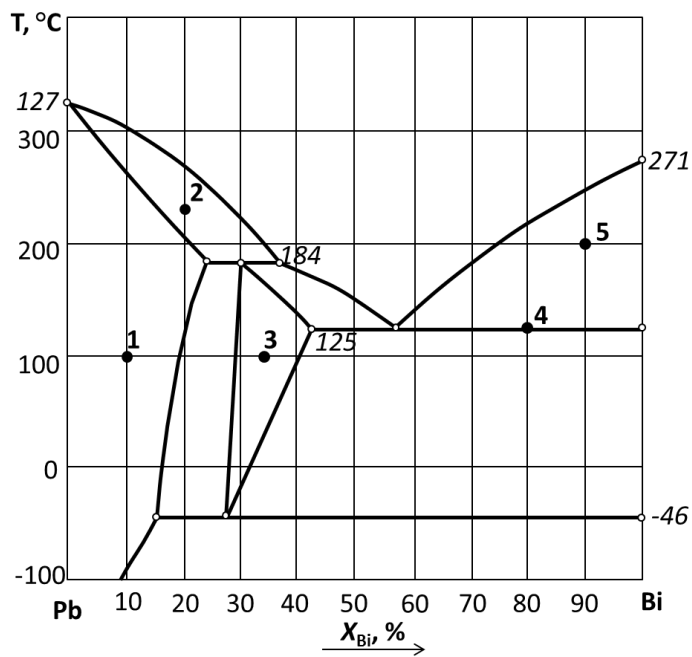
158.



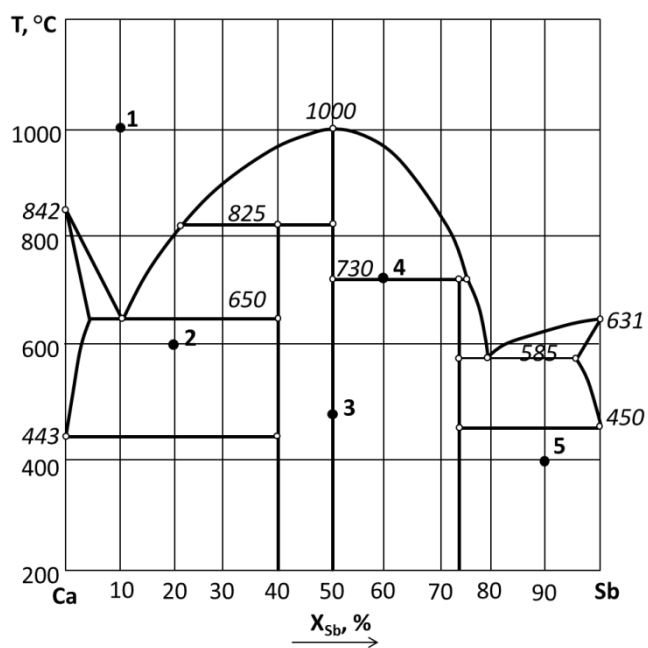
159.



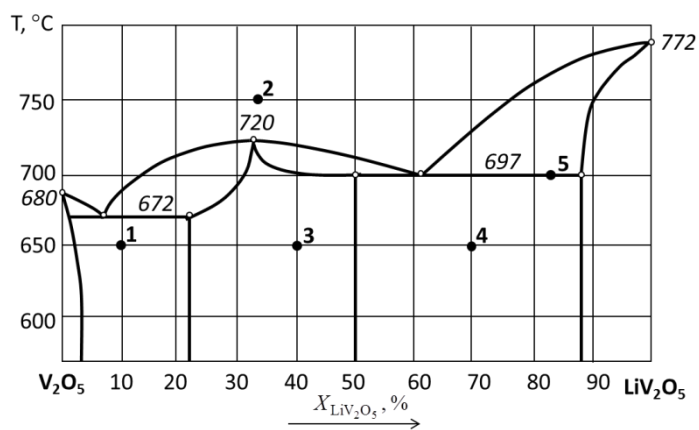
160.



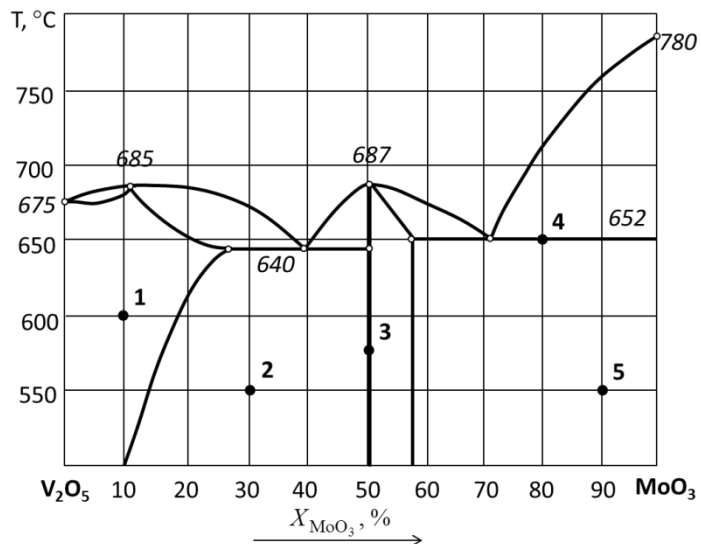
161.



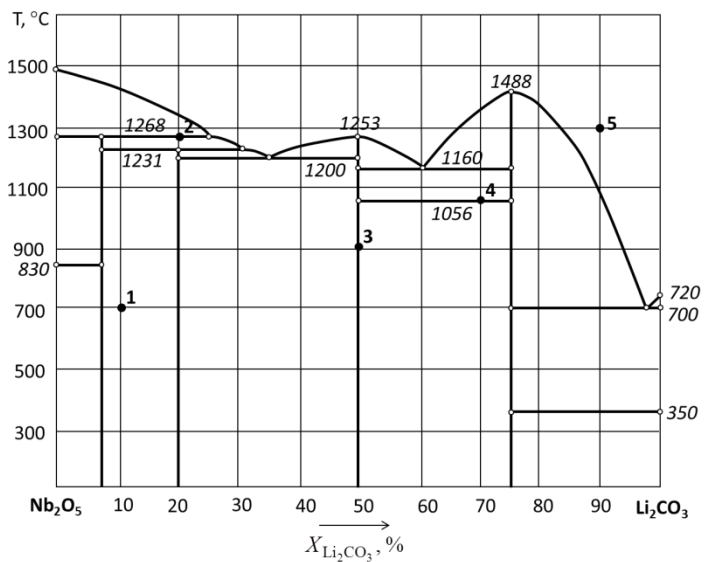
162.



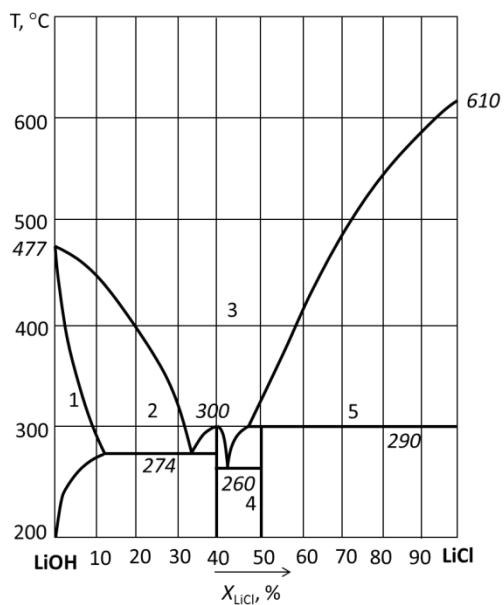
163.



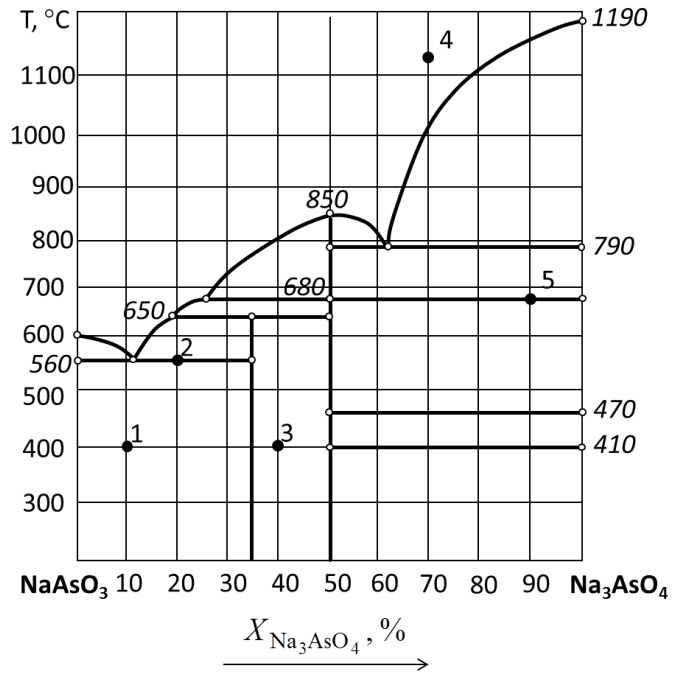
164.



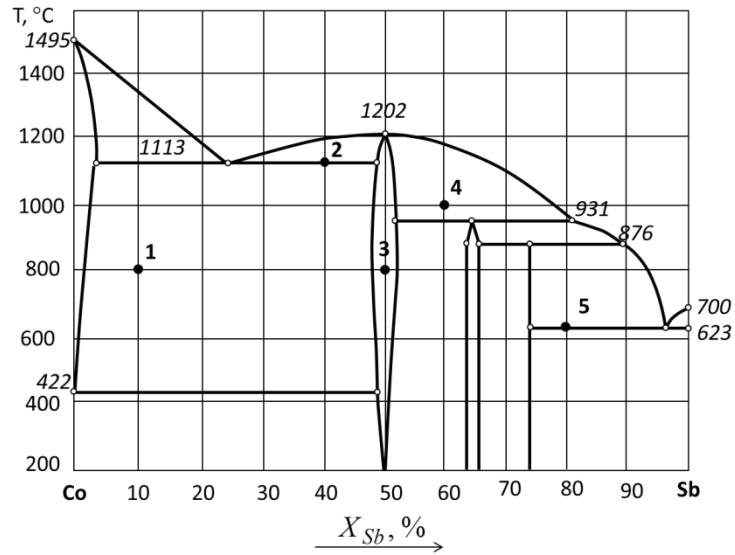
165.



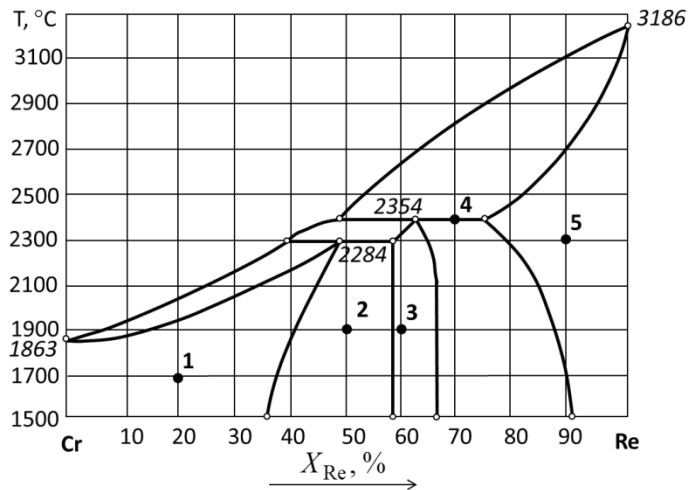
166.



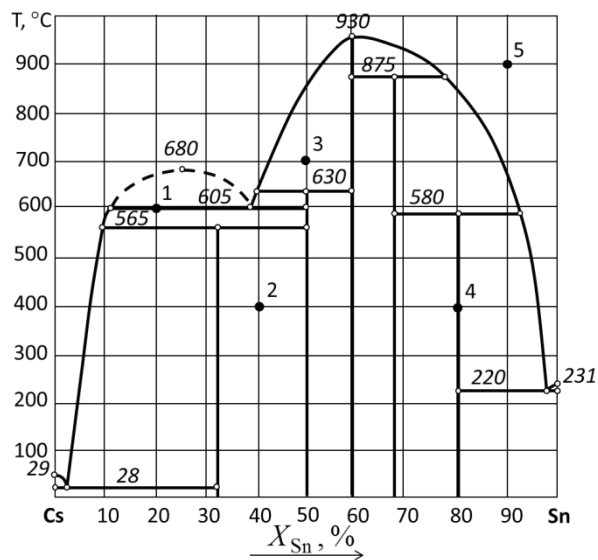
167.



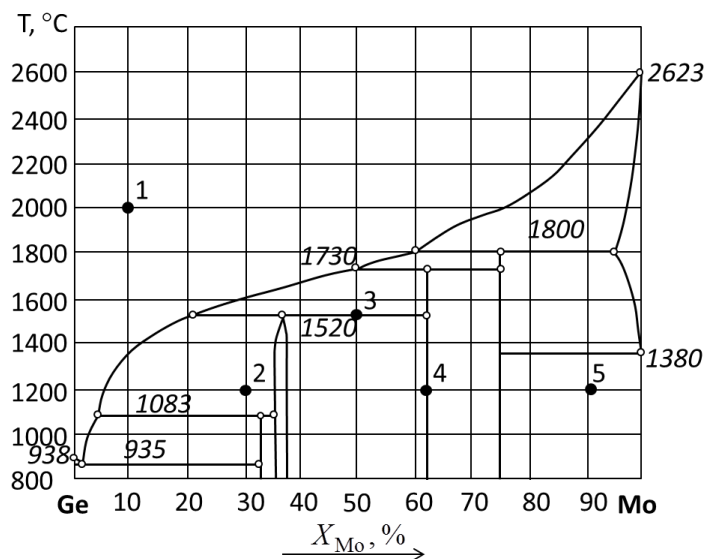
168.



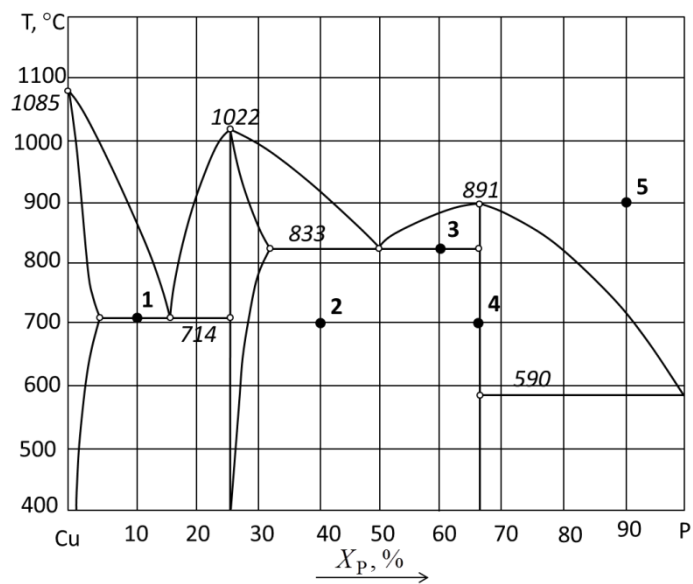
169.



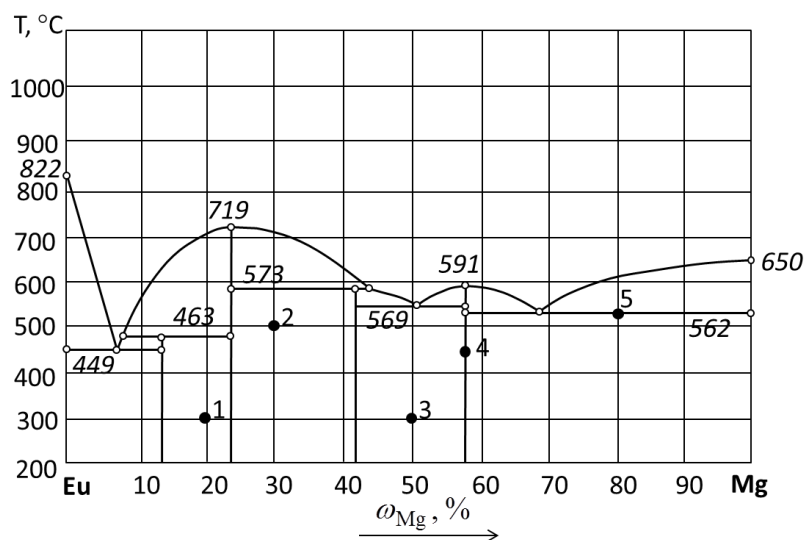
170.



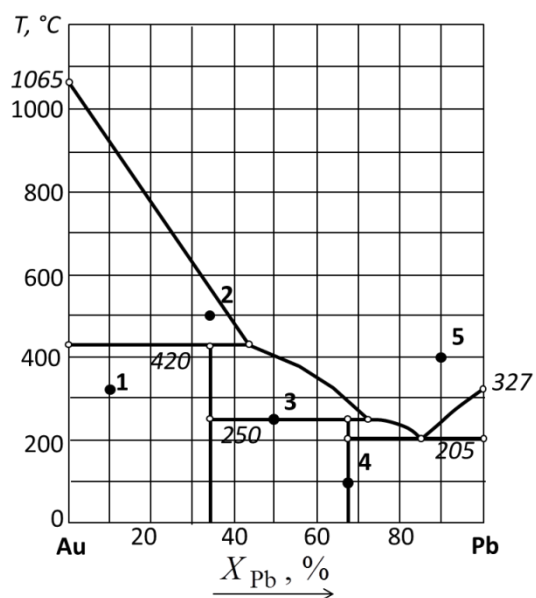
171.



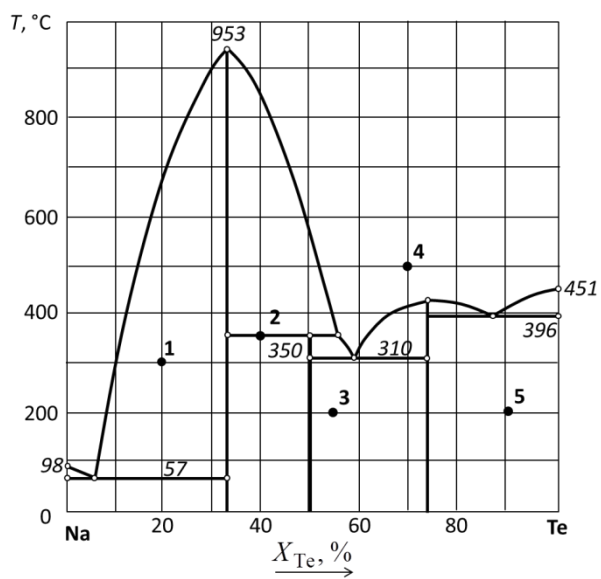
172.



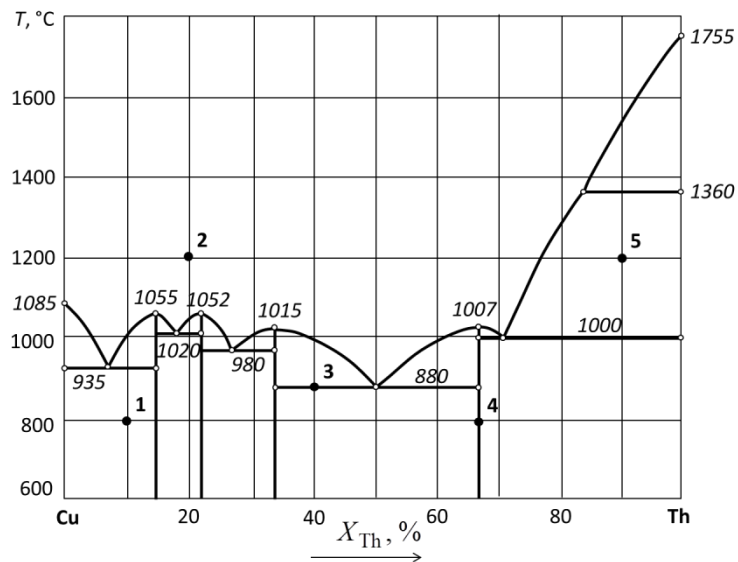
173.



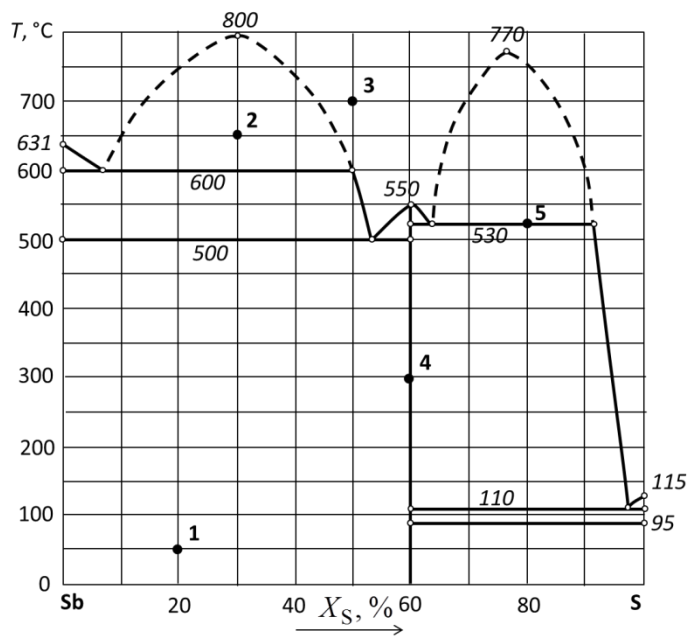
174.



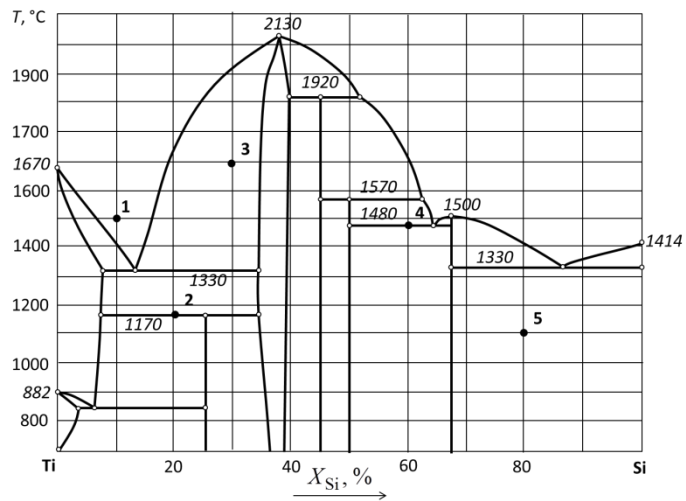
175.



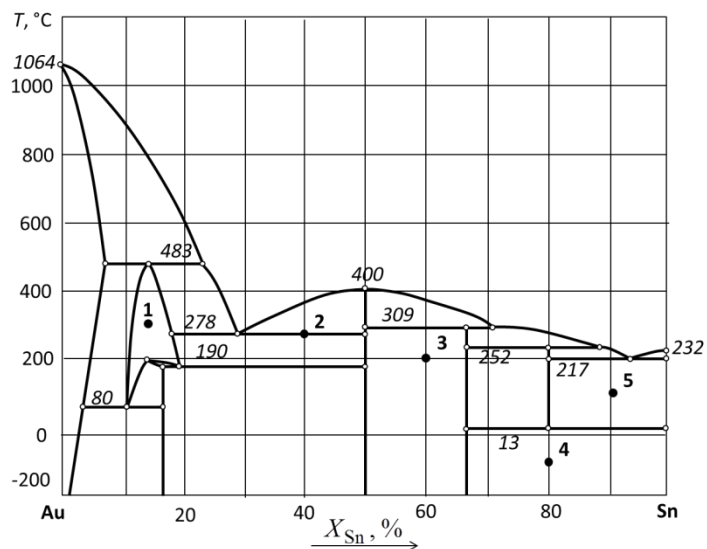
176.



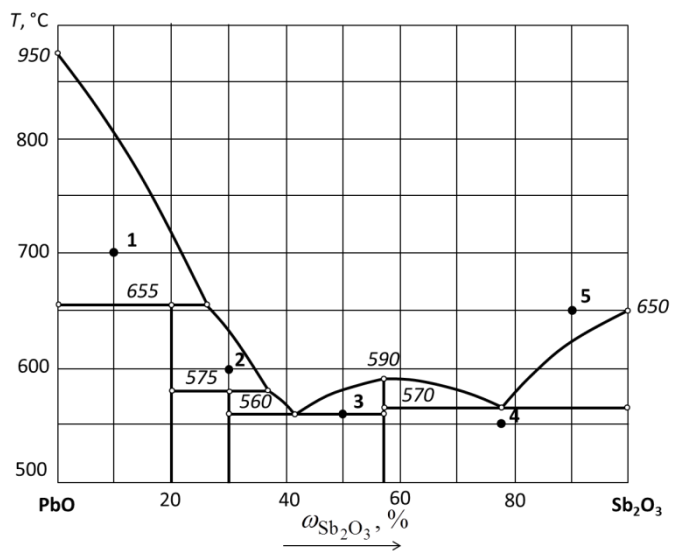
177.



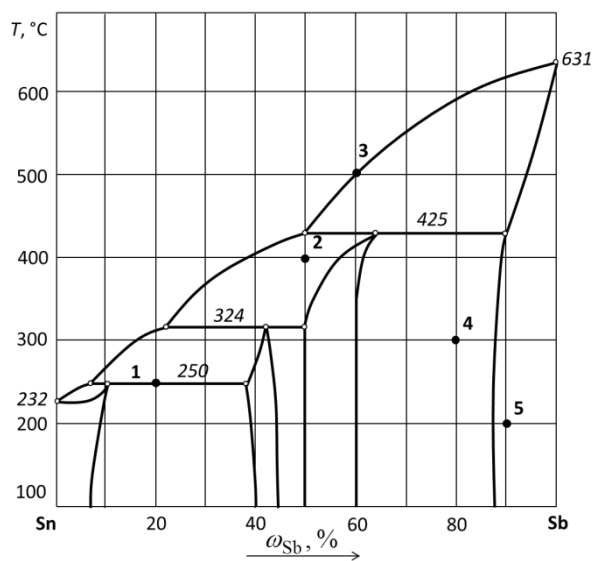
178.



179.



180.



6.6.3.2. ПОСТРОИТЬ ДИАГРАММУ СОСТОЯНИЯ ПО ЕЕ ОПИСАНИЮ

181. CaO (2570°C) и Al₂O₃ (2050°C) неограниченно растворимы в жидком состоянии и образуют четыре химических соединения. 3CaO·Al₂O₃ разлагается при температуре 1535°C на CaO и жидкость, содержащую 40 % Al₂O₃. Остальные химические соединения плавятся без разложения: 2CaO·Al₂O₃ при 1455 °C, CaO·Al₂O₃ при 1600°C и CaO·2Al₂O₃ при 1720°C. Эвтектики образуются при температурах 1395°C (45 % Al₂O₃), 1400°C (52 % Al₂O₃), 1590°C (68 % Al₂O₃) и 1700°C (81 % Al₂O₃).

182. Li₂MoO₄ (700°C) и K₂MoO₄ (910°C) образуют химическое соединение Li₂K₂Mo₂O₈ (571°C), плавящееся без разложения и при 412°C претерпевающее полиморфное превращение. K₂MoO₄ имеет два полиморфных превращения: при 480 и 458°C. Составы эвтектик 43 % K₂MoO₄ (465°C) и 75 % K₂MoO₄ (500°C).

183. NH₄NO₃ (165°C) и AgNO₃ (210°C) образуют соединение NH₄Ag(NO₃)₂, плавящееся с разложением при 110°C, причем равновесная жидкость содержит 60 % AgNO₃. 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 % AgNO₃ при температуре 100°C.

184. Al₂O₃ (2053°C) и SiO₂ (1710°C) образуют соединение 3Al₂O₃·2SiO₂, которое при 1820°C разлагается на Al₂O₃ и жидкую фазу, содержащую 40 % Al₂O₃. Эвтектика содержит 93 % SiO₂ при 1545°C. При 1480°C SiO₂ претерпевает полиморфное превращение.

185. MgO (2800°C) и SiO₂ (1710°C) образуют два химических соединения: Mg₂SiO₄ (1860°C), дающее с MgO эвтектику при 1760°C (62 % MgO); MgSiO₃, распадающееся при 1560°C на Mg₂SiO₄ и жидкость, содержащую 38 % MgO. Вторая эвтектика образуется при 1550°C (35 % MgO). При 1700°C SiO₂ находится в равновесии с двумя жидкими фазами, содержащими 2 и 29 % MgO. При 1480 °C SiO₂ меняет кристаллическую модификацию.

186. Fe (1535°C) и Sb (630°C) образуют два химических соединения FeSb₂ и FeSb и твердый раствор на основе железа, содержащий до 12 Sb. FeSb₂ 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.

187. 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. CoSb₂ разлагается при 900°C на CoSb и жидкость, содержащую 91% Sb. Эвтектики образуются при 1090°C (40 % Sb) и 620°C (99 % Sb).

188. Хром (1863°C) и ниобий (2469°C) образуют химическое соединение Cr₂Nb, 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 Cr₂Nb – от 35 до 38 % (мольн.) ниобия.

189. Fe (1535°C) и Zr (1857°C) образуют химическое соединение Fe₃Zr₂ (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?

190. 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.

191. SiO₂ (1710°C) и CaO (2570°C) неограниченно растворимы в жидком состоянии и образуют три химических соединения: 2CaO·SiO₂ разлагается при температуре 1500°C на жидкость, содержащую 60 % CaO, и химическое соединение 3CaO·SiO₂; CaO·SiO₂ и 3CaO·SiO₂ 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 SiO₂ претерпевает полиморфное превращение.

192. NaF (995°C) и NaAlF₄ (810°C) образуют два химических соединения. NaF·NaAlF₄ плавится без разложения при 1025°C. NaF·3NaAlF₄, при температуре 715°C разлагается на NaF·NaAlF₄ и жидкость, содержащую 78 % (мольн.) NaAlF₄. При температуре 890°C жидкость, содержащая 26 % (мольн.) NaAlF₄, находится в равновесии с NaF·NaAlF₄ и твердым раствором, содержащим 10 % (мольн.) NaAlF₄. При температуре 665°C жидкость, содержащая 95 % (мольн.) NaAlF₄, находится в равновесии с NaF·3NaAlF₄ и NaAlF₄.

193. SrO (1920°C) и SiO₂ (1710°C) образуют два химических соединения. 4SrO·SiO₂ разлагается при температуре 1740°C на SrO и жидкость, содержащую 22 % (мольн.) SiO₂. 5SrO·3SiO₂ плавится без разложения при 1605°C. При 1399 °C жидкость содержащая 55 % (мольн.) SiO₂ находится в равновесии с SiO₂ и 5SrO·3SiO₂. При температуре 1500°C жидкость, содержащая 30 % (мольн.) SiO₂ находится в равновесии с 4SrO·SiO₂ и 5SrO·3SiO₂. При 1700°C SiO₂ находится в равновесии с двумя жидкими фазами, содержащими 68 и 92 % (мольн.) SiO₂. Критическая температура растворения (точка Алексеева) 1813°C, 80% SiO₂. При 1480°C SiO₂ меняет кристаллическую модификацию.

194. Mg (650°C) и Zn (419°C) образуют 3 химических соединения: MgZn₂ плавится без разложения при 590°C; MgZn разлагается при температуре 354°C на MgZn₂ и жидкость, содержащую 55 % Zn; MgZn₅ разлагается при 380°C на MgZn₂ 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.

195. Mg (650°C) и Pr (932°C) образуют два химических соединения: MgPr (767°C) и Mg₃Pr (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).

196. MgSO₄ (883°C) и Na₂SO₄ (1120°C) образуют химическое соединение 3Na₂SO₄·MgSO₄, которое при температуре 814°C разлагается на Na₂SO₄ и жидкость, содержащую 70 % (мольн.) Na₂SO₄. Эвтектика содержит 45 % (мольн.) Na₂SO₄ и соответствует температуре 670°C, при которой из нее кристаллизуются химическое соединение и твердый раствор, содержащий 35 % (мольн.) Na₂SO₄.

197. Li (179°C) и Sn (232°C) образуют три химических соединения. Li₂Sn₅ разлагается при температуре 320°C на Li₃Sn₂ и жидкость, содержащую 80 % (мольн.) Sn. Li₃Sn₂ плавится без разложения при 474°C. Li₄Sn 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).

198. 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.

199. Fe (1535°C) и Zn (719°C) образуют два химических соединения. Fe₅Zn₂₁, 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. FeZn₇ 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.

200. Mg (651°C) и Ni (1452°C) образуют соединение MgNi₂ (1145°C) и соединение Mg₂Ni, которое разлагается при 770°C на жидкость, содержащую 40 % Ni, и MgNi₂. Эвтектики содержат 23 % Ni (510°C) и 89 % Ni (1080°C).

201. Pd (1557°C) и Pb (327°C) образуют четыре химических соединения: PdPb₂ плавится без разложения при 454°C; PdPb, разлагается при 495°C на жидкость, содержащую 70 % Pb, и Pd₃Pb₂; Pd₃Pb₂ разлагается при 830°C на жидкость, содержащую 60 % Pb, и Pd₃Pb; Pd₃Pb 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.

202. 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.

203. Хром (1863°C) и рений (3186°C) образуют три твердых раствора внедрения и одно химическое соединение Cr₂Re₃, 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 Cr₂Re₃ составляет при 2100°C 86 % Re. При 1500°C растворимость рения в хrome не более 66 %, хрома в рении не более 3 %.

204. Mg (650°C) и Pb (327°C) образуют химическое соединение Mg₂Pb (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.

205. Ni (1452°C) и Sb (630°C) образуют два химических соединения: Ni₅Sb₂ (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.

206. Хром (1863°C) и сурьма (631°C) образуют два химических соединения: CrSb плавится без разложения при 1113°C; CrSb₂ 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.

207. 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.

208. Алюминий (660°C) и кальций (842°C) образуют два химических соединения: Al₂Ca, которое плавится без разложения при 1079°C и Al₄Ca, которое при 700°C разлагается на Al₂Ca и жидкость, содержащую 10 % (мольн.) Ca. При 616°C жидкость, содержащая 5 % (мольн.) Ca находится в равновесии с Al₄Ca и твердым раствором, содержащим 2 % (мольн.) кальция. Эвтектика образуется при 545°C и содержит 65 % (мольн.) кальция. При 443°C кальций меняет кристаллическую решетку.

209. Кадмий (321°C) и мышьяк (817°C) образуют два химических соединения: CdAs₂ плавится без разложения при 621°C; Cd₃As₂ 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).

210. Кобальт (1495°C) и бор (2092°C) образуют три химических соединения: Co₂B, которое плавится без разложения при 1280°C; CoB, которое плавится без разложения при 1460°C и Co₃B, которое образуется при 1125°C по реакции ж(21% (мольн.) B) + Co₂B = Co₃B и разлагается при 845°C по реакции Co₃B = Co₂B + Co. Эвтектики образуются при 1110°C (18 % (мольн.) B), 1250°C (37 % (мольн.) B), и 1350°C (61 % (мольн.) B).

6.7. ТРЕХКОМПОНЕНТНЫЕ ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ ЖИДКОСТЬ-ТВЕРДОЕ

6.7.1. КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

6.7.1.1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

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

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

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

Состав системы определяют следующим образом. Выбирают точку внутри треугольника (точка *P*). Проводят через эту точку две прямые, параллельные двум сторонам треугольника, например, (*mn*) и (*kl*). Линия (*mn*) проходит через стороны треугольника, идущие от вершины «А», следовательно, она определяет концентрацию компонента *A* – точка пересечения со стороной *AC* или *AB*. Линия (*kl*) проходит через стороны треугольника, идущие от вершины «С», 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 В – она будет определять концентрацию компонента *B* в точке пересечения со стороной *BA* или *BC*.

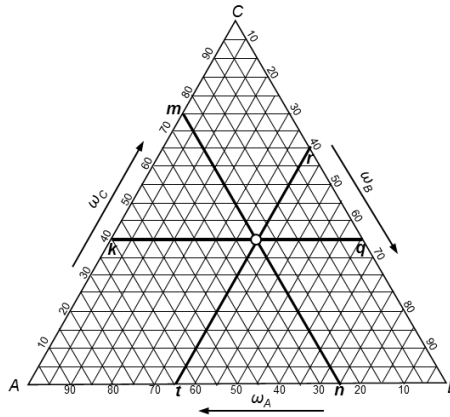


Рис. 19. Определение состава системы по треугольнику Розебома.

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).

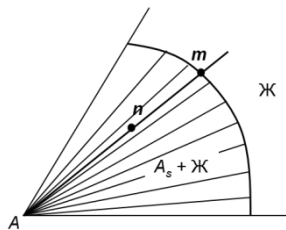


Рис. 20. Применение правила рычага.

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 $[Am]$:

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

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

6.7.1.2. 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		

6.7.1.3. НЕКОТОРЫЕ ТИПОВЫЕ ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ

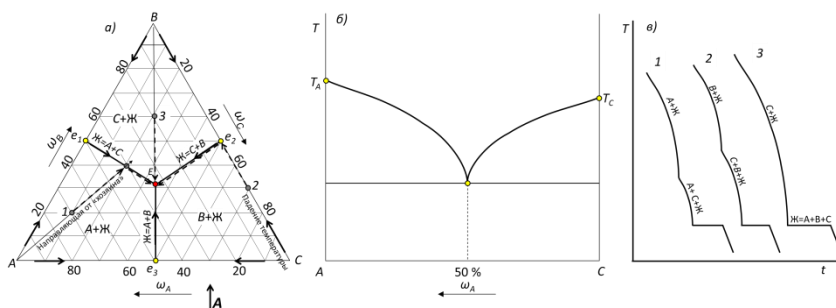


Рис. 21. Диаграмма состояния трехкомпонентной конденсированной системы с одной тройной точкой эвтектики (а) и развертка к ней (б).

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.

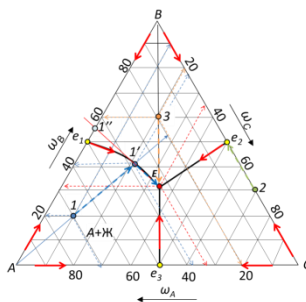


Рис. 21-а. Иллюстрация к характеристике отдельных точек диаграммы

Характеристика отдельных фигуративных точек диаграммы

Точка	Общий состав системы, %			Кол-во фаз в точке	Наименование фаз	Состав каждой фазы, %			Относительное кол-во фаз, %	Число степеней свободы
	A	B	C			A	B	C		
1	70	20	10	2	A	100	0	0	50	3-2+1=2
					Ж	38	42	20	50	
1'	40	40	20	3	Ж	35	30	35	52	3-3+1=1
					A	100	0	0	21,6	
					B	0	0	100	26,4	
E	35	30	35	4	Ж	35	30	35	Ж=A+B+C	3=3-4+1=0
					A	100	0	0	70	
					B	0	100	0	20	
					C	0	0	100	10	
2	0	30	70	2	Ж (по e_2)	0	50	50	60	3-2+1=2
					C	0	0	100	40	
e2	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 Е.

Нода от Е через 1' к стороне АВ. На рисунке – луч от Е 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 [В-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 В определяется отрезком [1''-А]:

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

следовательно, масса кристаллов В

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

и их массовая доля от общей массы системы

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

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

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

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

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

Точка e_2 . Двухкомпонентная эвтектика.

Точка 3. Состав жидкости – по точке E.

Правило рычага применяют по ноде от вершины В к E:

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

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

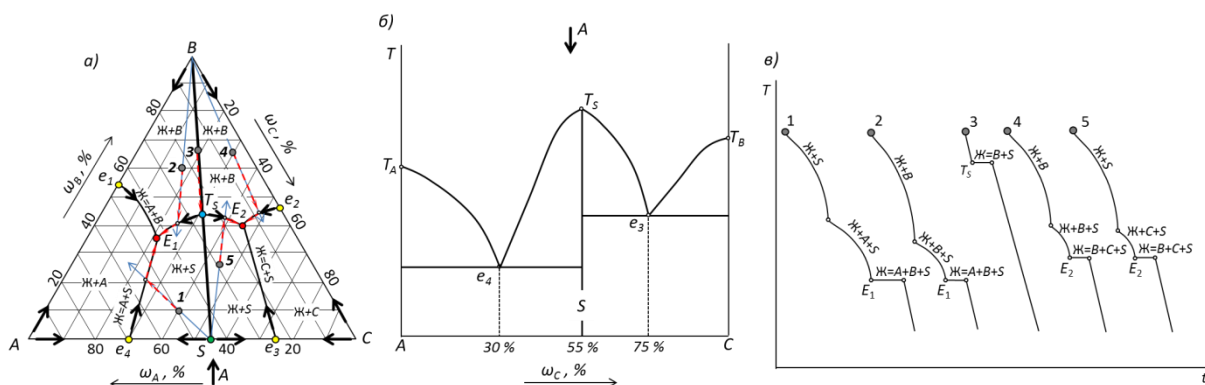


Рис. 22. Диаграмма состояния трехкомпонентной конденсированной системы с одним двойным химическим соединением, плавящимся без разложения

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.

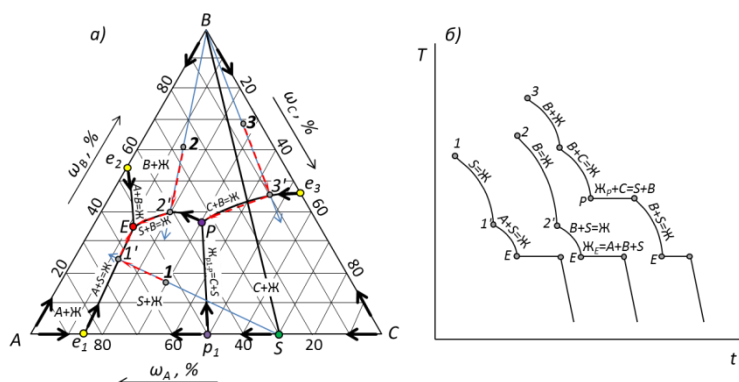


Рис. 23. Диаграмма состояния трехкомпонентной конденсированной системы с одним двойным химическим соединением, плавящимся с разложением

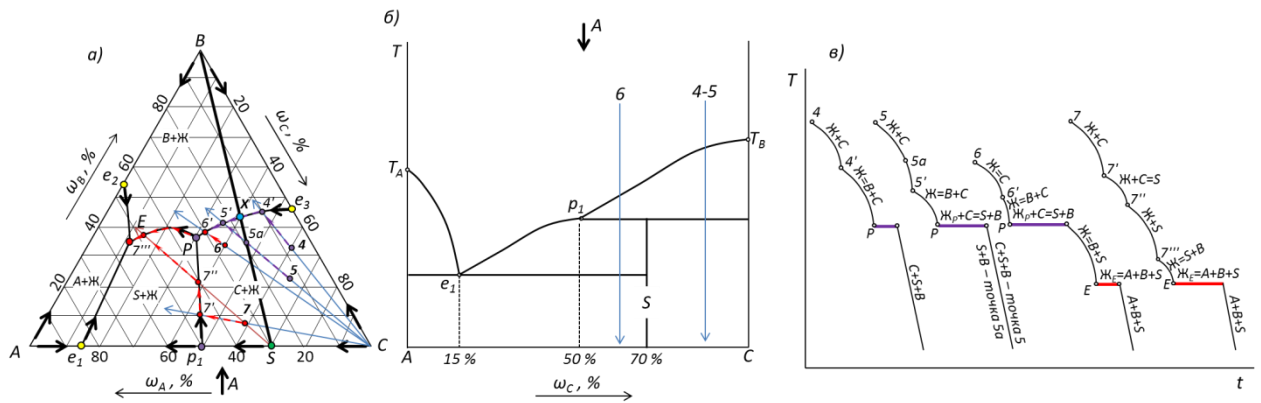


Рис. 23-а. Пути кристаллизации (а), развертка диаграммы (б) и кривые охлаждения (в) точек поля C .

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 .

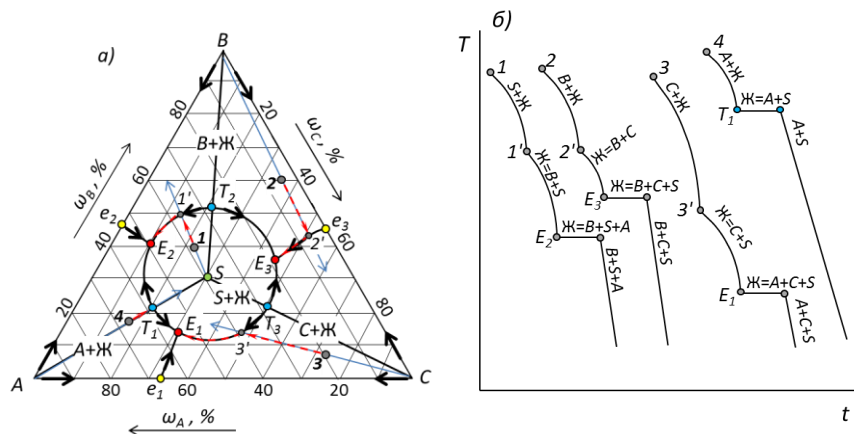


Рис. 24. Трехкомпонентная система с тройным соединением, плавящимся без разложения.

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.

6.7.2. ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Пример 13. Прочсть диаграмму состояния системы.

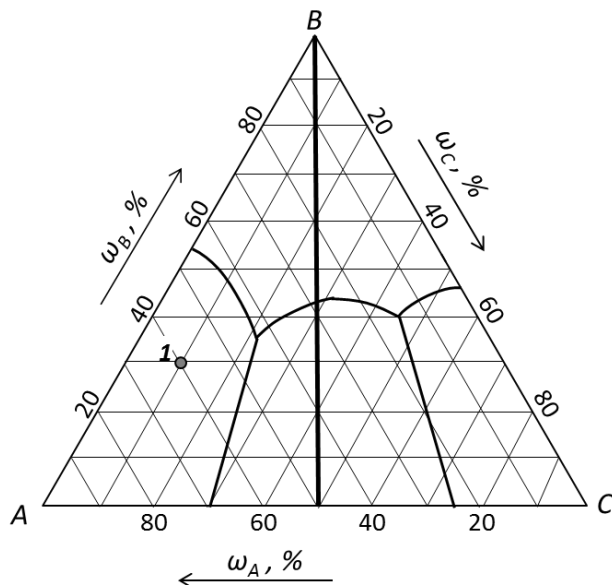


Рис. 24. Трехкомпонентная диаграмма состояния

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

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

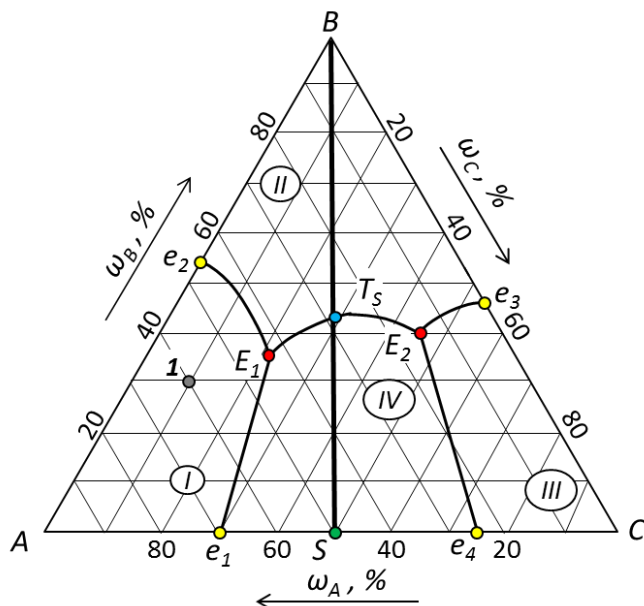


Рис. 25. Диаграмма состояния с обозначенными полями и значимыми точками.

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

Соотнести полученное число моль как простые целые числа:

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

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

Точками двойных эвтектик являются e_1, e_2, e_3, e_4 и T_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.

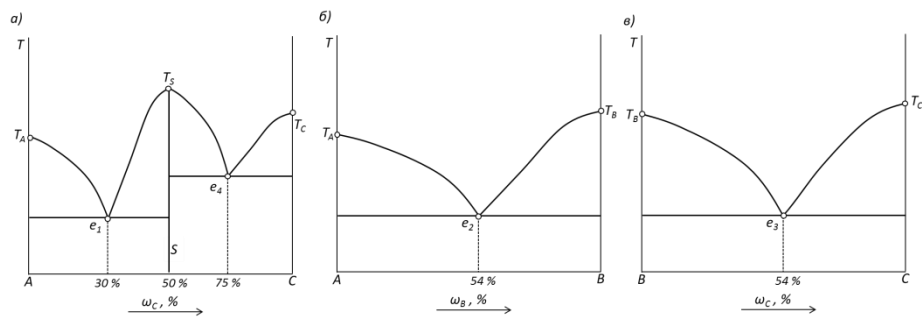


Рис. 26. Развертки к сторонам диаграммы: сторона AC (а) сторона AB (б) и сторона BC (в).

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

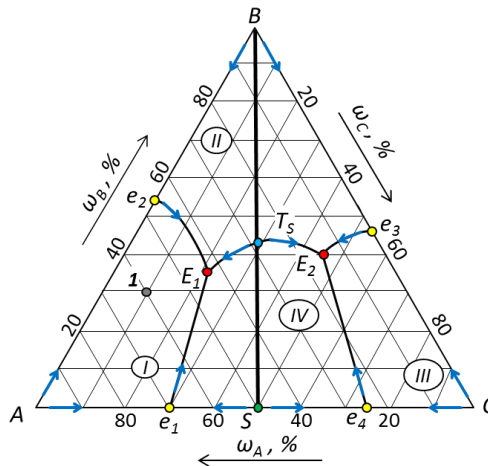


Рис. 27. Направления падения температуры.

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

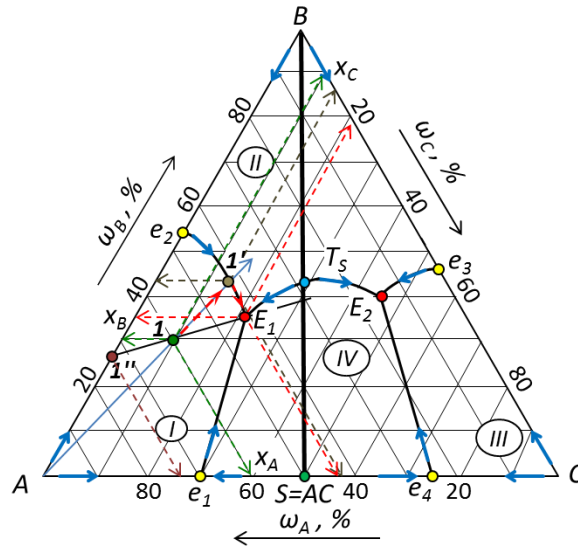


Рис. 28. Пути кристаллизации фигуративной точки, пояснения к заполнению таблицы и кривая охлаждения.

9. Расчет систем, заданных фигуративными точками.

Характеристика отдельных фигуративных точек диаграммы

Точка	Общий состав системы, %			Кол-во фаз 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 ₁	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 E₁. Относительное содержание каждой фазы определяется по правилу рычага. Для этого следует провести ноду от точки E₁ 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'']:

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

доля твердой фазы определяется длиной отрезка $[1-E_1]$:

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

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

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

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

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

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

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

Расчет точки E_1 . В точке E_1 система распадается на 4 фазы по уравнению равновесия: $\text{Ж} = A + B + S$ 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

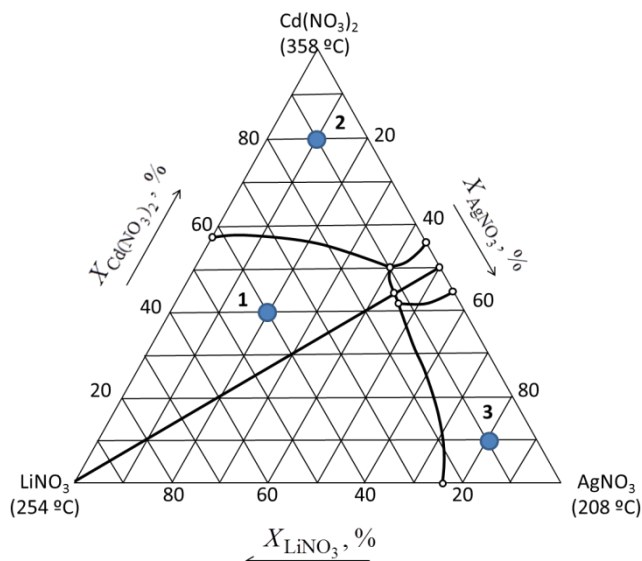
$$m_{AC} = m_A + m_C = 10 + 10 = 20 \text{ г} ,$$

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

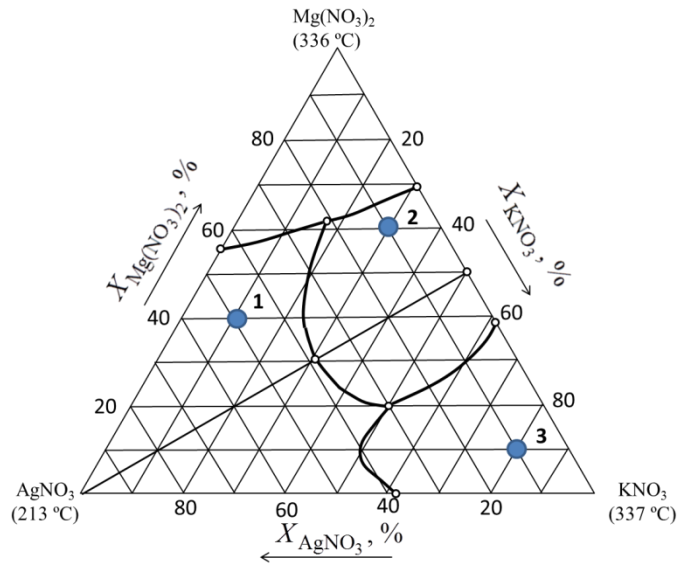
$$m_A^0 = m_A - m_C = 60 - 10 = 50 \text{ г или } 50\% .$$

6.7.3. ЗАДАЧИ ДЛЯ РЕШЕНИЯ

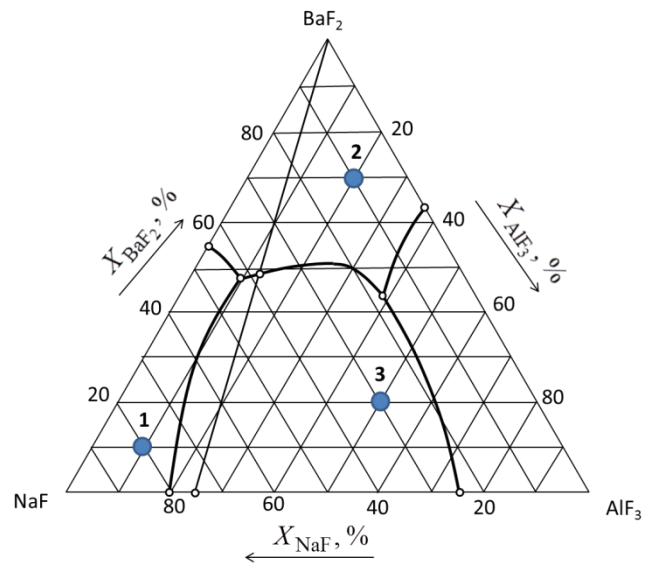
211.



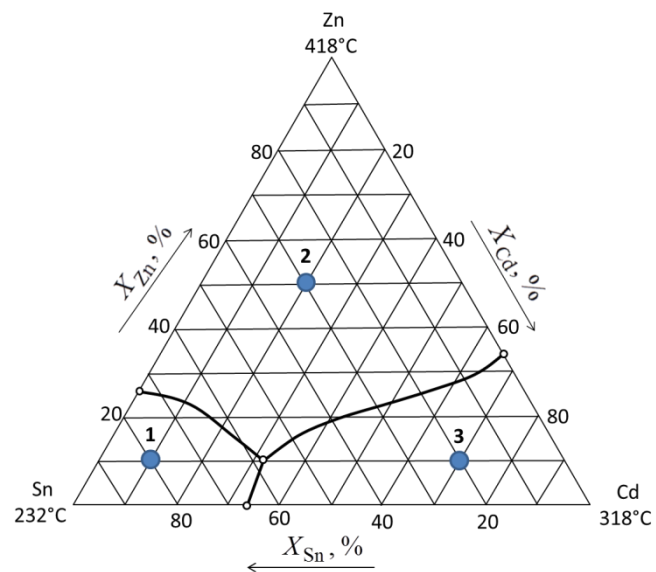
212.



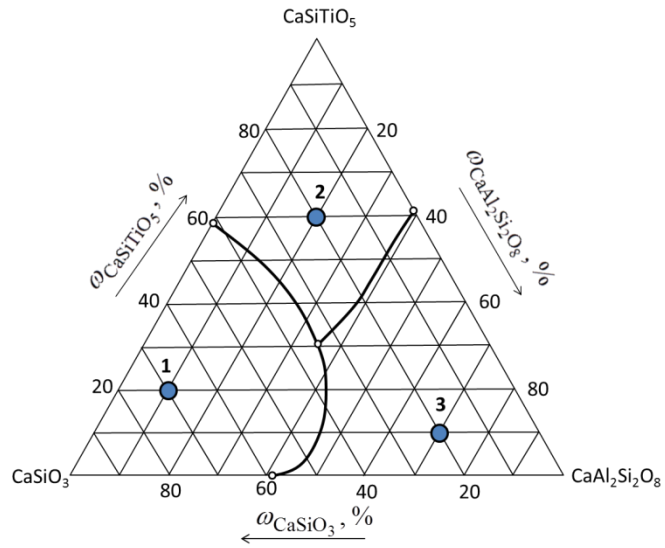
213.



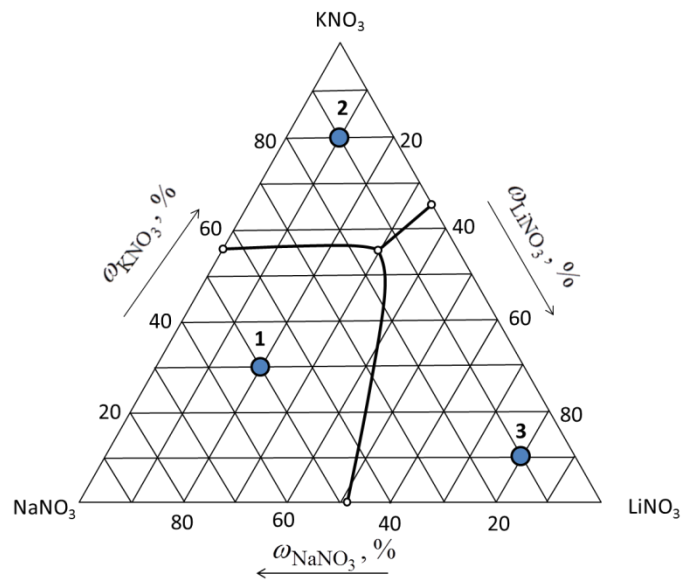
214.



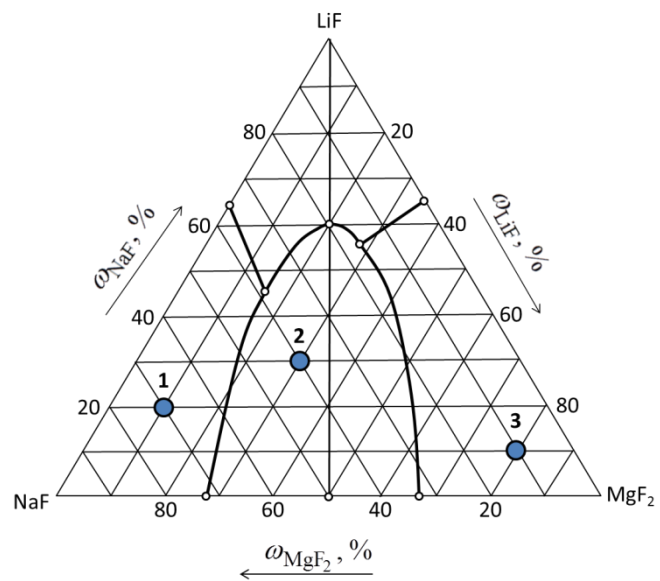
215.



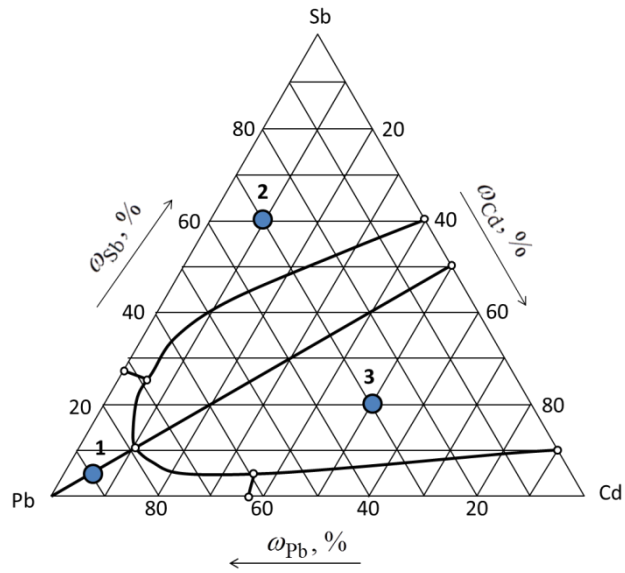
216.



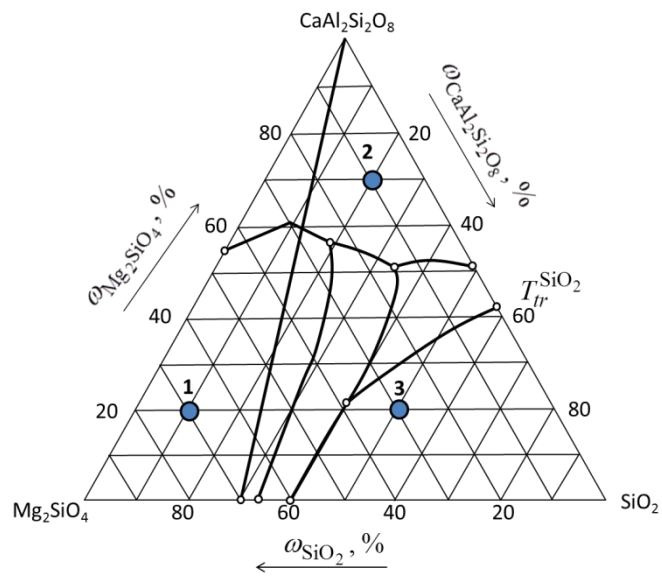
217.



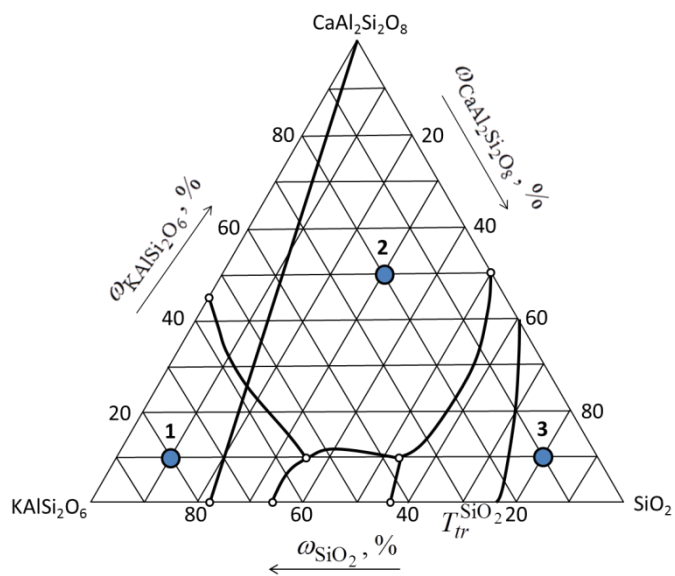
218.



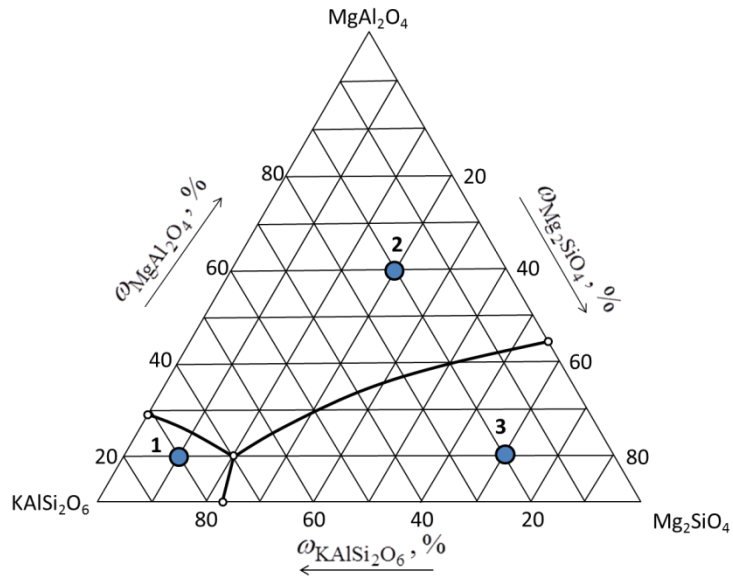
219.



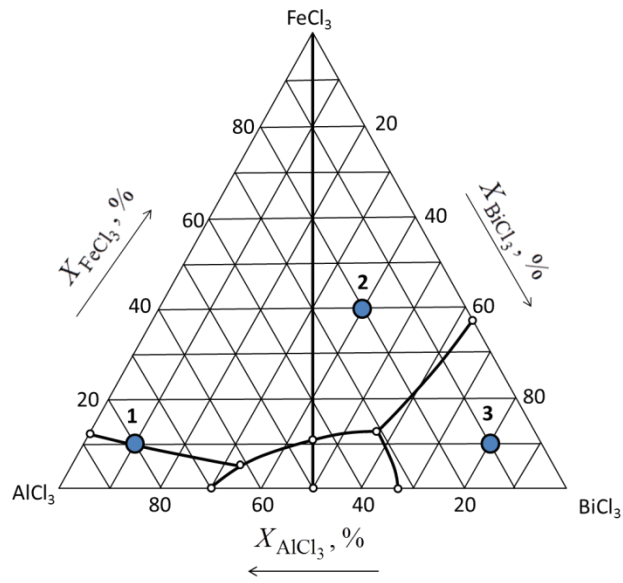
220.



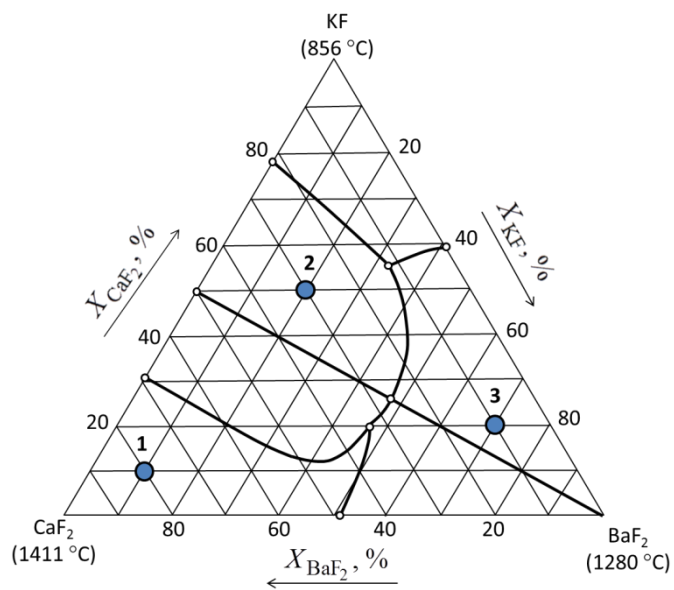
221.



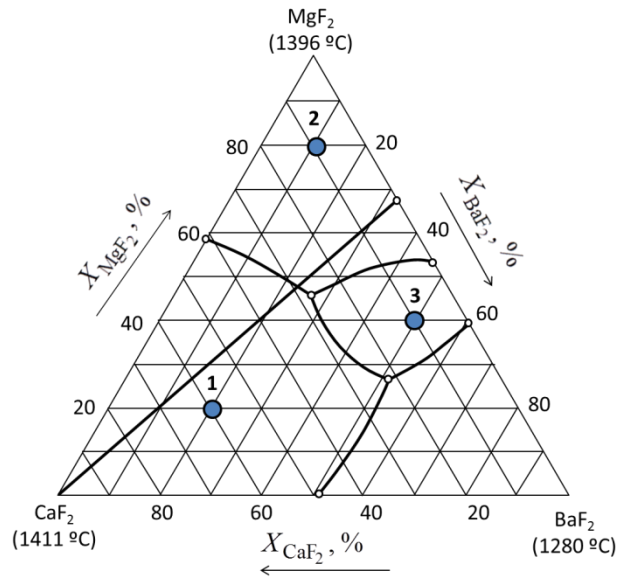
222.



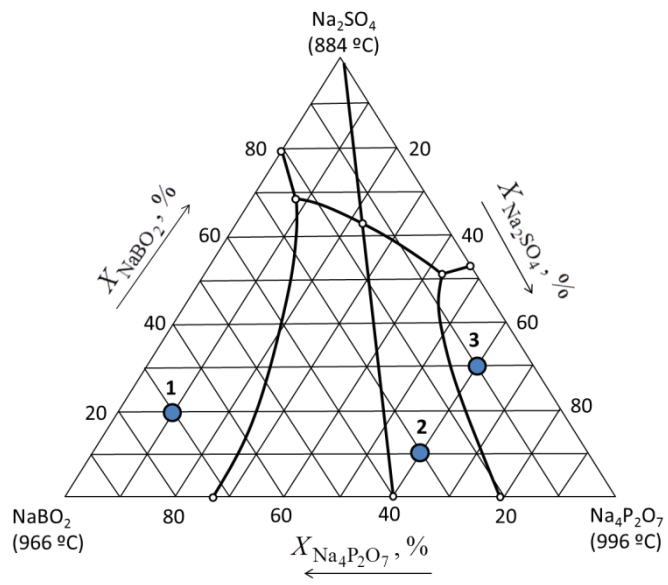
223.



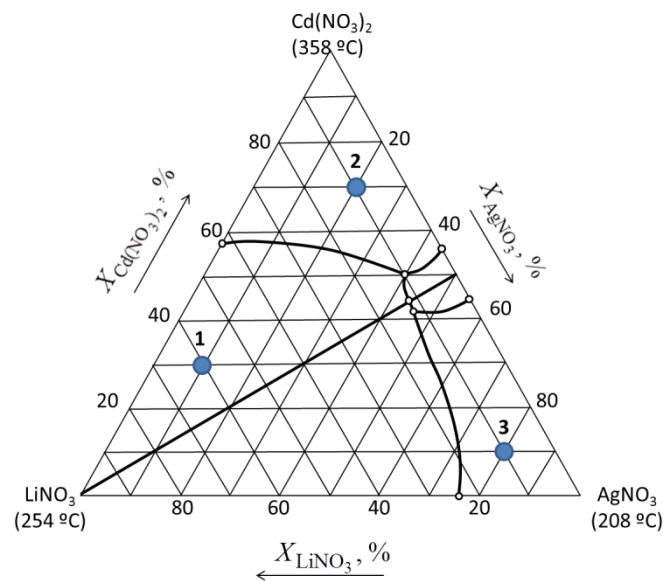
224.



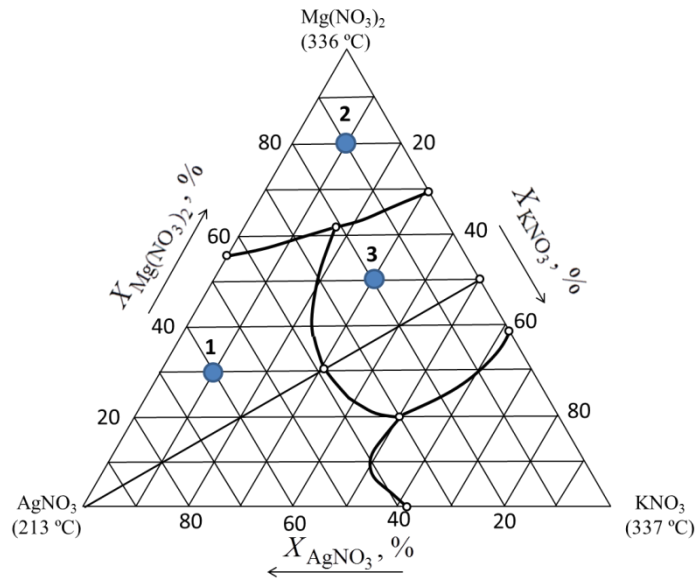
225.



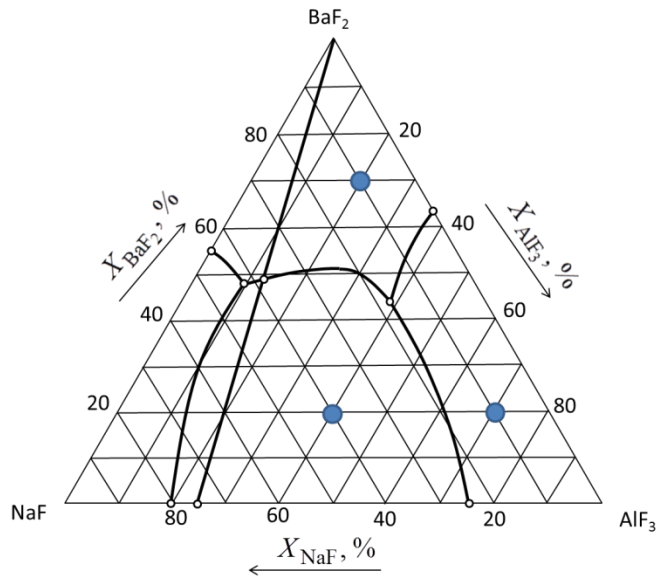
226.



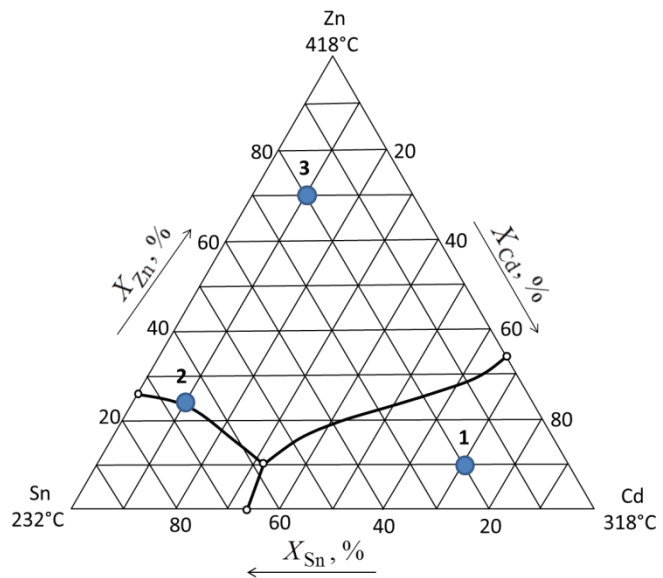
227.



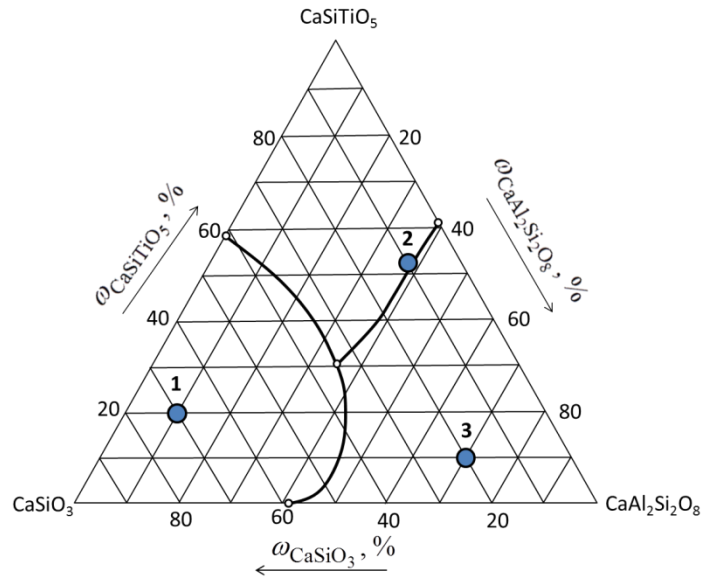
228.



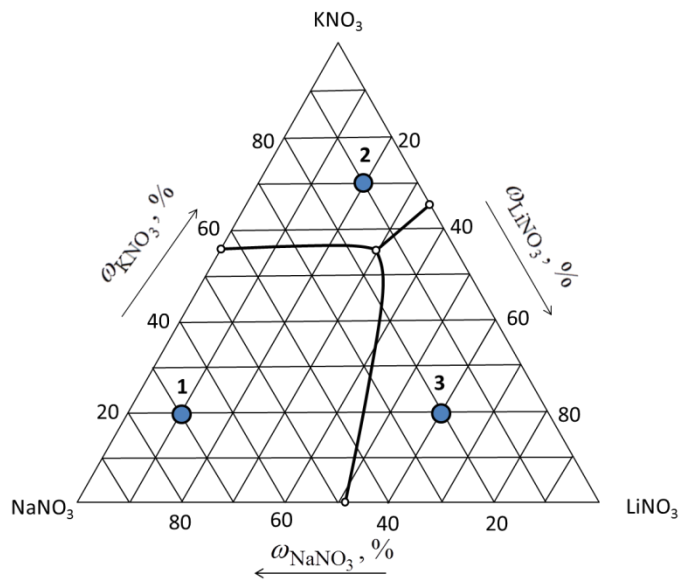
229.



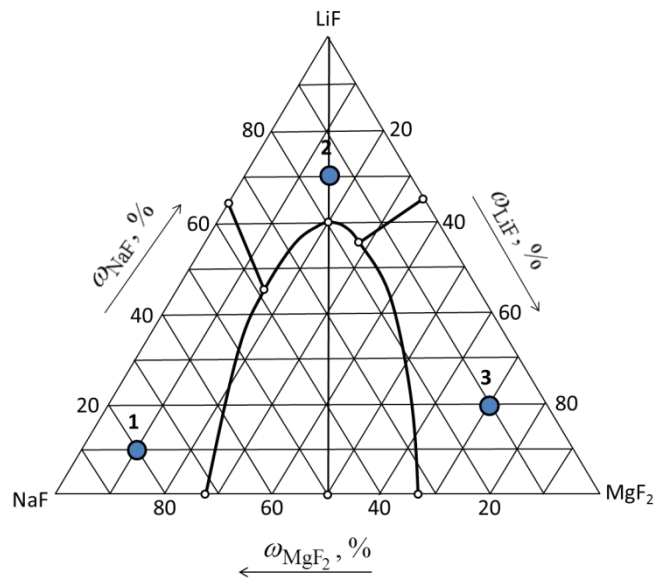
230.



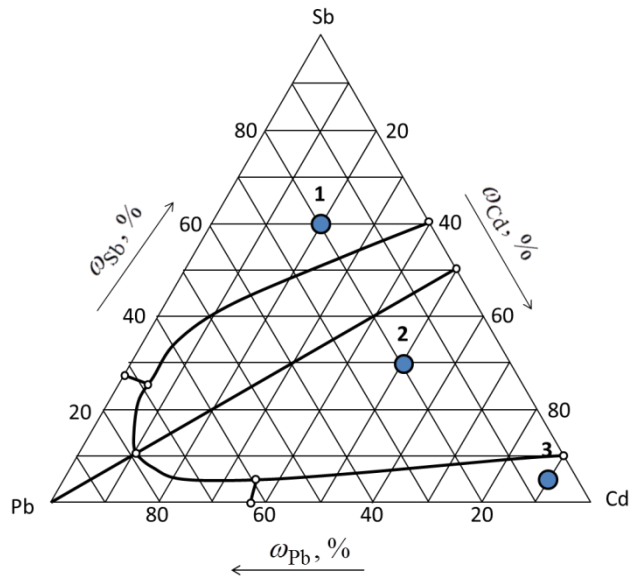
231.



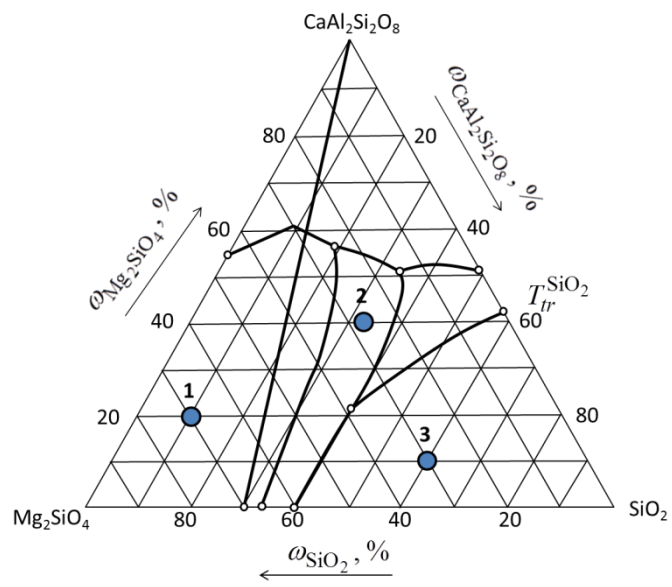
232.



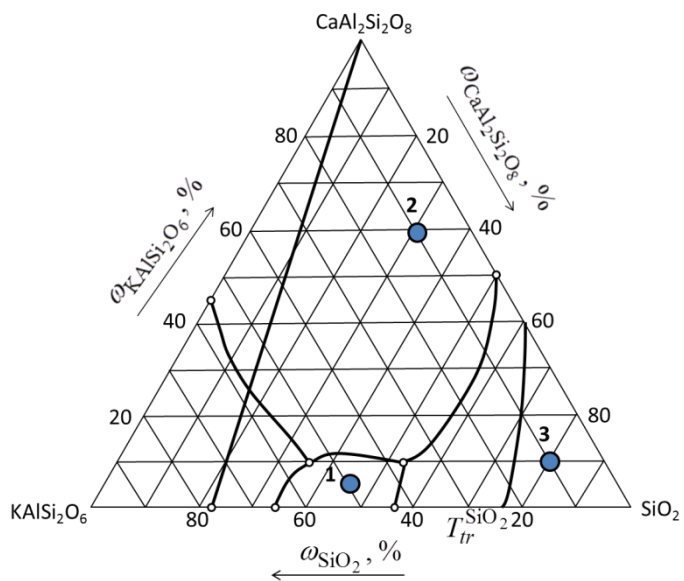
233.



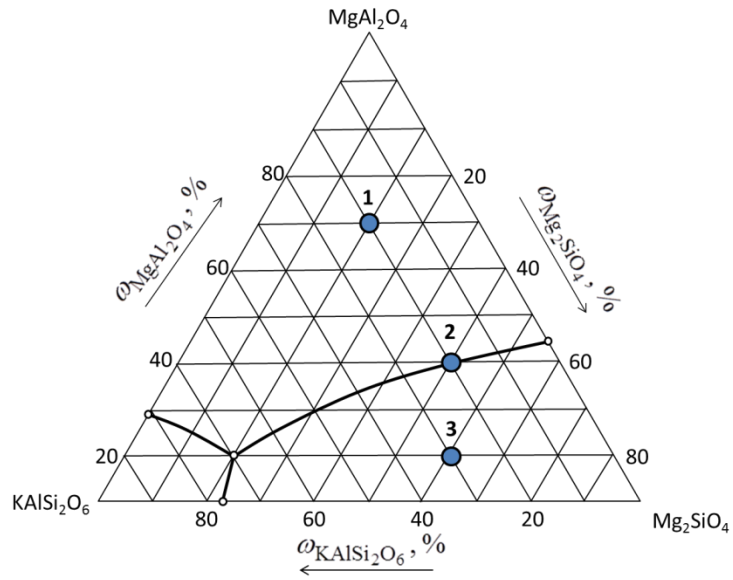
234.



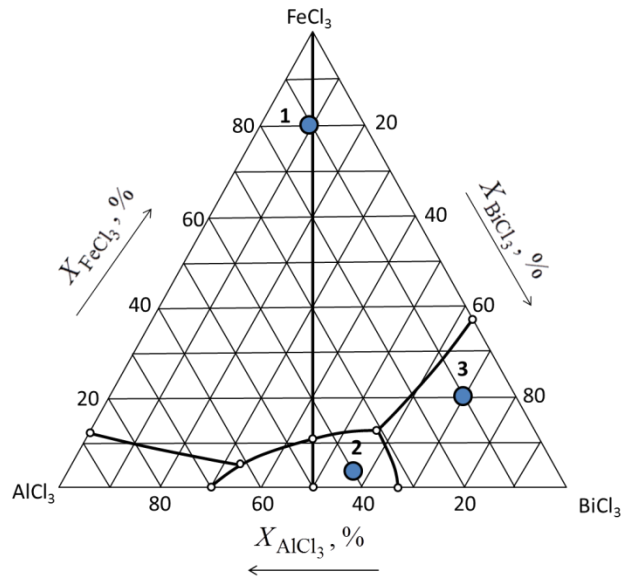
235.



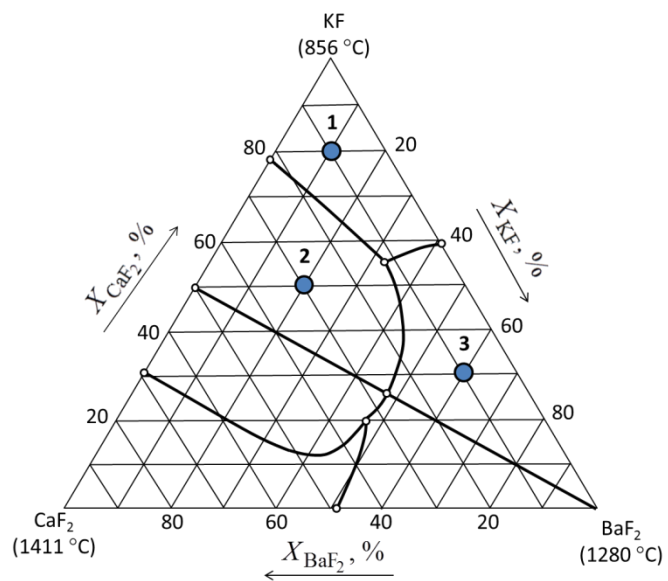
236.



237.

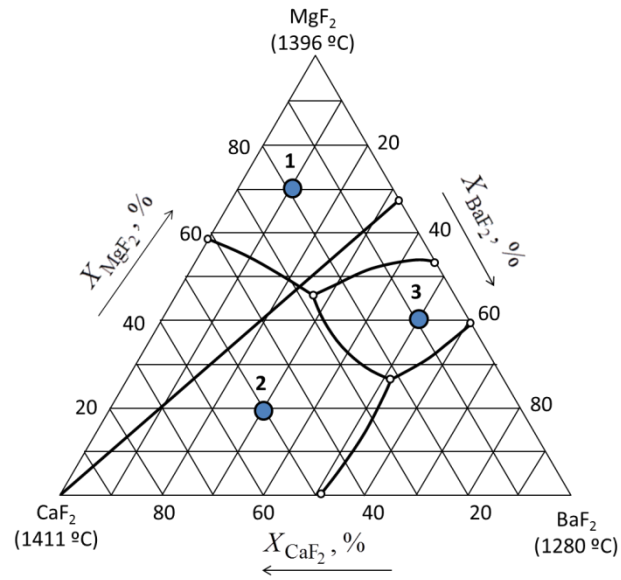


238.



28

239.



240.

