

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САМАРСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ АКАДЕМИКА С.П. КОРОЛЕВА»
(САМАРСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)

Л.А. ОНУЧАК, Ю.Г. КУРАЕВА, Е.А. КОЛОСОВА

ФАЗОВОЕ И ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ. ТЕОРИЯ И ЗАДАЧИ

Рекомендовано редакционно-издательским советом федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева» в качестве практикума для обучающихся по основным образовательным программам высшего образования по направлению подготовки 04.03.01 Химия и специальности 04.05.01 Фундаментальная и прикладная химия

САМАРА
Издательство Самарского университета
2023

УДК 544.34(075)
ББК Г533я7
О-596

Рецензенты: д-р хим. наук, проф. С.В. Курбатова,
д-р хим. наук, проф. И.К. Гаркушин

Онучак, Людмила Артемовна

О-596

Фазовое и химическое равновесие. Теория и задачи:
практикум / *Л.А. Онучак, Ю.Г. Кураева, Е.А. Колосова.* –
Самара: Издательство Самарского университета, 2023. – 96 с.

ISBN 978-5-7883-2003-8

В практикуме изложен теоретический материал и содержатся задачи по таким разделам физической химии как фазовое равновесие и химическое равновесие. Каждый раздел начинается с теоретического введения, за которым следуют примеры решения типовых задач и задачи для самостоятельного решения.

Предназначен для обучающихся по направлению подготовки 04.03.01 Химия и специальности 04.05.01 Фундаментальная и прикладная химия.

Подготовлен на кафедре физической химии и хроматографии.

УДК 544.34(075)
ББК Г533я7

ISBN 978-5-7883-2003-8

© Самарский университет, 2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	5
Глава 1. Фазовые равновесия в однокомпонентных системах.....	6
1.1. Правило фаз Гиббса	6
1.2. Правило фаз для однокомпонентной системы. Диаграмма состояния воды	9
1.3. Уравнения Клайперона и Клаузиуса-Клайперона.....	13
1.4. Диаграмма состояния серы.....	18
1.5. Примеры решения задач	21
1.6. Задачи для самостоятельного решения	25
Глава 2. Фазовые равновесия в двухкомпонентных системах.	
Равновесие жидкость – твердая фаза.....	32
2.1. Диаграмма плавкости системы, компоненты которой полностью не растворимы друг в друге и в жидком, и в твердом состояниях.....	34
2.2. Диаграмма плавкости системы, компоненты которой неограниченно растворимы друг в друге в жидком и в твердом состояниях.....	35
2.3. Диаграммы плавкости системы, компоненты которой неограниченно растворимы в жидком и полностью не растворимы друг в друге в твердом состояниях.....	38
2.3.1. Системы без образования химических соединений.....	38
2.3.2. Системы с образованием химических соединений, плавящихся конгруэнтно	40
2.3.3. Системы с образованием химических соединений, плавящихся инконгруэнтно	42
2.4. Диаграмма плавкости системы, компоненты которой неограниченно растворимы в жидком и ограниченно растворимы друг в друге в твердом состояниях.....	44
2.5. Примеры решения задач	46

2.6. Задачи для самостоятельного решения	55
Глава 3. Химическое равновесие	61
3.1. Закон действия масс. Константа равновесия	61
3.2. Уравнения изотермы химической реакции	65
3.3. Стандартный изобарный потенциал реакции ΔG°	66
3.4. Зависимость константы равновесия от температуры. Уравнение изобары и изохоры реакции	69
3.5. Примеры решения задач	73
3.6. Задачи для самостоятельного решения	81
Список используемой литературы.....	93

ВВЕДЕНИЕ

Физическая химия является теоретической основой научной и практической деятельности современного химика. Решения химиком конкретных научных и производственных задач требуют не только знания теории, но и навыков проведения расчетов. Предлагаемый практикум предназначен для самостоятельной работы обучающихся и усвоению материала по таким разделам физической химии как фазовое равновесие и химическое равновесие.

Отбор теоретического материала, характер его изложения, а также представленные примеры типовых задач отражают многолетний опыт преподавания физической химии студентам химического факультета Самарского университета. Рассматриваются применение законов термодинамики к фазовым и химическим равновесиям, диаграммы состояния однокомпонентных и двухкомпонентных систем, закон действия масс, термодинамический расчет констант равновесия, влияние температуры на константу равновесия. В каждом разделе представлен теоретический материал, необходимый для решения задач и приводятся примеры их решения.

ГЛАВА 1. ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ОДНОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ

1.1. Правило фаз Гиббса

В 1876 г. Гиббс вывел простую формулу, связывающую число фаз, находящихся в равновесии в гетерогенной системе, число компонентов и число степеней свободы.

Фазой называется гомогенная часть гетерогенной системы, одинаковая во всех точках по составу и по всем химическим и физическим свойствам и ограниченная от других частей системы поверхностью раздела. Понятие фазы приложимо к не слишком малым объемам.

Составляющим веществом системы называется каждое вещество, которое может быть выделено из системы и может существовать вне ее. Для гетерогенных систем, в которых не протекают химические реакции, **число компонентов** равняется числу составляющих веществ системы.

Если в системе протекает реакция, то число компонентов равняется числу составляющих веществ системы минус число уравнений, связывающих концентрации этих веществ в момент равновесия.

Для того, чтобы гетерогенная система находилась в равновесии, в одних случаях требуется строго определенные сочетания условий, в других случаях допустимы некоторые произвольные изменения каждого из параметров (температуры, давления, концентрации и т.д.).

Число независимых параметров (P , T , C_i), которые можно изменять в определенных пределах так, чтобы при этом не

достаточно указать процентное содержание $(n-1)$ компонентов. Следовательно, для описания состава всех Φ фаз системы нам потребуется $\Phi(n-1)$ данных плюс еще температура и давление, т.е. всего $\Phi(n-1)+2$ данных.

Не все эти $\Phi(n-1)+2$ величины являются независимыми друг от друга, т.к. при равновесии распределение каждого компонента между различными фазами должно удовлетворять условиям:

$$\begin{aligned} \mu_1^I &= \mu_1^{II}; \mu_1^I = \mu_1^{III}; \mu_1^I = \mu_1^{IV}; \dots \mu_1^I = \mu_1^\Phi; \\ \mu_2^I &= \mu_2^{II}; \mu_2^I = \mu_2^{III}; \mu_2^I = \mu_2^{IV}; \dots \mu_2^I = \mu_2^\Phi; \\ \mu_n^I &= \mu_n^{II}; \mu_n^I = \mu_n^{III}; \mu_n^I = \mu_n^{IV}; \dots \mu_n^I = \mu_n^\Phi. \end{aligned} \quad (1.2)$$

Эти независимые уравнения (1.2), количество которых равно $(\Phi-1)n$, уменьшают число независимых величин, характеризующих систему на $(\Phi-1)n$. Обозначая через f число действительно независимых величин, т.е. число степеней свободы, имеем:

$$\begin{aligned} f &= [\Phi(n-1) + 2] - (\Phi-1)n \\ f &= n + 2 - \Phi. \end{aligned} \quad (1.3)$$

Уравнение (1.3) называется правилом фаз Гиббса. Это правило может быть сформулировано так:

Число степеней свободы равновесной гетерогенной системы, на которую из внешних факторов влияют только температура и давление, равно числу компонентов системы минус число фаз плюс два.

Если условия существования системы определяются кроме давления и температуры еще каким-либо переменным фактором интенсивности, приобретающим при равновесии одинаковое значение во всех фазах, например, электрическим потенциалом, то уравнения Гиббса принимает вид:

$$f + \Phi = n + 3. \quad (1.4)$$

Наоборот, если некоторые из параметров состояния системы поддерживаются постоянными, то число переменных уменьшается:

так при $P = \text{const}$ имеем:

$$f + \Phi = n + 1. \quad (1.5)$$

1.2. Правило фаз для однокомпонентной системы.

Диаграмма состояния воды

В однокомпонентной системе отдельные фазы представляют собой одно и то же вещество в различных агрегатных состояниях. Если вещество может давать различные кристаллические модификации, то каждая из модификаций представляет собой особую фазу. Так, вода образует шесть различных модификаций льда, сера кристаллизуется в двух формах – ромбической и моноклинной.

С помощью правил фаз можно найти число фаз, которое может одновременно находиться в равновесии в однокомпонентной системе. Формула (1.3) при $n=1$ (однокомпонентная система) принимает вид:

$$f = 1 + 2 - \Phi = 3 - \Phi$$

Так как f не может быть отрицательным, то подстановка Φ (число фаз) = 3 дает $f = 0$. Таким образом, ни одно индивидуальное вещество не может образовывать равновесную систему, состоящую более чем из трех фаз. $\Phi = 4$ не имеет физического смысла. В случае воды равновесие между твердой, жидкой и парообразной фазой при нормальном давлении может осуществляться только при $0\text{ }^\circ\text{C}$. В этой точке степень свободы системы $f = 0$ (система инвариантна).

Таким образом, равновесное существование трех фаз возможно лишь при единственном сочетании значений температур и давления.

Так как в настоящее время в общем случае нам неизвестны уравнения состояния, описывающие различные фазы однокомпонентных и многокомпонентных систем, то зависимости между значениями переменных (P , T , V , S) устанавливаются опытным путем. Эти зависимости удобно представить в виде диаграмм состояния.

В случае однокомпонентных систем наиболее распространенной является плоская диаграмма, на осях которой отложены давление и температура (см. рис. 1.1).

Линии, образующие плоскую диаграмму состояния, делят поле диаграммы на три области: лед, жидкость, пар.

Линия ОК показывает зависимость давления насыщенного пара воды от температуры. На этой линии в равновесии находятся две фазы – жидкая и парообразная.

Линия ОА показывает зависимость точки плавления льда от давления (равновесие лед – жидкость).

Линия ОВ показывает зависимость давления пара над льдом (равновесие лед – пар).

Линия ОС показывает зависимость давления пара над переохлажденной жидкой водой (метастабильное равновесие).

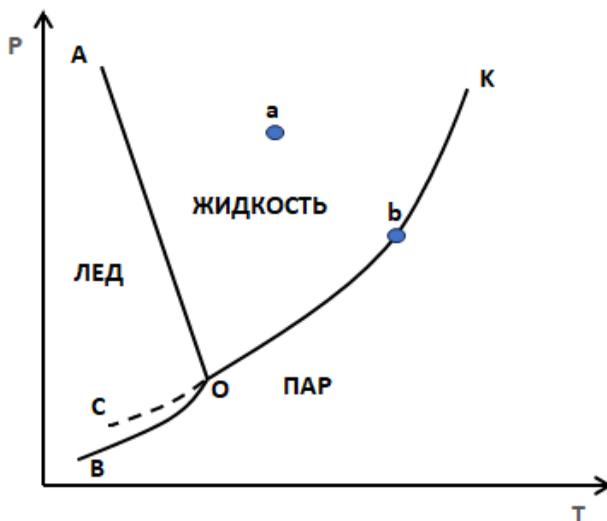


Рисунок 1.1 – Диаграмма состояния воды

Точка О – тройная точка равновесного сосуществования пара, жидкости и льда в отсутствии воздуха при $0,0076\text{ }^{\circ}\text{C}$ и парциальном давлении пара воды $4,579\text{ мм рт. ст.}$ В присутствии воздуха все три фазы находятся в равновесии при $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ и парциальном давлении паров воды $4,579\text{ мм рт. ст.}$ (Общее давление в этом случае равно 1 атм.). Понижение тройной точки на воздухе вызвано двумя причинами: 1) растворимостью воздуха в жидкой воде, достаточной для снижения для снижения точки ее замерзания на $0,0024\text{ }^{\circ}\text{C}$ в соответствии с теорией растворов; 2) увеличением давления от $4,579\text{ мм рт. ст.}$ до 1 атм. , которое снижает точку замерзания еще на $0,0075\text{ }^{\circ}\text{C}$. Последнее обстоятельство связано с необыч-

ным наклоном кривой ОА в случае воды, галлия, висмута, которые кристаллизуются с увеличением объема. Наклон кривой фазового перехода можно определить с помощью уравнения Клапейрона:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\lambda_{пл}}{T(V_{ж} - V_{лед})}.$$

Рассмотрим фазовый переход лед – жидкость. Так как плотность воды больше плотности льда, то $V_{ж} < V_{лед}$, а теплота плавления $\lambda_{пл}$ имеет положительный знак ($\lambda_{пл} > 0$, теплота поглощается), то $\frac{dP}{dT} < 0$, т.е. с увеличением давления точка плавления льда уменьшается.

Рассмотрим диаграмму состояния воды (рис. 1) с точки зрения правила фаз.

1. Внутри областей «лед», «вода» или «пар», например, в точке (1) в наличии имеется одна фаза, поэтому степень свободы

$$f = n + 2 - \Phi = 1 + 2 - 1 = 2.$$

Это означает, что мы можем произвольно изменять (в известных пределах) как температуру (по горизонтали), так и давление (по вертикали), сохраняя при этом число фаз, равное 1.

2. На линиях ОА, ОС, ОВ, например, в точке (2) в равновесии находятся две фазы ($\Phi = 2$), поэтому

$$f = 1 + 2 - 2 = 1.$$

Это означает, что если мы захотим изменить условия существования двухфазной системы, не изменяя число фаз, то мы должны перемещать точку (2) только строго по кривой

ОС, иными словами, произвольно можно изменить только лишь один параметр, например, температуру, и этой температуре уже соответствует строго определенное давление.

3. В тройной точке О в равновесии находятся три фазы ($\Phi=3$). Поэтому $f=1+2-3=0$, т.е. система инвариантна.

1.3. Уравнения Клайперона и Клаузиуса-Клайперона

Фазовые переходы делятся на фазовые переходы первого и второго рода.

Фазовым переходом **первого рода** называют процесс, при котором скачком изменяются внутренняя энергия, плотность, энтропия, теплоемкость и др. свойства физической системы. Такой процесс сопровождается поглощением или выделением тепла (теплота фазового перехода), при этом энергия Гиббса и химический потенциал остаются постоянными (при P и $T = \text{const}$ $\Delta G = 0$, $\Delta\mu = 0$).

Примерами фазовых превращений I рода являются изменения агрегатного состояния вещества: превращение жидкости в газ (испарение) и обратный процесс превращение газа в жидкость (конденсация); переход вещества из твердого состояния в жидкое (плавление) и обратный переход из жидкого в твердое состояние (кристаллизация); превращение твердого тела непосредственно в газ (сублимация или возгонка). Полиморфные превращения из одной кристаллической модификации в другую также относятся к фазовым переходам I рода, например, полиморфное превращение алмаза в графит и обратно.

При фазовых переходах **второго рода** энтропия, плотность, внутренняя энергия скачка не испытывают, фазовые превращения II рода не сопровождаются поглощением или выделением тепла. Скачкообразно изменяются только теплоемкость, коэффициенты сжимаемости и термического расширения. В системах с фазовыми переходами II рода невозможно существование метастабильных состояний, и каждая фаза может существовать только в определенной температурной области.

К фазовым переходам II рода относятся, например, переход жидкого гелия в сверхтекучее состояние; переход некоторых металлов и сплавов из нормального состояния в сверхпроводящее; переход магнитного вещества из ферромагнитного в парамагнитное и т.д.

Фазовые переходы I рода описываются уравнением Клапейрона, которое в дифференциальной форме имеет вид:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{T_{\text{ф.п.}} \Delta V_{\text{ф.п.}}} \quad (1.6)$$

где $\Delta H_{\text{ф.п.}}$ – теплота фазового перехода, Дж/моль, $\Delta V_{\text{ф.п.}}$ – изменение молярного объема при фазовом переходе при температуре фазового превращения $T_{\text{ф.п.}}$.

Выведем уравнение Клапейрона на основании того, что при равновесии энергия Гиббса двух сосуществующих фаз одинакова и постоянна. Пусть фаза α переходит в фазу β :

$$\alpha_{\text{фаза}} \leftrightarrow \beta_{\text{фаза}} \quad (1.7)$$

$$G_{\alpha} = G_{\beta} \quad (1.7)$$

$$dG_{\alpha} = dG_{\beta} \quad (1.8)$$

$$dG = -SdT + VdP \quad (1.9)$$

Подставляем уравнение (1.8) в (1.9)

$$\begin{aligned} -S_{\alpha}dT + V_{\alpha}dP &= -S_{\beta}dT + V_{\beta}dP \\ S_{\beta}dT - S_{\alpha}dT &= V_{\beta}dP - V_{\alpha}dP \end{aligned} \quad (1.10)$$

$$\begin{aligned} (S_{\beta} - S_{\alpha})dT &= (V_{\beta} - V_{\alpha})dP \\ dP/dT &= (S_{\beta} - S_{\alpha}) / (V_{\beta} - V_{\alpha}) = \Delta S / \Delta V, \end{aligned} \quad (1.11)$$

где ΔV – разность молярных объемов фаз, находящихся в равновесии, ΔS – изменение энтропии при фазовом переходе.

Уравнение (1.11) – одна из форм записи уравнения Клапейрона.

Известно, что

$$\Delta S_{\text{ф.п.}} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{T_{\text{ф.п.}}} \quad (1.12)$$

где $\Delta H_{\text{ф.п.}}$ – молярная энтальпия равновесного фазового перехода, подставляем (1.12) в (1.11) и получаем уравнение Клайперона (1.6).

При выводе уравнения (1.6) не делалось никаких предположений о природе равновесных фаз, поэтому оно должно быть применимо для равновесия любых фаз. Наклон любой линии фазового перехода (наклон линии характеризуется знаком dP/dT) зависит от теплоты фазового перехода и разности молярных объемов ΔV .

Уравнение (1.6) можно записать для удельных величин:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\lambda_{\text{ф.п.}}}{T_{\text{ф.п.}} \Delta v_{\text{уд.}}} \quad (1.13)$$

Докажем с помощью уравнения (1.13), что наклон линии ОА на диаграмме состояния воды (рис. 1) должен быть отри-

цательным. Рассмотрим переход лед \leftrightarrow вода. Чтобы лед превратить в воду, необходимо подвести теплоту: $\Delta H > 0$.

$\Delta V = V_{\text{конечн.}} - V_{\text{нач.}} = V_{\text{воды}} - V_{\text{льда}} < 0$ (из-за аномалии плотности), следовательно $dP/dT < 0$, следовательно наклон линии влево.

Для других фазовых переходов и других веществ (кроме воды, галлия и висмута) dP/dT имеет положительный знак.

Клаузиус показал, что для тех фазовых переходов, у которых конечное состояние газ или пар, формулу (1.6) можно преобразовать. Пусть паровая фаза – идеальный газ, тогда:

$$\Delta V_{\text{ф.п.}} = V_{\text{пара}} - V_{\text{конд.сост.}} \approx V_{\text{пара}} = RT/p \quad (1.14)$$

(т.к. $V_{\text{пара}} \gg V_{\text{конд.сост.}}$ и для идеального газа $PV=RT$).

Подставим (1.14) в (1.6) вместо ΔV :

$$\Delta V_{\text{ф.п.}} = V_{\text{пара}} - V_{\text{конд.сост.}} \approx V_{\text{пара}} = RT/p$$

Получаем

$$\frac{dP}{PdT} = \frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{RT^2} \quad (1.15)$$

Уравнение (1.15) называют уравнением Клаузиуса – Клапейрона, оно описывает на рис. 1 линию ОВ, либо ОК, но не ОА.

В интегральном виде уравнение (1.15) выглядит следующим образом:

$$\ln P = -\frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{RT} + \text{const} \quad (1.16)$$

при условии, что теплота фазового перехода не зависит от температуры.

Уравнение (1.16) можно представить в виде

$$\ln P = A - \frac{B}{T} \quad (1.17)$$

где коэффициент A равен константе интегрирования, а $B = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{R}$.

Из уравнения (1.17) видно, что график зависимости $\ln P = f(1/T)$ представляет собой прямую линию, из углового коэффициента которой можно найти теплоту фазового перехода (испарения или сублимации) (рис. 1.2).

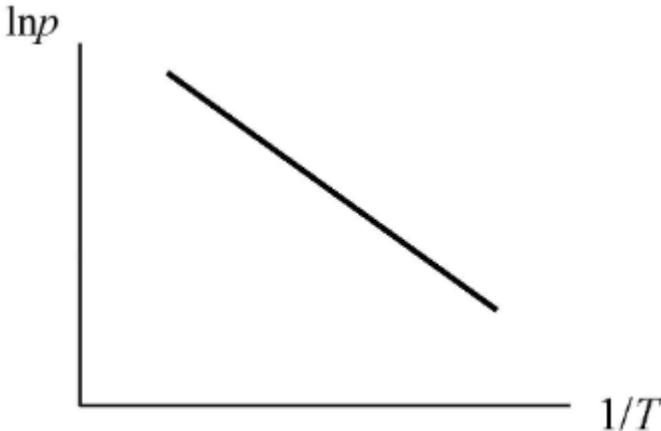


Рисунок 1.2 – Зависимость логарифма давления насыщенного пара от обратной температуры

Если проинтегрировать левую часть уравнения (1.15) в пределах от P_1 до P_2 , а правую – от T_1 до T_2 , (т.е. от одной точки (P_1, T_1) , лежащей на линии равновесия жидкость – пар, до другой – (P_2, T_2)), то получим:

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (1.18)$$

Уравнение (1.16) используют в том случае, если температурный интервал небольшой и $\Delta H_{ф.п.} = const$. Если температурный интервал велик и $\Delta H_{ф.п.} = f(T)$, то интегрирование усложняется. По уравнению (1.16) можно рассчитать энтальпию испарения или возгонки, исходя из значений давления пара при двух разных температурах. Мольные энтальпии возгонки, плавления и испарения при данной температуре связаны соотношением:

$$\Delta_{возг.}H = \Delta_{плавл.}H + \Delta_{испар.}H.$$

1.4. Диаграмма состояния серы

Сера может существовать в виде двух твердых модификаций – ромбической $S_{ромб}$ и моноклинной $S_{мон}$, жидкости $S_{жидк}$ и газа $S_{пар}$. Области существования этих фаз показаны на плоской диаграмме состояния серы (рис. 1.3).

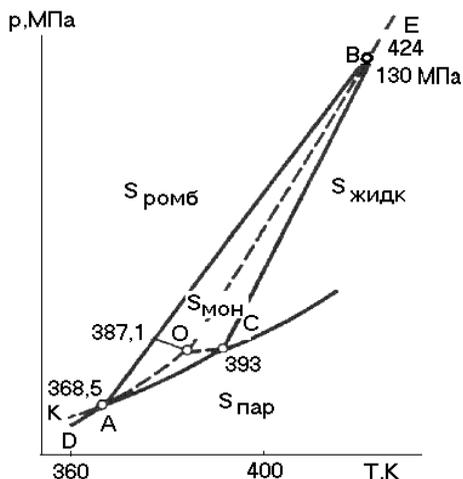


Рисунок 1.3 – Диаграмма состояния серы

Линии на диаграмме отвечают двухфазным равновесиям.

Кривая АВ показывает, как изменяется температура превращения $S_{ромб} \longrightarrow S_{мон}$ с изменением давления. Так как молярный объем ромбической серы меньше моноклинной, то в соответствии с уравнением Клапейрона кривая равновесия имеет наклон вправо.

Кривая СВ является линией плавления (кристаллизации) моноклинной серы, характеризует изменение температуры плавления $S_{мон}$ с изменением давления.

Линии DA, AC и CF – температурные зависимости давления насыщенного пара над твердой $S_{ромб}$, $S_{мон}$ и $S_{жидк}$ соответственно.

Кривая BE показывает условия плавления ромбической серы.

Пунктирные линии OA, OB, OC соответствуют метастабильным двухфазным равновесиям:

OA: S ромбическая перегретая \leftrightarrow S парообразная, давление которой выше давления пара равновесного с моноклинной серой (*кривая AC*). Такой пар будет пересыщенным, относительно пара, равновесного с моноклинной серой.

OB: S ромбическая перегретая \leftrightarrow S жидкая переохлажденная.

OC: S жидкая переохлажденная \leftrightarrow S парообразная, давление которой выше давления пара равновесного с моноклинной серой (*кривая AC*). Такой пар будет пересыщенным, относительно пара, равновесного с моноклинной серой.

На диаграмме имеются четыре тройные точки: A, B, C, O. Координаты этих точек показывают значения температуры и давления, при которых сосуществуют следующие фазы серы:

в точке А: ромбическая + моноклинная + парообразная,
в точке В: ромбическая + моноклинная + жидкая,
в точке С: моноклинная + жидкая + парообразная,
в точке О: перегретая ромбическая (кривая ОВ) + переохлажденная жидкая (кривая ОС) + пар (кривая АО).

Важно отметить для точки О две особенности: а) давление пара над переохлажденной жидкостью (кривая ОС) выше давления пара, равновесного с моноклинной серой (кривая АС); б) сосуществующие фазы являются неустойчивыми и поэтому образуют метастабильную систему, т.е. систему, находящуюся в состоянии относительной устойчивости.

Метастабильные системы – это системы, находящиеся в состоянии относительной устойчивости. Метастабильное состояние характеризуется тем, что ни одна из трех фаз не стремится перейти в другую. Однако при длительной выдержке или при внесении кристаллов моноклинной серы все три фазы переходят в моноклинную серу, которая является единственной термодинамически устойчивой фазой при условиях, соответствующих точке О.

Метастабильные двухфазные или трехфазные равновесия характерны только для веществ, обладающих способностью образовывать несколько кристаллических модификаций. Если серу ромбическую нагреть быстро, то она не успеет перейти в *S* моноклинную. Это связано с тем, что переход одной кристаллической модификации в другую происходит не так легко как плавление, требуется некоторое время, чтобы при достигнутой температуре произошла перестройка кристаллической решетки.

1.5. Примеры решения задач

Пример 1.1. Зависимость температуры плавления нафталина от давления выражается уравнением

$$t_{\text{пл}} = 80,1 + 0,0371 \cdot 10^{-5} P - 186,99 \cdot 10^{-5} P^2$$

(давление выражено в Па, температура в °С).

Рассчитать изменение молярного объема нафталина при плавлении при $P = 1$ атм, если удельная теплота плавления $\lambda_{\text{пл}} = 149,8$ Дж/г.

Решение.

Для решение используем уравнение Клайперона (1.6).

Уравнение Клапейрона можно представить в виде

$$\frac{dT}{dP} = \frac{T \Delta V}{\Delta H},$$

где коэффициент $\frac{dT}{dP}$ характеризует изменение температуры фазового перехода с изменением давления.

Отсюда

$$\Delta V = \frac{\Delta H}{T} \cdot \frac{dT}{dP}.$$

Выразим производную $\frac{dT}{dP}$ и подставим ее в последнее уравнение

$$\Delta V = \frac{\Delta H}{T} \cdot (0,0371 \cdot 10^5 - 2 \cdot 186,99 \cdot 10^{-18} P).$$

При $P = 1$ атм ($1,0133 \cdot 10^5$ Па), $\Delta H = 149,8 \cdot 128 = 19174$ Дж/моль и $T_{\text{пл}} = 80,14 + 273,15 = 353,29$ К, получим

$$\Delta V = \frac{19174}{353,29} \cdot (0,0371 \cdot 10^{-5} - 2 \cdot 186,99 \cdot 1,0133 \cdot 10^5 \cdot 10^{-18}) = 2,013 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{моль}.$$

Ответ: $\Delta V = 2,013 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{моль}.$

Пример 1.2. Вычислить теплоту испарения жидкого висмута, если его давление насыщенного пара при температуре 560° и 645°C равно 0,001 и 0,01 мм рт. ст. соответственно.

Решение.

Для процессов испарения и сублимации используем уравнение Клаузиуса-Клапейрона

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}.$$

Разделяя переменные и интегрируя ($\Delta H = \text{const}$), получим

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

Отсюда

$$\Delta H = \frac{8,31 \cdot 833 \cdot 918}{(918 - 833)} \ln \frac{0,01}{0,001} = 172000 \text{ Дж/моль} \quad (172 \text{ кДж/моль}).$$

Ответ: $\Delta H = 172 \text{ кДж/моль}.$

Пример 1.3. При нагревании ромбическая сера переходит в моноклинную, при этом изменение объема составляет $0,000138 \text{ м}^3/\text{кг}$. Температура перехода при стандартном давлении 1 атм составляет $96,7^\circ\text{C}$, а ее изменение с изменением давления определяется коэффициентом

$$\frac{dT}{dP} = 3,2567 \cdot 10^{-7} \frac{\text{град}}{\text{Па}}.$$

Определить молярную теплоту фазового перехода $S_p \rightarrow S_m$. Результат расчета сопоставить с величиной, найден-

ной по теплотам сгорания ромбической и моноклинной серы, которые соответственно равны -296,813 и -297,148 кДж/моль.

Решение.

Исходя из уравнения Клапейрона (см. пример 1.1)

$$\Delta H = T \Delta V \cdot \frac{dP}{dT}.$$

Подставляя в эту формулу температуру фазового перехода

$$T = (96,7 + 273,15) = 369,85\text{К}, \frac{dP}{dT} = \frac{1}{3,2567 \cdot 10^{-7}} \frac{\text{Па}}{\text{град}},$$

$$\Delta V = 138 \cdot \frac{10^{-7}}{32} \frac{\text{м}^3}{\text{моль}}, \text{ получим } \Delta H = 490 \text{Дж/моль}.$$

Рассчитаем теплоту перехода $S_p \rightarrow S_m$ исходя из данных по теплотам сгорания (с использованием следствия из закона Гесса):

$$\begin{aligned} \Delta H_{298} &= \Delta H_{c2.,S_3} - \Delta H_{c2.,S_m} = -296,813 + 297,148 = \\ &= 0,335 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \quad (335 \text{Дж/моль}). \end{aligned}$$

Различие полученных результатов связано с тем, что рассчитанные значения ΔH относятся к различным температурам перехода: 369,85 и 298,15 К соответственно.

Ответ: $\Delta H = 0,335$ кДж/моль.

Пример 1.4. Зависимость давления (Па) насыщенного пара от температуры для фреона CCl_2F_2 выражается уравнением

$$\lg P = 34,5 - 2406,1/T - 9,26 \lg T + 0,0037T.$$

Определить давление насыщенного пара, теплоту испарения, измерение энтропии, энергии Гиббса и $\Delta C_{ф.н.}$ при испарении 1 моль фреона при 298 К.

Решение.

Подставив в исходное уравнение температуру, рассчитаем давление насыщенного пара над жидким фреоном:

$$\lg P = 34,5 - \frac{2406,1}{298} - 9,26 \lg(298) + 0,0037 \cdot 298 = 4,617$$

$$P = 10^{4,617} = 41400 \text{ Па} = 41,4 \text{ кПа}$$

Перейдем к натуральному логарифму давления:

$$\ln P = 2,3 \lg P$$

$$\ln P = 2,3 \cdot 34,5 - \frac{2,3 \cdot 2406,1}{T} - 9,26 \ln(T) + 2,3 \cdot 0,0037 \cdot T$$

$$\ln P = 79,4 - \frac{5534}{T} - 9,26 \ln(T) + 0,0085 \cdot T$$

Выразим энтальпию испарения из уравнения Клаузиуса-Клайперона:

$$\Delta H_{\text{исп}} = RT^2 \left(\frac{d \ln P}{dT} \right)$$

$$\Delta H_{\text{исп}} = RT^2 \left(\frac{5534}{T^2} - \frac{9,26}{T} + 0,0085 \right) =$$

$$= R(5534 - 9,26T + 0,0085T^2)$$

При 298 К:

$$\Delta H_{\text{исп}} = 8,31(5534 - 9,26 \cdot 298 + 0,0085 \cdot 298^2) = 28487 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}$$

$$= 28,5 \text{ кДж/моль}$$

Изменение мольной теплоемкости при испарении найдем по уравнению Кирхгофа:

$$\Delta C_p = \frac{d\Delta H_{\text{исп}}}{dT} = R(2 \cdot 0,0085T - 9,26)$$

$$\Delta C_p = 8,31(2 \cdot 0,0085 \cdot 298 - 9,26) = -34,9 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$$

Изменение мольной энтропии при испарении:

$$\Delta S_{\text{исп}} = \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{T} = R \left(\frac{5534}{T} - 9,26 + 0,0085T \right) = 98,6 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$$

Изменение энергии Гиббса в условиях равновесия при $P, T = \text{const}$

$$\Delta G_{\text{исп}} = 0$$

Ответ: $P = 41,4 \text{ кПа}, \quad \Delta H_{\text{исп}} = 28,5 \text{ кДж/моль},$

$$\Delta C_p = -34,9 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}, \quad \Delta S_{\text{исп}} = 98,6 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}, \quad \Delta G_{\text{исп}} = 0.$$

1.6. Задачи для самостоятельного решения

1.1. Плотности твердого и жидкого висмута в точке плавления (271°C) равны $9,637$ и $10,005 \text{ г/см}^3$. Теплота плавления висмута равна 10878 Дж/моль . При какой температуре висмут плавится под давлением $203,67 \cdot 10^5 \text{ Па}$?

1.2. Определить давление, необходимое для плавления льда при -1°C . Удельная теплота плавления льда 80 кал/г , плотность жидкости $1,00 \text{ г/см}^3$, плотность твердого льда $0,92 \text{ г/см}^3$.

1.3. Рассчитать $\Delta H_{\text{пл}}$ дифениламина, если плавление 1 кг дифениламина сопровождается увеличением объема на $9,58 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3$, $dT/dP = 2,67 \cdot 10^{-7} \text{ К/Па}$. $T_{\text{пл}}$ дифениламина 54°C , $M = 169 \text{ г/моль}$.

1.4. Стандартная теплота плавления нафталина в точке плавления (80°C), равна 36 кал/г . Рассчитать изменение точ-

ки плавления при возрастании давления на 1 атм, если плотности твердого и жидкого нафталина соответственно равны 1,145 и 0,481 г/см³.

1.5. Рассчитайте разность молярных объемов для воды ($\Delta V = V_{жк} - V_{тв}$), если при повышении давления на 1 Па температура плавления льда понижается на $7,5 \cdot 10^{-8}$ град.

$$\lambda_{пл} = 333,7 \text{ Дж/г.}$$

1.6. Теплота плавления и плотности жидкой и твердой ртути при температуре тройной точки (234,29 К) равны соответственно $11,8 \cdot 10^3$ Дж/кг, 13690 кг/м³, 14193 кг/м³. Вычислить давление, при котором температура плавления станет равной 235,29 К.

1.7. Плотность твердого и жидкого Вi в точке плавления (271°C) равны 9,673 и 10,004 г/см³. Какова будет теплота плавления грамма Вi, если точка плавления понижается на 0,00342°C при возрастании давления на 1 кг/см² (что составляет 98066,5 Па)?

1.8. Вычислить температуру плавления и теплоту плавления калия при $P = 12000$ атм, если $\Delta V = 0,0268 - 0,000174(T - 335,65) \text{ м}^3/\text{моль}$. Зависимость температуры плавления калия от давления выражается уравнением:

$$T = 335,65 + 1,56 \cdot 10^{-2}P - 6,786 \cdot 10^{-7}P^2 + 1,55 \cdot 10^{-11}P^3 \text{ (атм)}.$$

1.9. Зависимость температуры плавления α -нафтаола от давления дается уравнением $t_{пл} = 96,0 + 248 \cdot 10^{-4}P - 65 \cdot 10^{-4}P^2$. Найти изменение объема при плавлении α -нафтаола под давлением 100 атм, если теплота плавления равна 39 кал/г.

1.10. При нагревании ромбическая сера переходит в моноклинную, при этом $\Delta V = 0,0000138 \text{ м}^3/\text{кг}$. Температура перехода при давлении $1,0133 \cdot 10^5$ Па равна 96,7°C, а ее изме-

нение с давлением определяется коэффициентом $dT/dP = 3,2567 \cdot 10^{-7}$ К/Па. Определить теплоту перехода. Результат расчета сопоставить с величиной, найденной по теплотам сгорания $S_{\text{ромб}}$ и $S_{\text{монокл}}$, которые соответственно равны -296,813 и -297,148 кДж/моль.

1.11. Необычным свойством льда является понижение точки плавления при увеличении давления. Благодаря этому по льду можно кататься на коньках, если производимое коньками давление достаточно велико, чтобы лед под ним превратился в жидкость. Сможет ли человек весом 75 кг, коньки которого имеют площадь опоры $0,1 \text{ см}^2$, кататься при -3°C ?

1.12. Вычислить разность между давлением пара воды и льда при 272 К. Теплота плавления льда 334 Дж/г, $P_{\text{лед}} = P_{\text{вода}} = 610,48 \text{ Па}$ при 273,16 К.

1.13. Давление паров кристаллического ацетилена при 132 К равно 230 Па, а при 153 К 4680 Па. Рассчитать молярную теплоту плавления ацетилена, если его удельная теплота испарения равна 828 Дж/г.

1.14. Давление пара над твердым хлором равно 352 Па при -112°C и 35 Па при $-126,5^\circ\text{C}$, а давление пара над жидким хлором равно 1590 Па при -100°C и 7830 Па при -80°C . Определить координаты тройной точки и $\Delta H_{\text{пл}}$ хлора.

1.15. Определить координаты тройной точки CH_4 и теплоту испарения в этой точке, если зависимость давления насыщенного пара (в мм рт. ст.) от температуры (в $^\circ\text{C}$) твердого и жидкого CH_4 может быть выражена уравнениями:

$$P_{\text{тв}} = 7,6954 - 532,2/(275 + t); P_{\text{ж}} = 6,612 - 390/(266 + t).$$

1.16. Для 1,4-диоксана $C_4H_8O_2$ определить координаты тройной точки (P и T), теплоту возгонки, испарения и плавления в этой точке, если

	твердое состояние		жидкое состояние	
T , К	260,35	272	298,16	307,0
P , мм рт. ст.	4,18	10	41,55	60

1.17. Вычислить температуру плавления, давление насыщенного пара при этой температуре и теплоту плавления серебра по данным зависимости давления насыщенного пара (P_a) от температуры, если:

$$\text{для твердого серебра } \lg P = 13,892 - 1,402 \cdot 10^4/T,$$

$$\text{для жидкого серебра } \lg P = 13,347 - 1,334 \cdot 10^4/T.$$

1.18. Давление пара четыреххлористого углерода 82800 Па при 70 °С, теплота испарения 1 кмоль CCl_4 30781,7 кДж. Рассчитать нормальную температуру кипения.

1.19. Удельная теплота испарения амилового спирта при температуре кипения 138 °С и давлении 101300 Па равна 592 кДж/кг. Определить давление пара при 140 °С.

1.20. Давление пара бромбензола равно 1 мм рт. ст. при 2,9 °С и 20 мм рт. ст. при 53,8 °С. Рассчитать температуру кипения. Каковы возможные причины расхождения с экспериментальным значением 156,2 °С?

1.21. Какова точка кипения воды на горе, если барометр показывает 660 мм рт. ст.? Теплота кипения воды 9,72 ккал/моль.

1.22. Определить температуру кипения хлорбензола при 266,6 Па, если его нормальная температура кипения 405,5 К, а при $5,332 \cdot 10^4$ Па он кипит при 382,2 К. Вычислить теплоту испарения, изменение энтропии, внутренней энергии, энергии Гиббса и Гельмгольца при испарении 1 моль хлорбензола при нормальной температуре кипения.

1.23. Теплота испарения эфира в точке кипения (34,5 °С) равна 88,39 кал/г. Рассчитать dP/dT в точке кипения, точку кипения при 750 мм рт. ст., давление пара при 36,0 °С.

1.24. Давление насыщенного пара вещества $1,2 \cdot 10^3$ Па при 408 К. При какой температуре оно будет перегоняться, если в системе поддерживается давление $2,66 \cdot 10^3$ Па. При расчете использовать уравнение Трутона и принять, что $\Delta H_{исп} = \text{const}$.

1.25. Теплота испарения диэтилового эфира равна 86,1 кал/г при температуре кипения (34,66 °С). Найти температуру кипения при 740 мм рт. ст. и давление пара при 36,5 °С.

1.26. Температура кипения бензола при 0,1013 МПа 353,3 К. Рассчитать давление при температуре тройной точки 278,66 К, воспользовавшись уравнением Трутона со следующими допущениями: а) теплота испарения не зависит от температуры; б) теплота испарения зависит от температуры, но

$$\Delta C = C_n - C_{ж} = \text{const}, \quad C_n = 81,67 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К});$$
$$C_{ж} = 136 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}) \quad (\text{при } 278,73 \text{ К и } 4,812 \cdot 10^3 \text{ Па}).$$

1.27. Молярная теплота испарения CCl_4 изменяется с температурой по уравнению $\Delta H_{исп} = 10960 - 10,53T$. Определить давление насыщенного пара CCl_4 при 333,2 К, если CCl_4 кипит при 348,2 К под давлением 1 атм.

1.28. Зависимость давления насыщенного пара жидкого Ar от температуры дается уравнением:

$$\lg P = -339,3/T + 1,751\lg T - 0,00673T + 3,0505.$$

Найти теплоту парообразования аргона при 87,5 °С.

1.29. Вычислить теплоту испарения хлора при 1 атм, если уравнение зависимости давления насыщенного пара от температуры над жидким хлором имеет вид:

$$P = 3,58 \cdot 10^6 - 3,37 \cdot 10^4 T + 80,11 T^2 \text{ (Па)}.$$

1.30. Давление насыщенного пара диэтилового эфира связано с температурой следующим уравнением

$$P = -2168,6/T + 13,883 - 0,01814T \text{ (мм рт. ст.)}.$$

Удельный объем пара эфира при $t = -30$ °С равен 5515,5 мл/г, удельный объем жидкости при той же температуре 1,3 мл/г. Найти теплоту испарения эфира при -30 °С.

1.31. Давление пара жидкого брома (в мм рт. ст.) изменяется с температурой по уравнению:

$$\lg P = -2210/T - 4,081\lg T + 19,82.$$

Вывести уравнение зависимости теплоты испарения брома от температуры и рассчитать теплоту испарения и изменение энтропии при испарении 1,575 моль Br₂ при температуре кипения 331,2 К.

1.32. *n*-Пропиловый спирт имеет следующие значения давления пара:

$t, ^\circ\text{C}$	40	60	80	100
$P, \text{ мм рт. ст.}$	50,2	147,0	376	842,5

Представить эти данные графически так, чтобы получилась линия, близкая к прямой. Рассчитать теплоту испарения, а также точку кипения при 760 мм рт. ст.

1.33. Пропилен имеет следующие значения давления пара:

$T, \text{ К}$	150	200	250	300
$P, \text{ мм рт. ст.}$	3,82	198,0	2574	10040

Из этих данных рассчитать графически теплоту испарения и давление пара при 225 К.

1.34. При 268,2 К давление насыщенного пара твердого бензола 2279,8 Па, а над переохлажденным жидким бензолом 2639,7 Па. Вычислить изменение энергии Гиббса в процессе затвердевания 1 моль переохлажденного бензола при указанной температуре.

1.35. Вычислить мольную энтропию пара *n*-гексана при 25 °С и 1 атм, если энтропия жидкого *n*-гексана при этих условиях равна 71,1 кал/(моль·К), а зависимость P от t °С для жидкого гексана представлена следующим уравнением:

$$\lg P_{\text{мм}} = 7,158 - 1323/(240,4 + T).$$

1.36. Вычислить количество теплоты, необходимое для нагревания 1 кг TiCl_4 от 298 до 423 К. Данные о теплоемкости взять из справочника. Зависимость давления пара (Па) над жидким TiCl_4 от температуры выражается уравнением $\lg P = 8,56 - 1450/T$.

1.37. Рассчитать давление пара воды при 200 °С, принимая, что а) $\Delta H_{\text{исп}} = 40,67$ кДж/моль и не зависит от температуры; б) $\Delta C_P = -42$ Дж/(моль·К).

ГЛАВА 2. ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ. РАВНОВЕСИЕ ЖИДКОСТЬ – ТВЕРДАЯ ФАЗА

Для двухкомпонентной или бинарной системы, на равновесие в которой из внешних факторов оказывает влияние только давление и температура, правило фаз Гиббса выражается уравнением

$$f = 4 - \Phi \quad (2.1)$$

Следовательно, в двухкомпонентной системе число фаз, находящихся в равновесии, не может быть больше четырех ($f = 0$, если $\Phi = 4$), а максимальное число независимых параметров состояния системы, т.е. термодинамических степеней свободы, равно трем – давление, температура и концентрация x_1 одного из компонентов, выраженная в массовых или молярных долях или процентах ($f = 3$, если $\Phi = 1$). При выбранных параметрах состояния (P, T, x_1) состояние двухкомпонентной системы и равновесие фаз в ней можно охарактеризовать с помощью трехмерной пространственной фазовой диаграммы, так как при выбранном способе выражения состава на одной оси можно отложить концентрации обоих компонентов ($x_2 = 1 - x_1$). Однако для характеристики состояния двухкомпонентных систем чаще используют плоские диаграммы состояния, построенные в координатах температура – состав или давление – состав, представляющими собой сечения пространственной диаграммы при $P = const$ или $T = const$.

Для изучения равновесия твердая фаза – жидкость широко применяются диаграммы плавкости, выражающие зависимость температур плавления смесей от их состава. Вид диаграмм плавкости определяется взаимной растворимостью компонентов в жидком и твердом состояниях. Перед знакомством с основными типами диаграмм плавкости определимся с основными понятиями.

Фигуративная точка – любая точка на диаграмме, характеризующая состояние системы.

Нода – линия, соединяющая на диаграмме составы сопряженных фаз, находящихся в равновесии. Условиями равновесия являются равенство температур, давлений и химических потенциалов сосуществующих фаз.

Линия ликвидуса показывает зависимость температуры начала кристаллизации (или температуры конца плавления) от состава жидкой фазы или зависимость растворимости компонентов от температуры.

Линия солидуса описывает зависимость температуры конца кристаллизации (или температуры начала плавления) от состава твердой фазы.

Эвтектическая точка (эвтектика) соответствует трехфазному равновесию, когда из расплава одновременно кристаллизуются две твердые фазы.

Перитектическая точка (перитектика) проявляется часто в виде перегиба на кривой ликвидуса, также соответствует равновесию трех фаз в случае, когда одна твердая фаза исчезает, а другая, наоборот, появляется (т.е. имеет место перекристаллизация).

2.1. Диаграмма плавкости системы, компоненты которой полностью не растворимы друг в друге и в жидком, и в твердом состояниях

На диаграмме состояния данного типа (рис. 2.1) можно выделить всего три области, ограниченные линиями, отвечающими температурам плавления чистых веществ A и B . На линии между областями I и II – линии ликвидуса – сосуществуют три фазы: кристаллы и расплав чистого компонента A и расплав B . На линии, разделяющей области II и III – линии солидуса, – также находятся в равновесии три фазы: кристаллы и расплав чистого компонента B и кристаллы A . Все три области – I , II и III являются гетерогенными. В них одновременно сосуществуют по две фазы.

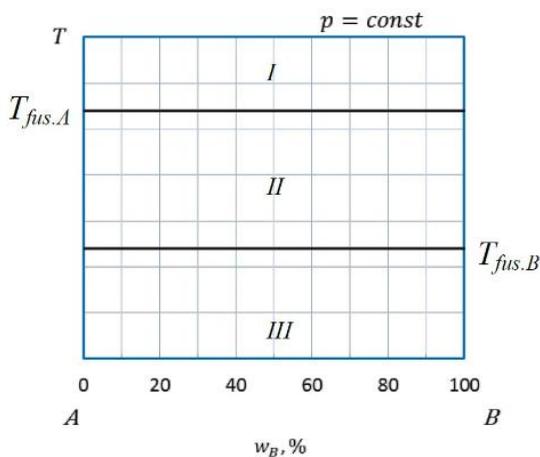


Рисунок 2.1 – Диаграмма состояния системы $A - B$, компоненты которой полностью не растворимы друг в друге в жидком и твердом состояниях:

I – двухфазный расплав A и B , II – расплав B и кристаллы A ,
 III – кристаллы A и B

При рассмотрении процесса охлаждения любого состава системы $A-B$ первыми из расплава при достижении температуры кристаллизации (температуры плавления) $T_{fus.A}$ начинают выпадать кристаллы компонента A . После полного перехода компонента A из жидкой фазы в твердую температура во всем температурном интервале области II монотонно понижается. По достижении линии $T_{fus.A}$ начинается и при этой же температуре заканчивается осаждение кристаллов B . Ниже в области III в системе находится смесь двух видов кристаллов A и B .

2.2. Диаграмма плавкости системы, компоненты которой неограниченно растворимы друг в друге в жидком и в твердом состояниях

Системы с неограниченной взаимной растворимостью называют изоморфными смесями. Изоморфные смеси – это кристаллические фазы переменного состава, образованные двумя или более изоморфными компонентами. Под изоморфными компонентами понимают кристаллические вещества, схожие по химическому составу и по структуре, способные образовывать кристаллы смешанного состава. Основным признаком изоморфных веществ является способность их атомов или ионов к взаимному замещению с образованием твердых растворов.

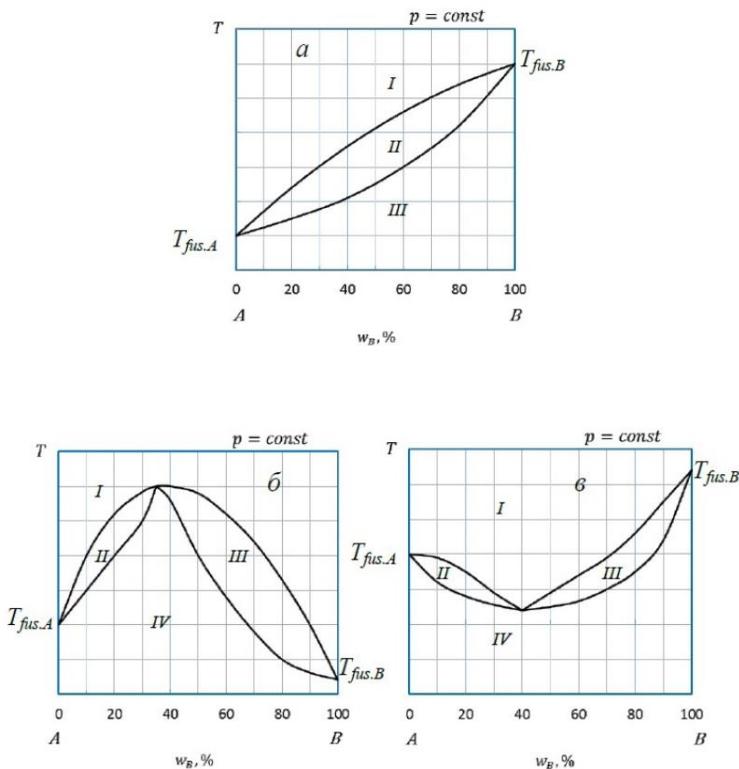


Рисунок 2.2 – Диаграммы состояния системы А – В, компоненты которых полностью растворимы друг в друге в жидком и твердом состояниях:

- а:* I – двухкомпонентный расплав А и В; II – двухкомпонентный расплав А и В и твердый раствор компонентов А и В;
 III – твердый раствор А и В;
- б, в:* I – двухкомпонентный расплав А и В; II, III – двухкомпонентный расплав А и В и твердый раствор компонентов А и В;
 IV – твердый раствор А и В

Для систем с неограниченной взаимной растворимостью компонентов как в жидком, так и в твердом состояниях из-

вестны три типа диаграмм плавкости (рис. 2.2). Твердыми фазами в таких системах являются твердые растворы с неограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии. На этих диаграммах верхние кривые – линии ликвидуса, нижние кривые – линии солидуса. В системах первого типа (рис. 2.2, а) при увеличении концентрации компонента *B* в расплаве температура начала кристаллизации из него твердого раствора непрерывно повышается. Линия ликвидуса имеет вид непрерывной кривой, все точки которой лежат между температурами кристаллизации чистых компонентов *A* и *B*. В системах второго типа (рис. 2.2, б) температура кристаллизации твердого раствора из расплава понижается при добавлении одного компонента к другому. Линия ликвидуса имеет вид непрерывной кривой, проходящей через минимум. В системах третьего вида (рис. 2.2, в) температура начала кристаллизации твердого раствора из расплава повышается при добавлении одного компонента к другому. Линия ликвидуса имеет вид непрерывной кривой, проходящей через максимум. При кристаллизации из расплава твердого раствора в большинстве случаев изменяются составы как расплава, так и твердого раствора.

Непрерывные твердые растворы замещения подобны неограниченно смешивающимся жидкостям, а диаграммы плавкости похожи на соответствующие диаграммы перегонки, подчиняются правилам Розебома, схожим с законами Гиббса-Коновалова.

I правило Розебома: твердый раствор по сравнению с сосуществующей с ним жидкостью относительно обогащен тем

компонентом, добавление которого повышает температуру начала равновесной кристаллизации.

II правило Розебома: в точках экстремумов диаграмм плавкости равновесные твердые и жидкие фазы имеют одинаковый состав.

Системы с неограниченной взаимной растворимостью компонентов в жидком и твердом состояниях встречаются довольно часто. Наиболее распространенными являются системы первого и второго типа. Примерами систем первого типа могут служить системы Ag – Au, Co – Ni, Fe – Ni, Fe – Co, Mo – W, PbCl₂ – SnCl₂, KCl – TiCl. Примерами систем второго типа являются системы Co – Mn, Au – Cu, Co – Cr, Mn – Ni, KCl – KBr, CaCl₂ – SnCl₂.

2.3. Диаграммы плавкости системы, компоненты которой неограниченно растворимы в жидком и полностью не растворимы друг в друге в твердом состояниях

2.3.1. Системы без образования химических соединений

В системах, не образующих химических соединений, при охлаждении расплава любого состава всегда кристаллизуются чистые компоненты. Диаграмма плавкости подобной системы представлена на рис. 2.3.

В отличие от чистых компонентов кристаллизация (плавление) большинства двухкомпонентных систем происходит не при постоянной температуре, а в определенном температурном интервале, который определяется составом системы. Минимальная температура, при которой заканчива-

ется кристаллизация расплава любого состава (или начинается плавление твердой двухкомпонентной системы), называется эвтектической температурой.

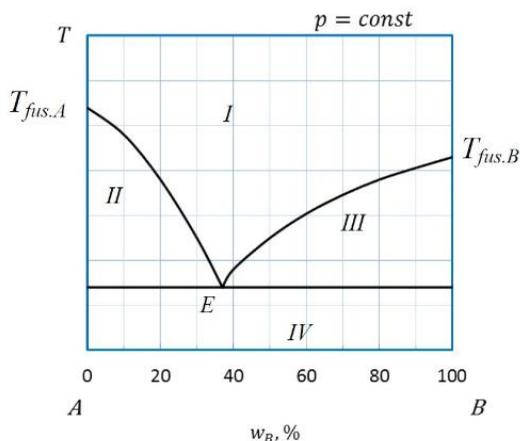


Рисунок 2.3 – Диаграмма состояния системы А – В, компоненты которых неограниченно растворимы в жидком и полностью не растворимы друг в друге в твердом состоянии:
I – двухкомпонентный расплав А и В; *II* – двухкомпонентный расплав А и В и кристаллы А; *III* – двухкомпонентный расплав А и В и кристаллы В; *IV* – кристаллы А и В

Фигуративная точка *E* – точка пересечения линий ликвидуса с линией солидуса – характеризует состав расплава, который находится в равновесии одновременно с кристаллами компонентов А и В. Точка *E* называется эвтектической точкой, а соответствующий расплав – эвтектическим расплавом. Смесь кристаллов компонентов А и В, выпадающего из этого расплава, называется эвтектической смесью или просто эвтектикой. Эвтектика кристаллизуется при постоянной темпе-

ратуре, при этом система инвариантна. В этом сходство эвтектики с чистыми компонентами.

Линии ликвидуса и солидуса делят диаграмму плавкости на ряд областей: I – жидкий расплав ($f = 2 - 1 + 1 = 2$), II – жидкий расплав и кристаллы компонента А ($f = 2 - 2 + 1 = 1$), III – жидкий расплав А и В и кристаллы компонента В ($f = 2 - 2 + 1 = 1$), IV – кристаллы компонентов А и В ($f = 2 - 2 + 1 = 1$). При температурах ниже эвтектической система условно моновариантна. При сохранении постоянства состава равновесных фаз произвольно можно изменять только температуру, при изменении которой будут меняться молярные объемы равновесных фаз.

Диаграммы плавкости с простой эвтектикой, состоящей из чистых компонентов, встречаются довольно часто среди металлических, солевых, органических систем, например, системы Ag – Pb, Zn – Sn, Bi – Cd, KCl – LiCl, AgBr – KCl, хлорид бензоила – дифенил.

2.3.2. Системы с образованием химических соединений, плавящихся конгруэнтно

Плавление называется конгруэнтным (от латинского слова *congruentis* – совпадающий), если состав жидкости совпадает с составом твердого химического соединения, из которого жидкость образовалась. Такие химические соединения являются устойчивыми и плавятся без разложения. Диаграмма плавкости двухкомпонентной системы с образованием одного химического соединения, плавящегося конгруэнтно, представлена на рис. 2.4. Эта диаграмма является

как бы сочетанием двух диаграмм плавкости, каждая из которых имеет одну эвтектику.

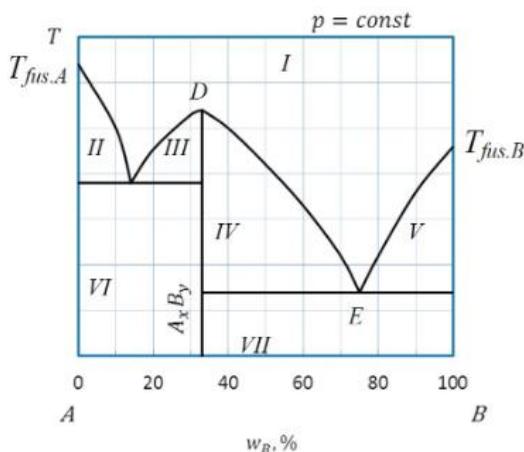


Рисунок 2.4 – Диаграмма состояния системы А – В, компоненты которой неограниченно растворимы в жидком состоянии и образуют между собой в твердом состоянии химическое соединение, плавящееся конгруэнтно:

I – двухкомпонентный расплав А и В; II – двухкомпонентный расплав А и В и кристаллы А; III, IV – двухкомпонентный расплав А и В и кристаллы химического соединения A_xB_y ; V – двухкомпонентный расплав А и В и кристаллы В; VI – кристаллы А и кристаллы химического соединения A_xB_y ; VII – кристаллы химического соединения A_xB_y и кристаллы В

Вертикаль, опущенная из точки D на ось состава, определяет состав химического соединения. Если А и В – металлы, то соединение A_xB_y называют интерметаллидом. Так как в рассматриваемой системе А – В образуется одно химическое соединений, то из расплава кристаллизоваться могут три твердые фазы: компонент А, компонент В и химическое соединение A_xB_y . Прибавление компонентов А или В к химиче-

скому соединению приводит к понижению температуры начала кристаллизации из расплава химического соединения. В связи с этим линия ликвидуса конгруэнтно плавящегося химического соединения имеет максимум (фигуративная точка D), отвечающий температуре плавления химического соединения A_xB_y . Положение этого максимума строго соответствует составу образующегося соединения. Система, соответствующая точке D, условно инвариантна ($f = 1 - 2 + 1 = 0$). В различных системах вид максимума на кривой плавкости химического соединения разный и зависит от степени диссоциации соединения при температуре плавления.

Примерами систем с одним конгруэнтно плавящимся соединением являются системы Sn – Mg, Mg – Si, $CaCl_2$ – KCl. Если компоненты A и B образуют несколько химических соединений, плавящихся конгруэнтно, на диаграмме плавкости каждому химическому соединению отвечает свой максимум (например, системы Ag – Ca, Cu – Mg, Al_2O_3 – CaO, Na_2O – SiO_2).

2.3.3. Системы с образованием химических соединений, плавящихся инконгруэнтно

Плавление называется инконгруэнтным (от латинского слова *incongruentis* – несопадающий), если состав жидкости не совпадает с составом твердого химического соединения, из которого жидкость образовалась. Такие химические соединения являются неустойчивыми и разлагаются при более низких температурах, чем их температура плавления. Диаграмма плавкости двухкомпонентной системы с образовани-

ем одного химического соединения, плавящегося инконгруэнтно, представлена на рис. 2.5.

При образовании химического соединения, плавящегося инконгруэнтно, максимум, отвечающий температуре плавления этого соединения, не реализуется и попадает в область, находящуюся под линией ликвидуса одного из компонентов. Такой максимум называется скрытым. Это связано с тем, что химическое соединение устойчиво только до температуры, соответствующей точке Р. При этой температуре химическое соединение распадается на жидкий расплав и кристаллы компонента А. Точка Р называется переходной или перитектической точкой. В процессе распада химического соединения расплав находится в равновесии с двумя твердыми фазами (химическое соединение и компонент А), поэтому система условно инвариантна ($f = 2 - 3 + 1 = 0$). При исчезновении кристаллов химического соединения система становится условно моновариантной ($f = 2 - 2 + 1 = 1$). Примерами систем с одним инконгруэнтно плавящимся соединением являются системы К – Na, Au – Sb и др. Если компоненты А и В образуют несколько химических соединений, плавящихся инконгруэнтно, на диаграмме плавкости каждому химическому соединению отвечает свой скрытый максимум (например, системы $\text{ZnCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ и др.).

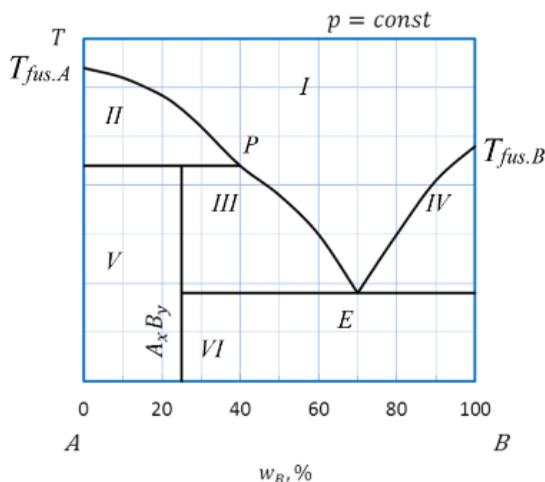


Рисунок 2.5 – Диаграмма состояния системы А – В, компоненты которой неограниченно растворимы в жидком состоянии и образуют между собой в твердом состоянии химическое соединение, плавящееся инконгруэнтно:

I – двухкомпонентный расплав А и В; II – двухкомпонентный расплав А и В и кристаллы А; III – двухкомпонентный расплав А и В и кристаллы химического соединения A_xB_y , IV – двухкомпонентный расплав А и В и кристаллы В; V – кристаллы А и кристаллы химического соединения A_xB_y ; VI кристаллы химического соединения A_xB_y и кристаллы В

2.4. Диаграмма плавкости системы, компоненты которой неограниченно растворимы в жидком и ограниченно растворимы друг в друге в твердом состояниях

В системах с ограниченной взаимной растворимостью компонентов в твердом состоянии из расплавов кристаллизуются не чистые компоненты, а твердые растворы. Примеры диаграмм плавкости подобных систем представлены на рис. 2.6.

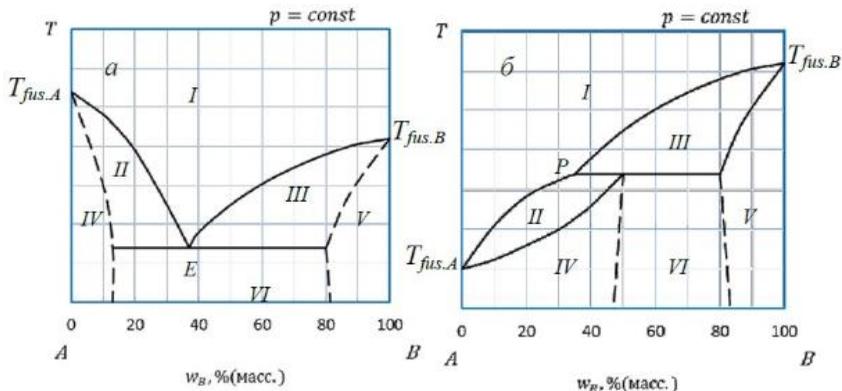


Рисунок 2.6 – Диаграммы состояния системы А – В, компоненты которой неограниченно растворимы в жидком состоянии и ограниченно растворимы друг в друге в твердом состоянии:
 I – двухкомпонентный расплав А и В; II – двухкомпонентный расплав А и В и твердый раствор В в А; III – двухкомпонентный расплав А и В и твердый раствор А в В, IV – твердый раствор В в А; V – твердый раствор А в В; VI – твердый раствор А в В и твердый раствор В в А

Диаграммы плавкости таких систем могут быть двух типов. В системах первого типа (рис. 2.6, а) состав эвтектического расплава (фигуративная точка Е) является промежуточным между составами равновесных с ним твердых растворов В в А и А в В.

Ограниченная растворимость в твердом состоянии предполагает появление на диаграммах состояния областей как растворимости в твердом агрегатном состоянии (области IV и V), так и области нерастворимости (область VI). В гомогенных областях растворимости кристаллизуются твердые растворы внедрения А в В (область V) и В в А (область IV) соответственно. В областях II и III в равновесии с двухком-

понентным расплавом А и В сосуществует твердый раствор В в А или твердый раствор А в В соответственно.

Частным случаем диаграмм с ограниченной растворимостью являются диаграммы перитектоидного типа (рис. 2.6, б), т.е. с точкой перитектики Р на кривой ликвидуса. В таких диаграммах расплав состава Р обогащен по сравнению с составами твердых растворов легкоплавящимся компонентом. Распределение фаз остается таким же, как и на диаграммах эвтектоидного типа. В точке перитектики происходит перитектическое превращение кристаллов одного типа твердого раствора в другой.

2.5. Примеры решения задач

Пример 2.1. Дайте описание состояния системы Вi – Сd (рис. 2.7) в различных условиях, расшифровав значение всех полей, линий и характерных точек диаграммы.

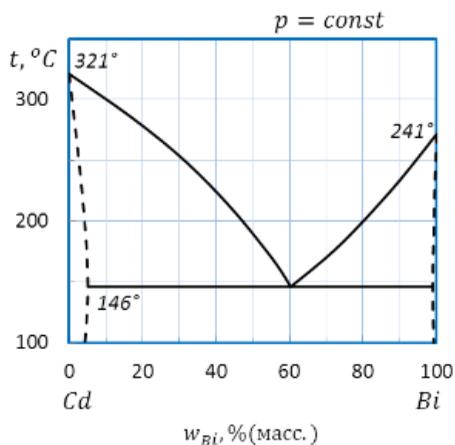


Рисунок 2.7 – Диаграмма состояния системы Вi – Сd

Решение.

По диаграмме плавкости системы $\text{Bi} - \text{Cd}$ определяем температуры плавления чистых веществ: 321°C для Cd и 241°C для Bi соответственно.

Точка E на диаграмме (рис. 2.8) соответствует эвтектическому составу расплава. Прямая, проходящая через эту точку, называется линией эвтектики.

Кривая $T_{fus,Cd} - E - T_{fus,Bi}$ – линия ликвидуса, показывает состав жидкой фазы.

Ломаная $T_{fus,Cd} - E' E'' - T_{fus,Bi}$ называется линией солидуса, позволяет определить состав твердой фазы.

Выше линии ликвидуса в области I система является гомогенной или однофазной, это область существования жидкой фазы (расплава).

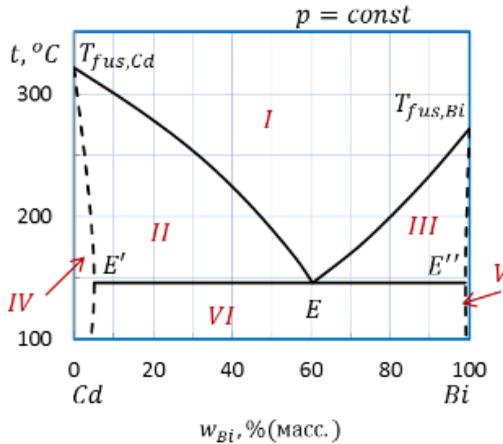


Рисунок 2.8 – Диаграмма состояния системы $\text{Bi} - \text{Cd}$:
 области: I – расплав, II – расплав и твердый раствор Bi в Cd ,
 III – расплав и твердый раствор Cd в Bi , IV – твердый раствор Bi в Cd ,
 V – твердый раствор Cd в Bi , VI – твердые растворы Cd в Bi и Bi в Cd .

Линии: $T_{fus,Cd} - E - T_{fus,Bi}$ – линия ликвидуса,
 $T_{fus,Cd} - E' E'' - T_{fus,Bi}$ – линия солидуса, $E' E E''$ – линия эвтектики

Ниже линии ликвидуса система гетерогенная, т.е. двух-фазная. В области *II* сосуществует расплав и твердый раствор Bi в Cd , в области *III* – расплав и твердый раствор Cd в Bi , *IV* – твердый раствор Bi в Cd , в гомогенной области *V* – твердый раствор Cd в Bi . Ниже линии эвтектики в гетерогенной области *VI* сосуществуют оба твердых раствора совместно, Cd в Bi и Bi в Cd .

На линии эвтектики $E'E''$ в равновесии находятся сразу три фазы: два твердых раствора составов E' и E'' и расплав состава E .

Пример 2.2. Определите температуру начала кристаллизации расплава *I* (30 % масс. Bi , 300 °С) системы $\text{Bi} - \text{Cd}$ (рис. 2.7) и состав первых кристаллов. Как изменяется состав расплава и твердой фазы при охлаждении?

Решение.

Опускаем перпендикуляр от точки *I* на ось состава (рис. 2.9). Прямая пересекает линию ликвидуса $T_{fus,Cd} - E - T_{fus,Bi}$ при температуре 250 °С в точке *a* – температуре начала кристаллизации.

Для определения состава первых кристаллов проводим при постоянной температуре внутри гетерогенной области *ноду* (линию, соединяющую фазы, находящиеся в равновесии) от линии пересечения кривой ликвидуса до линии солидуса $T_{fus,Cd} - E'E'' - T_{fus,Bi}$ – точка *b*. Первые кристаллы – твердый раствор Bi в Cd состава примерно 2 % масс. Bi и 98 % масс. Cd .

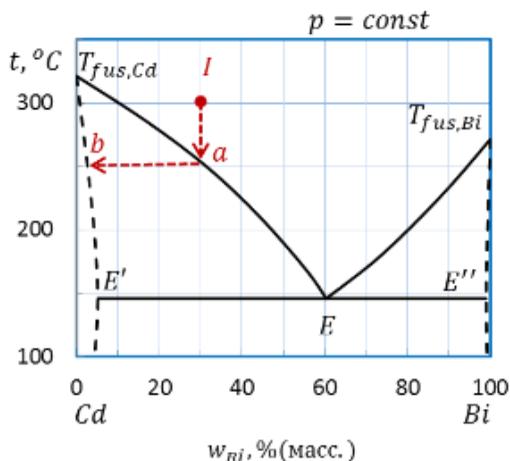


Рисунок 2.9 – Диаграмма состояния системы Bi – Cd.
 Определение температуры начала кристаллизации расплава I и состава первых кристаллов

При дальнейшем охлаждении (рис. 2.10) от точки a до точки a' в системе сосуществуют две фазы: расплав и твердый раствор Bi в Cd. Состав твердого раствора при понижении температуры меняется по кривой $T_{fus,Cd} - E'$ от b (2 % масс. Bi) до точки E' (5 % масс. Bi), поскольку при какой бы температуре внутри этой области ни проводили бы ноду, один ее конец упирается в линию солидуса $T_{fus,Cd} - E'$, ограничивающую область существования твердого раствора. Другой конец ноды оказывается на линии ликвидуса $T_{fus,Cd} - E$. Состав жидкой фазы при понижении температуры от точки a до точки a' меняется от точки a (30 % масс. Bi) до точки E (60 % масс. Bi) по кривой ликвидуса.

Таким образом, при кристаллизации жидкости исходного состава I меняется состав как твердой, так и жидкой фаз. В обеих фазах при понижении температуры увеличивается

содержание Bi , количество твердого раствора увеличивается, количество расплава уменьшается.

По достижении линии эвтектики $E'EE''$ из последних капелек расплава состава E помимо твердого раствора состава E' начинает кристаллизоваться еще один твердый раствор состава E'' (примерно 98 % масс. Bi). Температура системы остается постоянной, пока кристаллизация полностью не закончится.

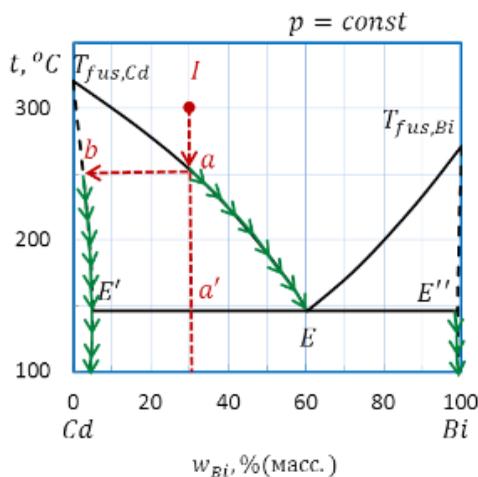


Рисунок 2.10 – Диаграмма состояния системы $Bi - Cd$.
 Определение состава фаз при охлаждении расплава I

Последующее понижение температуры свидетельствует об охлаждении гетерогенной системы, состоящей из смеси твердых растворов (рис. 2.10, стрелки на диаграмме от точек E' и E'' вниз).

Пример 2.3. Определите температуру начала плавления, количество и состав фаз при этой температуре системы состава II (80 % масс. Bi , 100 °C) диаграммы плавкости $Bi - Cd$, приведенной на рис. 2.7.

Решение.

Проводим перпендикуляр от точки II вверх (рис. 2.11). Штриховая прямая пересекает линию эвтектики $E' - E - E''$ при температуре 145 °C – температуре начала плавления.

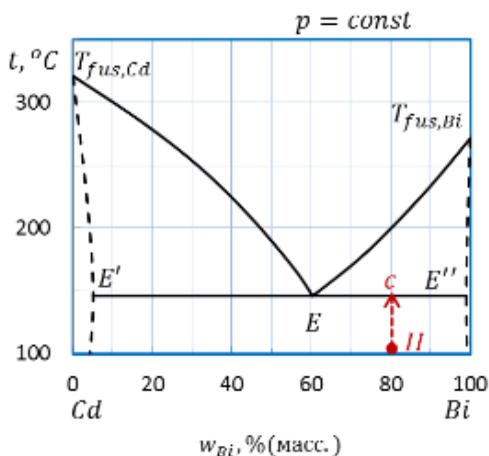


Рисунок 2.11 – Диаграмма состояния системы $Bi - Cd$.
Определение температуры начала плавления

При температуре эвтектики система состоит из трех фаз: точка E' показывает состав одной твердой фазы – твердый раствор Bi в Cd (~5 % масс. Bi), точка E'' – состав другой твердой фазы – твердый раствор Cd в Bi (~98 % масс. Bi), наконец, точка E соответствует составу первых капель жидкой фазы – эвтектического расплава. Состав расплава – 60 % масс. Bi и 40 % масс. Cd .

Пример 2.4. Какой компонент и какой массы выкристаллизуется из 800 г расплава Si-Al (рис. 2.11), содержащего 80 масс. % Si, при его охлаждении до 700 °С?

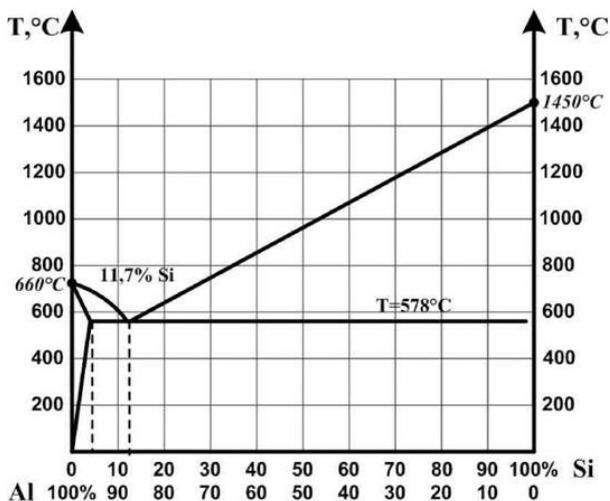


Рисунок 2.12 – Диаграмма состояния системы алюминий-кремний

Решение.

Согласно диаграмме состояния выкристаллизуется кремний. Для расчета массы кремния воспользуемся правилом рычага. Обозначим $m_{\text{ТВ}} = x$, масса жидкости $(800 - x)$. По правилу рычага:

$$\frac{x}{800 - x} = \frac{80 - 20}{100 - 20}$$

$$x = (800 - x) \cdot 3$$

$$m_{\text{Si}} = x = 600 \text{ г}$$

Теперь решим задачу методом неизменного компонента. При 700 °С весь алюминий сосредоточен в жидкости, содержащей 80 % Al, т.е. неизменный компонент – Al. В исходной

смеси его масса равна

$$m_{Al} = 800 \cdot 0,2 = 160 \text{ г}$$

Составляем пропорцию

$$160 - 80 \%$$

$$x - 100 \%$$

$$x = \frac{100 \cdot 160}{80} = 200 \text{ г}$$

$$m_{Si} = 800 - 200 = 600 \text{ г}$$

Ответ: 600 г кремния выкристаллизуется при охлаждении расплава до 700 °С.

Пример 2.5. Сколько грамм и какого компонента нужно добавить к 1 кг системы Al – Si (рис. 2.12), содержащей 60 % масс. Si при $T = 900 \text{ °С}$, чтобы перевести ее в жидкое состояние при $T = \text{const}$?

Решение.

Согласно диаграмме, при 900 °С система перейдет в жидкое состояние, если содержание кремния будет меньше 43 %. Примем, что состав получаемого жидкого расплава 40 % Si и 60 % Al, т.е. в данном случае неизменяемый компонент кремний и его масса равна:

$$m_{Si} = 1000 \cdot 0,6 = 600 \text{ г}$$

Составляем пропорцию, учитывая, что в полученной жидкости кремния стало 40 %:

$$600 - 40 \%$$

$$x - 100 \%$$

Находим $x = 1500 \text{ г}$. Эта величина – масса всей полученной в результате добавления алюминия жидкости, а масса

исходной смеси 1000 г. Следовательно, нужно добавить алюминия:

$$m_{Al} = 1500 - 1000 = 500 \text{ г}$$

Ответ: для перевода системы в жидкое состояние нужно добавить 500 г алюминия.

Пример 2.6. Пользуясь диаграммой Cs – Na (рис. 2.13), рассчитайте массу чистого цезия, если 2,0 кг жидкого раствора, содержащего 60 % мол. цезия, охладили до -40°C .

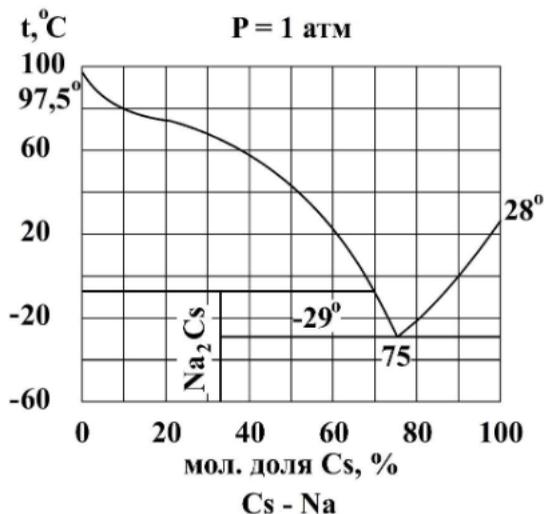


Рисунок 2.13 – Диаграмма состояния системы цезий-натрий

Решение.

При данном составе и температуре в системе будут находиться в равновесии две твердые фазы – Cs и Na₂Cs. Рассчитаем мольный состав системы:

$$n = \frac{g}{\sum x_i M_i} = \frac{g}{x_{Cs} M_{Cs} + x_{Na} M_{Na}} = \frac{2000}{0,6 \cdot 133 + 0,4 \cdot 23} = 22,5 \text{ моль}$$

$$n_{Na} = n \cdot x_{Na} = 22,5 \cdot 0,4 = 9 \text{ моль}$$

$$n_{Cs} = n - n_{Na} = 22,5 - 9 = 13,5 \text{ моль}$$

Весь натрий, содержащийся в системе, присутствует только в фазе Na₂Cs, а цезий присутствует в обеих фазах.

$$n_{Cs \text{ в } Na_2Cs} = n_{Na} \frac{x_{Cs \text{ в } Na_2Cs}}{x_{Na \text{ в } Na_2Cs}} = 9 \cdot \frac{0,333}{0,667} = 4,5 \text{ моль}$$

$$n_{Cs \text{ чист}} = n_{Cs} - n_{Cs \text{ в } Na_2Cs} = 13,5 - 4,5 = 9 \text{ моль}$$

$$g_{Cs \text{ чист}} = n_{Cs \text{ чист}} \cdot M_{Cs} = 9 \cdot 133 = 1195 \text{ г}$$

Ответ: 1195 г.

2.6. Задачи для самостоятельного решения

2.1. Расплав Al-Si (рис. 2.12) массой 10 кг, содержащий 20 % масс алюминия, охладили до 900 °С. Какой количество кремния останется в жидком расплаве при этой температуре?

2.2. Диаграмма, описывающая равновесие «жидкость – тв. тело» (например, для смеси LiCl-NaCl), имеет вид, представленный на рис. 2.14).

Определить, какие, сколько и какого состава фазы присутствуют в системе в точках 1, 2, 3, 4, если при температуре T₁ было расплавлено 15 молей смеси.

Подсчитать число независимых термодинамических переменных в точках 3 и 4.

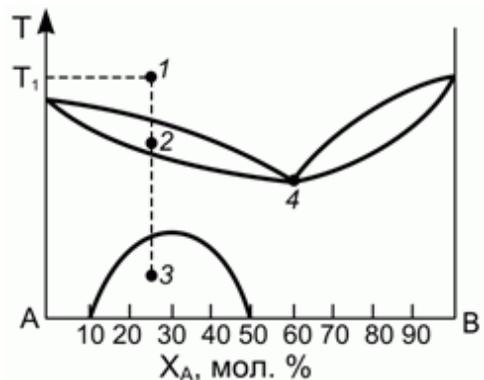


Рисунок 2.14 – Диаграмма состояния к задаче 2.2

2.3. Дайте описание состояния системы в различных условиях, расшифровав значение всех полей, линий и характерных точек диаграммы плавкости системы Si – Ag (рис. 2.15).

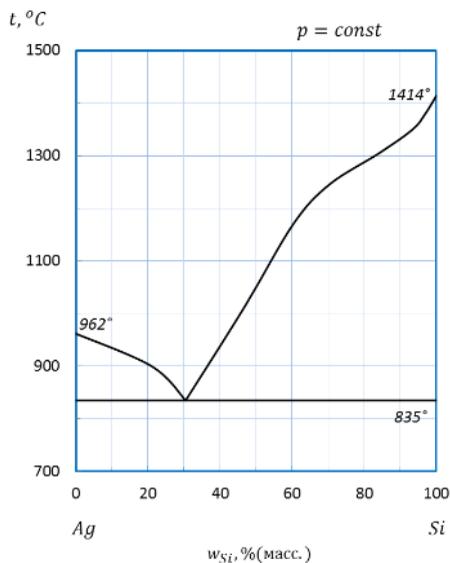


Рисунок 2.15 – Диаграмма состояния системы Si – Ag

2.4. Определите температуру начала кристаллизации расплава состава 60 % масс. Si при 900 °С и состав первых кристаллов для системы Si – Ag (рис. 2.15). Как изменяется состав расплава и твердой фазы при охлаждении?

2.5. Определите температуру начала плавления, количество и состав фаз при температуре 900 °С для системы состава 20 % масс. Si (рис. 2.15).

2.6. Вычислите массы равновесных фаз при температуре 900 °С и 700 г исходной смеси состава 15 % масс. Si (рис. 2.15).

2.7. Дайте описание состояния системы в различных условиях, расшифровав значение всех полей, линий и характерных точек диаграммы плавкости системы Sn – Pb (рис. 2.16).

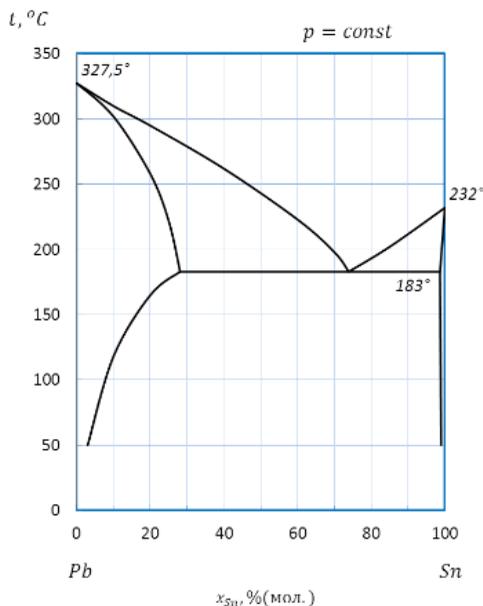


Рисунок 2.16 – Диаграмма состояния системы Sn – Pb

2.8. Определите температуру начала кристаллизации расплава состава 60 % масс. Sn при 250 °С и состав первых кристаллов для системы Sn – Pb (рис. 2.16). Как изменяется состав расплава и твердой фазы при охлаждении?

2.9. Определите температуру начала плавления, количество и состав фаз при температуре 250 °С для системы состава 10 % масс. Sn (рис. 2.16).

2.10. Вычислите массы равновесных фаз при температуре 200 °С и 4 кг исходной смеси состава 50 % масс. Sn (рис. 2.16).

2.11. Дайте описание состояния системы в различных условиях, расшифровав значение всех полей, линий и характерных точек диаграммы плавкости системы $TiNO_2 - NaNO_2$ (рис. 2.17).

2.12. Определите температуру начала кристаллизации расплава состава 10 % масс. $TiNO_2$ при 150 °С и состав первых кристаллов для системы $TiNO_2 - NaNO_2$ (рис. 2.17). Как изменяется состав расплава и твердой фазы при охлаждении?

2.13. Определите температуру начала плавления, количество и состав фаз при температуре 180 °С для системы состава 90 % масс. $TiNO_2$ (рис. 2.17).

2.14. Вычислите массы равновесных фаз при температуре 180 °С и 300 г исходной смеси состава 20 % масс. $TiNO_2$ (рис. 2.17).

2.15. Дайте описание состояния системы в различных условиях, расшифровав значение всех полей, линий и характерных точек диаграммы плавкости системы $PbCl_2 - KCl$ (рис. 2.18).

2.16. Определите температуру начала кристаллизации расплава состава 60 % масс. PbCl_2 при 450 °С и состав первых кристаллов для системы $\text{PbCl}_2 - \text{KCl}$ (рис. 2.18). Как изменяется состав расплава и твердой фазы при охлаждении?

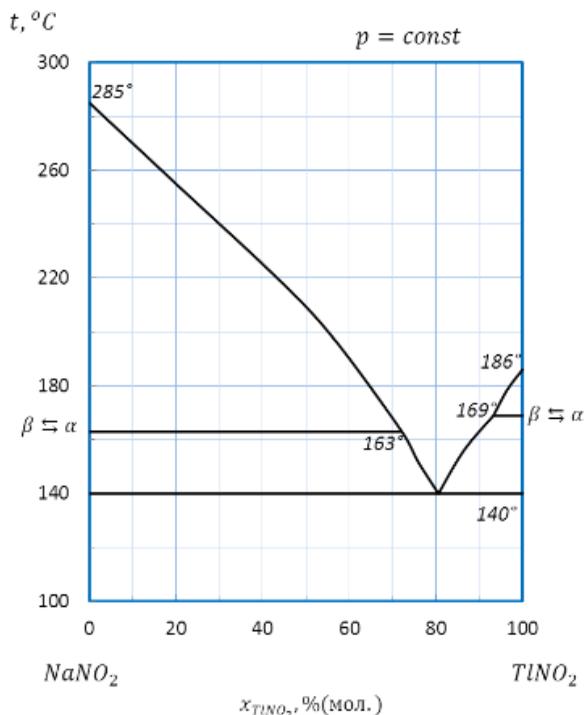


Рисунок 2.17 – Диаграмма состояния системы $\text{TlNO}_2 - \text{NaNO}_2$

2.17. Определите температуру начала плавления, количество и состав фаз при температуре 450 °С для системы состава 50 % масс. PbCl_2 (рис. 2.18).

2.18. Вычислите массы равновесных фаз при температуре 450 °С и 500 г исходной смеси состава 40 % масс. PbCl_2 (рис. 2.18).

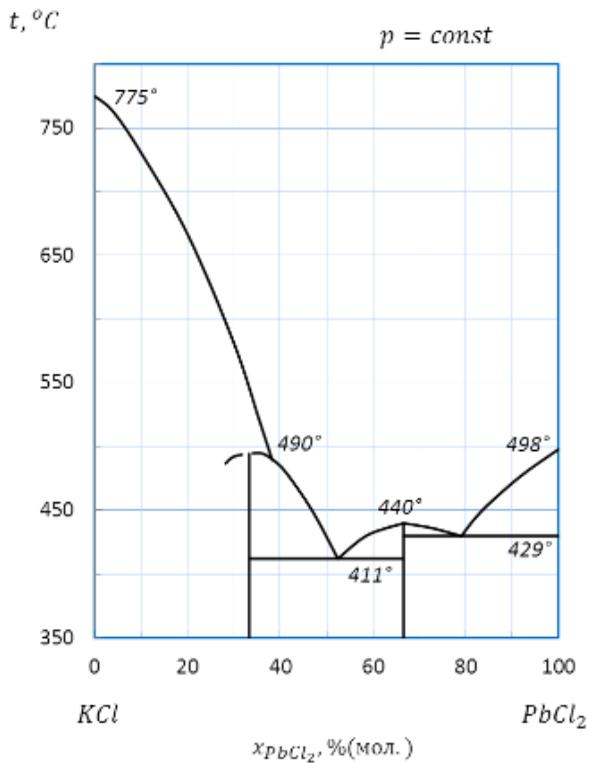


Рисунок 2.18 – Диаграмма состояния системы $PbCl_2 - KCl$

ГЛАВА 3. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

3.1. Закон действия масс. Константа равновесия

Химическим равновесием называется такое состояние обратимого процесса $aA + bB \rightleftharpoons dD + cC$, при котором скорость прямой реакции равна скорости обратной реакции. Химическое равновесие помимо равенства скоростей прямой и обратной реакций и постоянства концентраций при неизменных внешних условиях обладает еще тремя следующими признаками:

1) подвижностью, т.е. способностью самопроизвольно восстанавливаться после незначительного воздействия на систему;

2) возможностью достижения равновесия как со стороны исходных веществ, так и со стороны продуктов реакции;

3) минимальным значением изобарного потенциала в изобарно-термическом процессе и равенствами

$$\begin{aligned} (dG)_{P,T} &= 0, \\ \sum (\mu_i dn_i)_{P,T} &= 0. \end{aligned} \quad (3.1)$$

Уравнения (3.1) являются фундаментальными термодинамическими условиями равновесия в открытых системах.

Равновесие в обратимых химических реакциях описывается законом действующих масс Гульдберга и Вааге (1867). Этот закон устанавливает постоянство отношения произведения равновесных концентраций (или давлений) продуктов реакции к произведению концентраций (или давлений) исходных веществ, взятых в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам (при $T = const$).

Для термодинамического вывода закона действия масс рассмотрим гомогенную газовую реакцию при Р и Т = const, где а, b, с, d – стехиометрические коэффициенты. Для того, чтобы применить к данной реакции условие равновесия (3.1), надо иметь в виду, что бесконечно малые изменения масс компонентов dn_A , dn_B , dn_C , dn_D не являются независимыми, а связаны стехиометрическими соотношениями:

$$\frac{dn_A}{-a} = \frac{dn_B}{-b} = \frac{dn_C}{c} = \frac{dn_D}{d} = d\lambda \quad (3.2)$$

или в общем случае $dn_i = \nu_i \chi$, где ν_i – стехиометрический коэффициент; χ – химическая переменная, которая показывает степень продвижения реакции, т.е. массу каждого компонента, вступившего к данному моменту в реакцию в соответствии со стехиометрическими коэффициентами реакциями ($d\chi > 0$). Учитывая (3.2) и условие равновесия (3.1) можно записать в виде:

$$\sum (\mu_i \nu_i) d\chi = 0, \quad (3.3)$$

где ν_i – стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции.

Так как по определению $d\chi$ всегда больше нуля, то:

$$\sum (\mu_i \nu_i) = 0, \quad (3.4)$$

Равенство (3.4) выражает условие равновесия химической реакции в удобной форме. В применении к рассмотренной нами реакции условие равновесия (3.4) запишется в виде:

$$c\mu_C + d\mu_D - a\mu_A - b\mu_B = 0 \quad (3.5)$$

Если ко всем участникам реакции применимы законы идеальных газов и $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln P_i$, где P_i – парциальное давление i-го компонента, то

$$(c\mu_C^0 + d\mu_D^0 - a\mu_A^0 - b\mu_B^0) + RT(c \ln P_C + d \ln P_D - a \ln P_A - b \ln P_B) = 0$$

или в общем случае

$$\sum v_i \ln P_i = -\frac{\sum v_i \mu_i^0(T)}{RT} = f(T). \quad (3.6)$$

При постоянстве температуры правая часть уравнения (3.6) постоянная. Обозначим ее через $\ln K_P$:

$$\ln \frac{P_D^d P_C^c}{P_A^a P_B^b} = -\ln K_P$$

или

$$\ln \prod_i (P_i)^{v_i} = -\frac{\sum v_i \mu_{i,P}(T)}{RT} = \ln K_P \quad (3.7)$$

для рассматриваемой реакции

$$K_P = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} \quad (3.8)$$

K_P – константа равновесия газовой реакции, компоненты которой являются идеальными газами. Для неидеальных газом вместо давления следует использовать фугитивность (летучесть):

$$K_f = \frac{f_C^c f_D^d}{f_A^a f_B^b}. \quad (3.9)$$

Константу равновесия можно записать также через молярные концентрации (K_C) и через мольные доли вещества (K_x). Для идеальных газов

$$P_i = \frac{n_i RT}{V} = C_i RT,$$

где n_i – число молей вещества; V – общий объем системы; C_i – концентрация [моль/л]. Подставим значение $P_i = C_i RT$ в уравнение (3.8):

$$\frac{C_C^c C_D^d}{C_A^a C_B^b} (RT)^{c+d-a-b} = K_P \quad (3.10)$$

или

$$K_C = K_P (RT)^{-(c+d-a-b)}.$$

Обозначим величину $c+d-a-b$ через Δv , тогда

$$K_C = K_P (RT)^{-\Delta v}. \quad (3.11)$$

Так как для идеальных газов парциальные давления P_i связаны с общим давлением P и мольной долей выражением $P_i = x_i P$, то константу равновесия можно выразить через мольные доли в равновесной смеси:

$$\frac{x_C^c x_D^d}{x_A^a x_B^b} P^{\Delta v} = K_P \quad (3.12)$$

или

$$K_P = K_x P^{\Delta v}.$$

Константы K_C и K_P для идеальных газовых смесей зависят только от температуры, константа K_x зависит, кроме того, от общего давления в системе P .

Соотношения, аналогичные (3.8) и (3.9), могут быть выведены и для реакций в разбавленных растворах:

$$K_C = \frac{C_C^c C_D^d}{C_A^a C_B^b}. \quad (3.13)$$

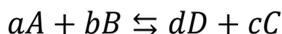
Для концентрированных растворов вместо концентраций компонентов следует пользоваться активностями:

$$K_a = \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b}. \quad (3.14)$$

3.2. Уравнения изотермы химической реакции

Уравнение изотермы устанавливает связь между изменениями изобарного (или изохорного) потенциала реакции ΔG (или ΔF) и константой равновесия данной обратимой реакции для заданного неравновесного состава реакционной смеси.

Рассмотрим реакцию в газовой фазе:



при $P, T = \text{const}$, но в условиях, далеких от равновесия. Допустим, что в системе имеются настолько большие количества вещества А, В, С и D, что при исчезновении a моль вещества А и b моль вещества В получается c моль вещества С и d моль вещества D и при этом состав и общее давление смеси практически не изменяются. Данное допущение эквивалентно тому, что $dn_A \approx a, dn_B \approx b, dn_C \approx c, dn_D \approx d$.

Применив законы идеальных газов

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln P'_i;$$

получим

$$\Delta G = (c\mu_{i,C}^0 + d\mu_{i,D}^0 - a\mu_{i,A}^0 - b\mu_{i,B}^0) + RT (c \ln P'_C + d \ln P'_D - a \ln P'_A - b \ln P'_B)$$

или

$$\Delta G = RT \left(\ln \frac{P'_C{}^c P'_D{}^d}{P'_A{}^a P'_B{}^b} - \ln K_P \right), \quad (3.15)$$

$$\Delta G = -RT \ln K_P + RT \sum v_i \ln P'_i,$$

где $P'_C P'_D P'_A \dots$ – неравновесные исходные парциальные давления веществ.

Для процессов, протекающих при постоянных температуре и объеме, изменение изохорного потенциала определяется как:

$$\Delta F = RT \left(\ln \frac{C'_c C'_d}{C'_a C'_b} - \ln K_C \right),$$

$$(\Delta F)_{V,T} = -RT \ln K_C + RT \sum v_i \ln C'_i . \quad (3.16)$$

Уравнения (3.15) и (3.16) называются уравнениями изотермы химической реакции (Вант-Гофф, 1886).

Отрицательные значения ΔG и ΔF , полученные расчетным путем из уравнений (3.15) и (3.16), указывают на возможность самопроизвольного протекания процесса химической реакции слева направо при данном составе реакционной смеси, знак плюс свидетельствует о том, что реакция может самопроизвольно протекать только в обратном направлении. Если ΔG и ΔF равны нулю, то система находится в равновесии. Так как

$$\Delta G = -W'_{max} \text{ и } \Delta F = -W_{max} ,$$

то уравнения изотермы (3.15) и (3.16) позволяют вычислить максимальную работу химических реакций. Для реакций в конденсированных фазах $\Delta G \approx \Delta F$.

3.3. Стандартный изобарный потенциал реакции ΔG°

До развития учения о химическом равновесии способность химической реакции к самопроизвольному протеканию определяли через тепловой эффект реакции ΔH . В соответствии с принципом Бертелло (1867) считали, что самопроизвольно могут протекать лишь те реакции, которые сопро-

вождаются выделением теплоты ($\Delta H < 0$). Однако известно, что наряду с экзотермическими реакциями, самопроизвольно могут протекать и эндотермические реакции. Применение термодинамического метода и теории химического равновесия показало, что возможность самопроизвольного течения химической реакции зависит не только от ее теплового эффекта ΔH , но и от изменения энтропии ΔS и, соответственно, от концентрации реагирующих веществ. При $T = \text{const}$ $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, именно поэтому изменение изобарного потенциала ΔG при $P, T = \text{const}$ указывает на направление химической реакции, т.к. ΔG определяется двумя составляющими – тепловым эффектом ΔH и энтропийным членом ΔS . Течению реакции в прямом направлении способствуют большие отрицательные значения ΔH (выделение тепла) и большие положительные значения ΔS (т.е. возрастание энтропии).

Способность реакции к самопроизвольному протеканию сопоставляют друг с другом с помощью стандартного изобарного потенциала реакции ΔG° (стандартное сродство), когда активности или концентрации всех участников реакции равны единице.

Таким образом, для реакции



проведенной в стандартных условиях в газовой фазе, $P_A = P_B = P_C = P_D = 1 \text{ атм}$, и тогда в соответствии с уравнением (3.15) получим

$$\Delta G_T^\circ = -RT \ln K_p \quad (3.17)$$

Следует отметить, что стандартный изобарный потенциал реакции ΔG_T° рассчитывается по формуле (3.17), если раз-

мерность константы выражена в атм; в системе СИ в правой части появляется дополнительное слагаемое. Для реакции в растворе $C_A=C_B=C_C=C_D=1$ моль/л, и

$$\Delta F_T^\circ = -RT \ln K_C \quad (3.18)$$

Важное значение уравнений (3.17) и (3.18) состоит в том, что они позволяют рассчитать константу равновесия реакции с помощью справочных данных. Действительно, т.к. изменение энергии Гиббса (или Гельмгольца) для данной реакции равно разности между алгебраическими суммами $\Delta G^\circ_{обр}$ (или $\Delta F^\circ_{обр}$) образования конечных продуктов начальных веществ

$$\Delta G_{298}^\circ = \sum_I (v_I \Delta G_{298}^\circ)_{обр.кон.} - \sum_I (v_I \Delta G_{298}^\circ)_{обр.нач.}, \quad (3.19)$$

то, рассчитав ΔG_{298}° реакции в стандартных условиях, можно вычислить константу равновесия по уравнению (3.17). Стандартные изобарные потенциалы образования веществ – важнейшие исходные величины для термодинамических расчетов константы равновесия – приведены в таблицах физико-химических величин. Если, например, $\Delta G^\circ > 0$, то $K_P < 1$ и равновесие смещено влево, т.е. при $P_A=P_B=P_C=P_D=1$ атм реакция самопроизвольно протекает в обратном направлении. Если в результате расчета получается $\Delta G^\circ = 0$ и $K_P = 1$, то при выбранной температуре исходные вещества в стандартном состоянии $P_A=P_B=1$ атм находятся в равновесии с продуктами реакции в стандартном состоянии $P_C=P_D=1$ атм. Если количества вещества не равны 1, то расчет следует проводить по формулам (3.15) и (3.16).

3.4. Зависимость константы равновесия от температуры. Уравнение изобары и изохоры реакции

Так как химическое равновесие является динамическим, то оно смещается в ту или иную сторону при изменении температуры. Функциональная зависимость константы равновесия от температуры при $P = \text{const}$ выводится на основании уравнения Гиббса-Гельмгольца

$$\Delta G = \Delta H + T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P$$

И уравнения изотермы реакции

$$\Delta G = RT \left(\ln \frac{P'_C P'_D}{P'_A P'_B} - \ln K_P \right)$$

Продифференцируем уравнение изотермы реакции по температуре, учитывая, что выбираемые произвольно парциальные давления $P'_C P'_D P'_A P'_B$ от температуры не зависят:

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P = R \ln \frac{P'_C P'_D}{P'_A P'_B} - R \ln K_P - RT \frac{d \ln K_P}{dT}. \quad (3.20)$$

Подставим в уравнение Гиббса-Гельмгольца значение ΔG из уравнения изотермы реакции и значение $\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P$ из уравнения (3.20).

$$\begin{aligned} & RT \ln \frac{P'_C P'_D}{P'_A P'_B} - RT \ln K_P = \\ & = \Delta H + RT \ln \frac{P'_C P'_D}{P'_A P'_B} - RT \ln K_P - RT^2 \frac{d \ln K_P}{dT}. \end{aligned} \quad (3.21)$$

Отсюда следует, что

$$\frac{d \ln K_P}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}.$$

При $V = const$

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2} \quad (3.22)$$

Уравнения (3.21) и (3.22) называется уравнениями изобары и изохоры реакции соответственно; они связывают в дифференциальном виде константу равновесия с тепловым эффектом реакции, проведенной при $P = const$ (ΔH) и при $V = const$ (ΔU).

Если $\Delta H > 0$, т.е. химическая реакция идет с поглощением тепла, то реакция эндотермическая; знак производной будет положительный, следовательно, константа равновесия с увеличением температуры возрастает (равновесие сдвинется вправо). Если $\Delta H < 0$, т.е. реакция экзотермическая, знак производной будет отрицательным, следовательно, константа равновесия с увеличением температуры уменьшается (равновесие сдвигается влево). Если $\Delta H = 0$, т.е. химическая реакция идет без теплового эффекта, то константа равновесия не зависит от температуры (рис. 3.1).

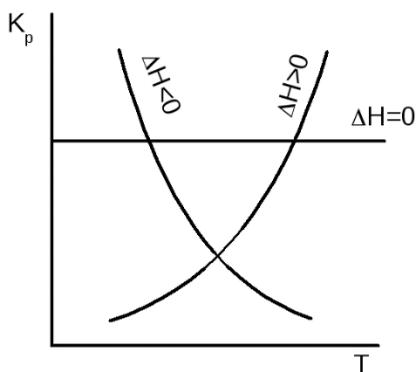


Рисунок 3.1 – Зависимость константы равновесия от температуры

Чтобы вычислить константу равновесия при любой температуре, уравнение (3.21) надо проинтегрировать. После разделения переменных имеем

$$d \ln K_p = \frac{\Delta H dT}{RT^2}. \quad (3.23)$$

Интегрирование уравнения изобары можно провести двумя способами:

1) не учитывая зависимости теплового эффекта от температуры в узком интервале температур (несколько десятков градусов):

$$\Delta H \neq f(T), \quad \sum_i \nu_i C_{pi} = \Delta C_p = 0;$$

2) с учетом зависимости теплового эффекта от температуры и с использованием теплоемкостей в виде степенных рядов для всех участников реакции

$$\Delta H = f(T), \quad \sum_i \nu_i C_{pi} = \Delta C_p = f(T).$$

В первом случае интегрирования уравнение (3.23) дает

$$\ln K_1 = -\frac{\Delta H}{RT} + B, \quad (3.24)$$

где B – константа интегрирования. Для того, чтобы по уравнению (3.24) рассчитать значение константы равновесия при какой-нибудь температуре T_2 , необходимо знать значение константы равновесия при температуре T_1 и тепловой эффект реакции ΔH :

$$\begin{aligned} \ln K_1 &= -\frac{\Delta H}{RT_1} + B; \\ \ln K_2 &= -\frac{\Delta H}{RT_2} + B; \end{aligned}$$

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = - \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = \frac{\Delta H T_2 - T_1}{R T_1 - T_2}$$

или

$$\lg \frac{K_2}{K_1} = - \frac{\Delta H}{2,3R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

Согласно уравнению (3.24) $\ln K_P$ является линейной функцией обратной величины температуры (рис.17). Тангенс угла наклона прямой $\ln K_P = f\left(\frac{1}{T}\right)$ к оси абсцисс равен $\left(-\frac{\Delta H}{R}\right)$, а отрезок на оси ординат – константе В. Из уравнения (3.17) следует, что

$$\ln K_P = - \frac{\Delta G^0}{RT}. \quad (3.25)$$

Сравнив (3.24) и (3.25) и учитывая $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S$, получим $B = \frac{\Delta S^0}{R}$. Таким образом, определив графически отрезок, отсекаемый прямой $\ln K_P = f\left(\frac{1}{T}\right)$, мы сможем определить ΔS^0 реакции (изменение энтропии в данной химической реакции).

В большом интервале температур следует учитывать зависимость теплового эффекта от температуры, которое описывается уравнение Кирхгофа:

$$\Delta H_T = \Delta H_{298} + \int_{298}^T \Delta C_P dT, \quad \text{где } \Delta C_P = \sum_i (v_i C_{Pi}); \quad (3.26)$$

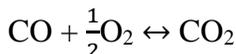
или

$$\Delta H_T = \Delta H_{298} + \Delta a'T + \frac{1}{2} \Delta b'T^2 + \frac{1}{3} \Delta c'T^3 + \dots,$$

где $\Delta a'$, $\Delta b'$, $\Delta c'$ – алгебраические суммы коэффициентов в эмпирических выражениях для теплоемкостей всех участников реакции: $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$.

3.5. Примеры решения задач

Пример 3.1. Для реакции



рассчитать константу равновесия K_p при 25°C. Сделать вывод о направлении реакции.

Решение.

Для этой реакции

$$K_p = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}}} \left[\frac{1}{\sqrt{\text{атм}}} \right].$$

Термодинамический расчет константы равновесия основан на уравнении изотермы реакции Вант-Гоффа. Для стандартных условий (парциальные давления всех участников реакции равны 1 атм) это уравнение записывается как

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p, \text{ (если } K_p \text{ выражено в атм),}$$

где ΔG° - стандартный изобарный потенциал реакции.

Расчет ΔG° при 25°C проведем на основании уравнения

$$\Delta G_{298}^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T \Delta S_{298}^\circ$$

и справочных термодинамических данных. Тепловой эффект реакции

$$\Delta H_{298}^\circ = \Delta H_{f,\text{CO}_2}^\circ - \Delta H_{f,\text{CO}}^\circ = -393,5 + 110,5 = -283 \text{ кДж/моль.}$$

Изменение энтропии химической реакции

$$\Delta S_{298}^\circ = S_{\text{CO}_2}^\circ - S_{\text{CO}}^\circ - \frac{1}{2} S_{\text{O}_2}^\circ = 213,8 - 197,7 - \frac{205,17}{2} = -86,49 \text{ Дж/К.}$$

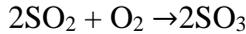
Отсюда

$$\ln K_p = \frac{-86,49}{8,314} - \frac{-283 \cdot 10^3}{298 \cdot 8,31} = 103,8,$$
$$K_p = 1,2 \cdot 10^{45} \left[\frac{1}{\sqrt{\text{атм}}} \right],$$

т.е. равновесие реакции сильно сдвинуто вправо.

Ответ: $K_p = 1,2 \cdot 10^{45} \left[\frac{1}{\sqrt{\text{атм}}} \right]$.

Пример 3.2. Для реакции



при температуре 727°C

$$K_p = 3,417 \cdot 10^{-5} \left[\frac{1}{\text{Па}} \right]$$

Определить направление реакции, если исходные парциальные давления равны $P'_{\text{SO}_2} = 2,53 \cdot 10^4$. $P'_{\text{O}_2} = 1,27 \cdot 10^4$, $P'_{\text{SO}_3} = 6,33 \cdot 10^4$ Па.

Решение.

Уравнение изотермы реакции Вант-Гоффа в общем виде записывается как

$$\Delta G_T = -RT \ln K_p + RT \ln \prod_i (P_i^{y_i}),$$

где P_i – исходные парциальные давления всех газообразных участников реакции.

Для данной реакции, обозначая исходные давления P'_i ,

$$\begin{aligned} \Delta G_T &= RT \cdot \left(\ln \frac{(P'_{\text{SO}_3})^2}{((P'_{\text{SO}_2})^2 \cdot P'_{\text{O}_2})} - \ln K_p \right) = \\ &= 8,31 \cdot 1000 \cdot \left(\ln \frac{(6,33 \cdot 10^4)^2}{(2,53 \cdot 10^4)^2 \cdot 1,27 \cdot 10^4} - \ln 3,417 \cdot 10^{-5} \right) > 0. \end{aligned}$$

Так как $\Delta G_T > 0$, то реакция протекает при данных условиях справа налево.

Ответ: при данных условиях реакция протекает справа налево, т. к. $\Delta G_T > 0$.

Пример 3.3. Для реакции $\text{N}_2\text{O}_4 \leftrightarrow 2\text{NO}_2$ при 328 К константа равновесия, выраженная через парциальные давления,

$K_p = 1,38 \cdot 10^5$ Па. Сколько молей N_2O_4 следует поместить в сосуд емкостью 1 м^3 , чтобы при достижении равновесия концентрация NO_2 в нем была $0,1 \text{ моль/м}^3$?

Решение.

Для реакции в газовой среде (газы идеальны) константы равновесия K_p и K_c связаны соотношением $K_p = K_c(RT)^{\Delta\nu}$, где $\Delta\nu$ – разность стехиометрических коэффициентов конечных и начальных веществ. Для указанной реакции $\Delta\nu = 2 - 1 = 1$, поэтому

$$K_c = \frac{K_p}{(RT)^{\Delta\nu}} = \frac{1,38 \cdot 10^5}{8,31 \cdot 328} = 50,63 \text{ моль/м}^3.$$

Обозначим через n_0 число молей исходного N_2O_4 . Тогда к моменту равновесия прореагировало αn_0 молей N_2O_4 , где α – степень термической диссоциации. Молярные концентрации веществ при равновесии представлены в последней колонке таблицы:

Вещество	Исходное число молей	Число молей в момент равновесия	Равновесная концентрация C_i , моль/м ³
N_2O_4	n_0	$n_0 - \alpha n_0$	$\frac{n_0(1 - \alpha)}{V}$
NO_2	0	$2\alpha n_0$	$\frac{2\alpha n_0}{V} = 0,1$

Константа равновесия $K_c = \frac{C_{NO_2}^2}{C_{N_2O_4}}$ или

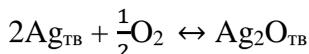
$$K_c = 50,63 = \frac{0,1^2 \cdot V}{n_0(1-\alpha)}.$$

Учитывая, что $\frac{2\alpha \cdot n_0}{V} = 0,1$, а $V=1 \text{ м}^3$, получим, что произведение $\alpha n_0 = \frac{0,1 \cdot 1}{2} = 0,05$. Следовательно,

$$50,63 = \frac{0,1^2 \cdot 1}{n_0 - \alpha n_0} = \frac{0,01}{n_0 - 0,05}, \text{ откуда } n_0 = 0,05 \text{ моль } \text{N}_2\text{O}_4.$$

Ответ: при данных условиях в сосуд следует поместить 0,05 моль N_2O_4 .

Пример 3.4. Рассчитайте константу равновесия реакции



при 298 К, если давление диссоциации твердого Ag_2O при этой температуре равно $5 \cdot 10^{-9}$ Па.

Решение.

Для гетерогенной химической реакции с участием газообразных веществ в выражение для константы равновесия K_p входят только парциальные давления газообразных участников реакции. Для указанной реакции

$$K_p = \frac{1}{\sqrt{P_{\text{O}_2}}} \text{ или } K_p = \frac{1}{\sqrt{5 \cdot 10^{-9}}} = \frac{1}{7,07 \cdot 10^{-5}} = 0,14 \cdot 10^5 \frac{1}{\sqrt{\text{Па}}}.$$

Ответ: $K_p = 0,14 \cdot 10^5 \frac{1}{\sqrt{\text{Па}}}.$

Пример 3.5. Определить стандартное сродство (стандартный изобарный потенциал ΔG^0) CaO к CO_2 при $T=1130$ К, если давление диссоциации P_{CO_2} при этой температуре равно $0,56 \cdot 10^5$ Па.

Решение.

Для реакции $\text{CaO} + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3(\text{т})$ констант равновесия $K_p = 1/P_{\text{CO}_2}$, а стандартное сродство $\Delta G_{1130}^0 = -RT \ln K_p$, если K_p выражено в атм. Выразим давление диссоциации P_{CO_2} в атм:

$$P_{\text{CO}_2} = 0,56 \cdot \frac{10^5}{1,016} \cdot 10^5 = 0,6 \text{ атм}$$

Тогда

$$\Delta G_{1130}^0 = -8,31 \cdot 1130 \ln(1/0,6) = -6070 \text{ Дж/моль}$$

$$\text{Ответ: } \Delta G_{1130}^0 = -6070 \text{ Дж/моль}$$

Пример 3.6. Константа равновесия реакции $\text{H}_2 + \text{I}_2 \leftrightarrow 2\text{HI}$ при 633 К равна 61,6, а при 718 К – 41,7. Определить средний тепловой эффект реакции в указанном интервале температур, стандартный изобарный потенциал реакции и изменение энтропии при 718 К.

Решение.

Влияние температуры на константу равновесия при $P = \text{const}$ выражается уравнением изобары Вант-Гоффа:

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2}.$$

Если допустить в первом приближении, что $H^0 = \text{const}$ (это можно принять, если рассматривать небольшой температурный интервал), то интегрирование уравнения изобары дает

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \text{const}.$$

Интегрирование этого уравнения в пределах от T_1 до T_2 позволяет исключить константу интегрирования и дает

$$\ln \frac{K_{p,2}}{K_{p,1}} = \frac{\Delta H^0}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right),$$
$$\ln \frac{41,7}{61,6} = \frac{\Delta H^0}{R} \left(\frac{1}{633} - \frac{1}{718} \right),$$

откуда $\Delta H^0 = -1,78 \cdot 10^4 \text{ Дж/моль}$.

Стандартный потенциал реакции при 718 К

$$\Delta G^0 = -8,31 \cdot 718 \cdot \ln 41,7 = -2,22 \cdot 10^4 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}.$$

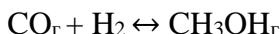
Стандартное изменение энтропии

$$\Delta S^0 = \frac{-\Delta G^0 + \Delta H^0}{T} = \frac{2,22 \cdot 10^4 - 1,78 \cdot 10^4}{718} = +6,8 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

Протеканию указанной реакции в прямом направлении ($\Delta G^0 < 0$) способствует рост энтропии и отрицательный тепловой эффект.

Ответ: $\Delta H^0 = -1,78 \cdot 10^4 \text{ Дж}/\text{моль}$, $\Delta G^0 = -2,22 \cdot 10^4 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$, $\Delta S^0 = +6,8 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$.

Пример 3.7. Рассчитать константу равновесия реакции синтеза метанола



при 800 К с использованием справочных данных.

Решение.

Расчет K_p [атм⁻²] проводим с использованием формулы $\Delta G^0 = -RT \ln K_p$. Для расчета ΔG^0 при 800 К используем уравнение

$$\Delta G_{800}^0 = \Delta H_{800}^0 - 800 \cdot \Delta S_{800}^0.$$

Значения величин ΔH_{800}^0 и ΔS_{800}^0 рассчитаем с использованием справочных данных, которые сведем в таблицу:

Вещество	$\Delta H_{f,298}^0$, кДж/ МОЛЬ	$\Delta S_{f,298}^0$, Дж/ (МОЛЬ·К)	Коэффициенты уравнения $C_p = f(T)$, Дж/(моль·К)			
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>
СО	-110,53	197,55	28,41	$4,10 \cdot 10^{-3}$	-	$-0,46 \cdot 10^5$
H ₂	0	130,52	27,28	$3,26 \cdot 10^{-3}$	-	$0,50 \cdot 10^5$
СН ₃ ОН	-201,00	239,76	15,28	$105,2 \cdot 10^{-3}$	$-31,04 \cdot 10^{-6}$	-

Рассчитаем тепловой эффект реакции при стандартной температуре:

$$\Delta H_{f,298}^0 = \Delta H_{f,CH_3OH} - \Delta H_{f,CO} = -201,00 + 110,53 = -90,47 \text{ кДж/моль.}$$

Рассчитаем изменение энтропии:

$$\Delta S_{f,298}^0 = S_{CH_3OH} - S_{CO} - 2S_{H_2} = 239,76 - (197,55 + 2 \cdot 130,52) = -218,86 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}.$$

Для пересчета этих величин на температуру 800 К необходимо знать функциональную зависимость $\Delta C_p = f(T)$ для указанной реакции:

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

где $\Delta a = a_{CH_3OH} - (a_{CO} + 2a_{H_2})$, $\Delta b = b_{CH_3OH} - (b_{CO} + 2b_{H_2})$ и т.д.

С использованием данных по численным значениям коэффициентов а, b, с, с' для веществ, приведенных в таблице, получим:

$$\Delta C_p = -67,69 + 94,58 \cdot 10^{-3}T - \frac{0,544 \cdot 10^5}{T^2} - 31,04 \cdot 10^{-6}T^2.$$

Тогда

$$\begin{aligned} \Delta H_{800}^0 &= -90,47 \cdot 10^3 + \\ &+ \int_{298}^{800} \left(-67,69 + 94,58 \cdot 10^{-3}T - \frac{0,544 \cdot 10^5}{T^2} - 31,04 \cdot 10^{-6}T^2 \right) dT = \\ &= -90470 - 67,69(800 - 298) + \frac{94,58 \cdot 10^{-3}}{2} (800^2 - 298^2) + 0,544 \\ &\cdot 10^5 \left(\frac{1}{800} - \frac{1}{298} \right) - \frac{31,04 \cdot 10^{-6}}{3} (800^3 - 298^3) = -103700 \text{ Дж} = \\ &= -103,7 \text{ кДж.} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta S_{800}^0 &= \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^{800} \frac{\Delta C_p dT}{T} = -218,86 + \\ &+ \int_{298}^{800} \frac{\left(-67,69 + 94,58 \cdot 10^{-3}T - 31,04 \cdot 10^{-6}T^2 - \frac{0,54 \cdot 10^5}{T^2} \right) dT}{T} = \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= -218,86 - 67,69 \ln \frac{800}{298} + 94,58 \cdot 10^{-3} (800 - 298) \\
&- \frac{31,04 \cdot 10^{-6}}{2} (800^2 - 298^2) + \frac{0,544 \cdot 10^5}{2} \cdot \left(\frac{1}{800^2} - \frac{1}{298^2} \right) = \\
&= -246,4 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}.
\end{aligned}$$

Отсюда

$$\Delta G_{800}^0 = -103700 + 800 \cdot (-246,4) = 93420 \text{ Дж}$$

Тогда

$$\begin{aligned}
\ln K_{p,800} &= -\frac{93420}{8,31 \cdot 800} = -14,05, K_p = e^{-14,05} \text{ атм}^{-2} = 7,9 \cdot \\
&10^{-7} \text{ атм}^{-2}.
\end{aligned}$$

Ответ: $K_{p,800} = 7,9 \cdot 10^{-7} \text{ атм}^{-2}$.

Пример 3.8. Рассчитать константу равновесия для реакции образования метанола из смеси СО и Н₂ при 1000 К с использованием справочных данных по приведенным энергиям Гиббса $\Phi_{T,i}$ и стандартным теплотам образования веществ $\Delta H_{f,0}^0$ при $T = 0 \text{ К}$.

Решение.

Приведенная энергия Гиббса простых веществ и соединений $\Phi_{T,i} = \frac{G_T^0 - H_0^0}{T}$ и энтальпия образования соединений $\Delta H_{f,0}^0$ в состоянии идеального газа при $T = 0 \text{ К}$ используются для вычисления констант равновесия при температуре T :

$$\ln K_{p,T} = -\frac{1}{R} \left[\frac{\Delta H_0^0}{T} + \sum \nu_i \left(\frac{G_T^0 - H_0^0}{T} \right)_i \right],$$

где ΔH_0^0 - тепловой эффект реакции между газообразными веществами при 0 К.

Для реакции $\text{CO}_T + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OH}_T$ значение $\ln K_{p,T}$ рассчитаем с помощью справочных данных, которые сведем в таблицу:

Вещество	$\frac{G_T^0 - H_0^0}{T}$, кДж/(моль·К)	$\Delta H_{f,0}^0$, кДж/моль
H _{2, г}	-136,96	0
CO _г	-204,08	-113,81
CH ₃ OH	-257,65	-190,10

С использованием уравнения, приведенного выше,

$$\ln K_{p,1000} =$$

$$= -\frac{1}{8,31} \left[\frac{(190,10 + 113,81) \cdot 10^3}{1000} + (-257,65 + 204,08 + 2 \cdot 136,96) \right]$$

$$= -17,33.$$

Тогда $K_{p,1000} = 2,9 \cdot 10^{-8} \text{ атм}^{-2}$.

Ответ: $K_{p,1000} = 2,9 \cdot 10^{-8} \text{ атм}^{-2}$.

3.6. Задачи для самостоятельного решения

3.1. Реакция синтеза йодоводорода протекает в газовой фазе. При некоторой температуре константа равновесия данной реакции равна 1. Определить состав (в объемных процентах) равновесной реакционной смеси, полученной из 3 л водорода и 3 л йода.

3.2. Константа равновесия реакции $I_2 + Br_2 = 2BrI$ при 20°C равна 3,6 (реакция протекает в растворе четыреххлористого углерода). Исходная смесь объемом 1 л содержала 0,1 моль I₂, 0,2 моль Br₂ и 0,1 моль BrI. Определить состав равновесной смеси в молях на литр.

3.3. Константа равновесия реакции $CO + H_2O(г) = CO_2 + H_2$ при 800 К равна 4,12. Смесь из 20 % CO и 80 % H₂O (по массе) нагревают до 800 К. Определить состав смеси при дости-

жении равновесия и выход водорода (кг), если был взят 1 кг водяного пара.

3.4. При 1273 К и общем давлении 30 атм в равновесной смеси $\text{CO}_{2(\text{г})} + \text{C}_{(\text{тв})} = 2\text{CO}_{(\text{г})}$ содержится 17 % (по объему) CO_2 . Сколько процентов CO_2 будет в газе при общем давлении 20 атм? При каком давлении в газе будет 25 % CO_2 ?

3.5. Константа равновесия реакции $\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI}$ при 717 К равна 46,7. Определить количество разложившегося HI при нагревании 1 моль HI до 717 К.

3.6. Для реакции $2\text{HI} = \text{H}_2 + \text{I}_2$ $K_P = 1,83 \cdot 10^{-2}$ при 698,6 К. Сколько граммов HI образуется при нагревании до этой температуры 10 г I_2 и 0,2 г H_2 в сосуде объемом 3 л? Чему будут равны парциальные давления веществ?

3.7. Определить константы равновесия K_P и K_C реакции диссоциации I_2 при нагревании $1,513 \cdot 10^{-3}$ моль йода до 1073 К, если его пары займут объем, равный $249,3 \cdot 10^{-6}$ м³ при давлении $5,81 \cdot 10^4$ Па.

3.8. Вычислить давление и степень диссоциации N_2O_4 , если при 323 К 1 моль N_2O_4 находится в сосуде вместимостью 0,075 м³. Определить исходное давление N_2O_4 (N_2O_4 разлагается по уравнению реакции $\text{N}_2\text{O}_4 \rightarrow 2\text{NO}_2$), если 1 моль N_2O_4 при 323 К находится в сосуде вместимостью 0,125 м³. При достижении равновесия в сосуде установилось давление $3,485 \cdot 10^4$ Па.

3.9. Вычислить константы равновесия K_P и K_C реакции $\frac{1}{2}\text{N}_2\text{O}_4 = \text{NO}_2$, если $\alpha = 0,533$, а давление $5,49 \cdot 10^4$ Па при $T = 323\text{K}$.

3.10. При 500 К константа равновесия реакции $\text{PCl}_5 = \text{Cl}_2 + \text{PCl}_3$ $K_P = 3,378 \cdot 10^4$ (Па). Определить степень

диссоциации PCl_5 при этой температуре, если при достижении равновесия устанавливается давление $8,0106 \cdot 10^4$ Па. При каком общем давлении в системе степень диссоциации PCl_5 будет равна 70 %?

3.11. При 200°C константа равновесия K_P реакции дегидрирования изопропилового спирта до ацетона (в газовой фазе) равна $6,92 \cdot 10^4$ Па. Вычислить степень превращения изопропилового спирта при 200°C и давлении $9,7 \cdot 10^4$ Па, считая, что смесь газов подчиняется законам идеальных газов.

3.12. При $T = 767\text{K}$ и $P = 9,899 \cdot 10^4$ Па двуокись азота диссоциирует на 56,5 % по уравнению $2 \text{NO}_2 = 2 \text{NO} + \text{O}_2$. Определить K_P , K_C и давление, при котором NO_2 при 767 К диссоциирует на 80 %.

3.13. При 375 К константа равновесия реакции $\text{SO}_2 + \text{Cl}_2 = \text{SO}_2\text{Cl}_2$ $K_C = 9,27 \text{ м}^3/\text{кмоль}$. Определить концентрацию SO_2Cl_2 при равновесии, если исходные концентрации SO_2 и Cl_2 имеют следующие значения: 1) $C(\text{SO}_2) = C(\text{Cl}_2) = 1 \text{ кмоль}/\text{м}^3$; 2) $C(\text{SO}_2) = C(\text{Cl}_2) = 2 \text{ кмоль}/\text{м}^3$; 3) $C(\text{SO}_2) = 1 \text{ кмоль}/\text{м}^3$; $C(\text{Cl}_2) = 2 \text{ кмоль}/\text{м}^3$.

3.14. Если в сосуд вместимостью 1 м^3 ввести 0,03 кмоль водорода и 0,01 кмоль азота, то при 1000 К в нем установится давление $18,127 \cdot 10^4$ Па. Определить K_P и K_C реакции $3 \text{H}_2 + \text{N}_2 = 2 \text{NH}_3$, которая будет протекать в реакционном сосуде.

3.15. 10 г карбоната кальция помещают в сосуд емкостью 1 л и нагревают до 800°C . С помощью справочных данных определить K_P при этой температуре, а затем вычислить массу неразложившегося CaCO_3 .

3.16. Смесь 1 моль этилового спирта и 0,091 моль ацетальдегида в равновесном состоянии при 298 К занимает объем $63 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$. При этом в реакцию вступает 90,72 % ацетальдегида согласно уравнению: $2 \text{ C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{CH}_3\text{CHO} = \text{CH}_3\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 + \text{H}_2\text{O}$. Рассчитайте константу равновесия K_C этой реакции.

3.17. Баллон емкостью 3,4 л, в котором находится 5 г фосгена, нагрет до 673 К. Давление в баллоне при этом установилось 1 атм. Рассчитать степень термической диссоциации фосгена и константы равновесия K_C и K_P реакции $\text{COCl}_2 = \text{CO} + \text{Cl}_2$ при этих условиях.

3.18. Вычислить степень диссоциации фосгена при 673 К, если 2,5 г его поместить в баллон вместимостью 3,4 л и добавить 1 г хлора. Какое давление при этом будет в баллоне? Константа равновесия $K_P = 4,99 \cdot 10^{-2}$ (атм).

3.19. Рассчитать давление газа после диссоциации фосгена при 673 К, если 2,5 г его поместить в баллон вместимостью 3,4 л и добавить 1 г азота. Константа равновесия $K_P = 4,99 \cdot 10^{-2}$ (атм).

3.20. С помощью справочных данных рассчитать K_P при 773 К для реакции $\text{COCl}_2 = \text{CO} + \text{Cl}_2$. Рассчитать давление газа после диссоциации фосгена при 773 К, если 2,5 г его поместить в баллон емкостью 5 л.

3.21. Железо и водяной пар реагируют по уравнению $\text{Fe} + \text{H}_2\text{O} = \text{FeO} + \text{H}_2$.

При 1000 К и $1,0133 \cdot 10^5$ Па парциальное давление водорода $p(\text{H}_2) = 6,526 \cdot 10^4$ Па. Вычислите константу равновесия.

3.22. Давление диссоциации $p(\text{O}_2)$ оксида серебра при 445 °С равно 207 атм. Рассчитать ΔG° образования моля Ag_2O из Ag и O_2 при этой температуре.

3.23. Вычислить химическое сродство реакции $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}(\text{г}) = \text{CO}_2 + \text{H}_2$ при температуре 960 К и при 1160 К, если константы равновесия при данных температурах соответственно равны $K_P(960) = 1,78$ и $K_P(1160) = 0,83$. Определить направление реакции.

3.24. Определить стандартное сродство реакции $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 = \text{C}_2\text{H}_6$, если при 873 К $K_P = 2,86 \cdot 10^{-4}$ (Па^{-1}).

3.25. При 633 К и $10,133 \cdot 10^4$ Па степень диссоциации HI равна 20 %. Рассчитать стандартное сродство газообразного йода к водороду.

3.26. Рассчитать сродство железа к кислороду воздуха, если $p(\text{O}_2) = 2,0266 \cdot 10^4$ Па при 1000 К, а константа равновесия реакции $2\text{Fe} + \text{O}_2 = 2\text{FeO}$ при этой температуре равна $2,450 \cdot 10^{20}$ Па^{-1} .

3.27. Константа равновесия реакции $\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI}$ при температуре 420°С равна 50. Будет ли происходить образование йодистого водорода в газовой смеси, состоящей из водорода, йода и йодистого водорода, если концентрации этих веществ имеют следующие значения: $C_M(\text{H}_2) = 1,5$ моль/л, $C_M(\text{I}_2) = 0,25$ моль/л, $C_M(\text{HI}) = 5$ моль/л?

3.28. Будет ли происходить разложение PCl_5 в газовой смеси, содержащей PCl_3 , PCl_5 и Cl_2 при 298 К, при следующих парциальных давлениях (Па): $p(\text{PCl}_3) = 1,0133 \cdot 10^4$; $p(\text{PCl}_5) = 0,5066 \cdot 10^4$; $p(\text{Cl}_2) = 2,0266 \cdot 10^4$. Константы равновесия вычислить из $\Delta_f G^\circ_{298}$.

3.29. С помощью справочных данных рассчитать K_p при 298 К для реакции $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}(\text{г}) = \text{CO}_2 + \text{H}_2$. Самопроизвольна ли эта реакция, если поддерживать парциальные давления CO ; H_2O ; CO_2 и H_2 равными 0,5; 1,5; 2; 2 атм соответственно?

3.30. Воспользовавшись данными справочника, вычислить константу равновесия реакции $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl}$ при стандартном давлении и 298 К. Рассчитать изменение энергии Гиббса для этой реакции при 298 К, если начальные давления (Па): $\text{H}_2 - 2,026 \cdot 10^5$; $\text{Cl}_2 - 1,013 \cdot 10^5$; $\text{HCl} - 0,103 \cdot 10^5$. Процесс проводится идеально обратимо.

3.31. Для реакции $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5(\text{г}) + 3\text{H}_2 = \text{C}_6\text{H}_{11}\text{C}_2\text{H}_5(\text{г})$ в интервале температур 485÷565 К получено уравнение: $\lg K_p$ (Па) = $9620/T - 33,058$. Рассчитать температуру, при которой эта реакция станет осуществимой, если первоначальная газовая смесь состоит из 10 моль этилбензола, 50 моль водорода и 40 моль этилциклогексана. Общее давление первоначальной смеси газов $1,0133 \cdot 10^5$ Па.

3.32. Парциальное давление кислорода, находящегося в равновесии со смесью оксида серебра и металлическим серебром, определяется соотношением $\lg p = 6,2853 - 2859/T$, где p выражено в атм. Рассчитать температуру начала разложения оксида серебра, если его нагревать на воздухе при 700 мм рт. ст.

3.33. Константа равновесия реакции $2\text{H} \rightarrow \text{H}_2$ может быть выражена уравнением $\lg K_p$ (Па) = $22570/T - 1,504 \lg T - 0,767$. Определить тепловой эффект реакции при 800 К и вывести уравнение $\Delta H = f(T)$.

3.34. Для реакции $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl}$ зависимость константы равновесия от температуры выражается уравнением $\lg K = 9586/T - 0,44 \lg T + 2,16$.

Вывести уравнение зависимости теплового эффекта реакции от температуры и рассчитать его при 800 К.

3.35. Константа равновесия реакции $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$ может быть выражена уравнением

$$\lg K_C = 24900/T - 1,335 \lg T + 9,65 \cdot 10^{-5} T - 1,37 \cdot 10^{-7} T^2 + 1,08 \left(\frac{\text{M}^2}{\text{H}}\right)$$

Вывести уравнение зависимости $\Delta U = f(T)$ и рассчитать тепловой эффект при $V = \text{const}$ при 800 К.

3.36. Константа равновесия реакции $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$ может быть выражена уравнением

$$\lg K_P = 24830/T - 1,33 \lg T + 0,3 \cdot 10^{-3} T - 0,09 \cdot 10^5 T^{-2} + 4,39 \left(\frac{\text{M}^2}{\text{H}}\right)$$

Вывести уравнение зависимости теплового эффекта реакции от температуры и рассчитать его при 800 К.

3.37. Константа равновесия реакции $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$ может быть выражена уравнением

$$\lg K_C =$$

$$24900/T - 1,335 \lg T + 9,65 \cdot 10^{-5} T - 1,37 \cdot 10^{-7} T^2 + 1,08 \left(\frac{\text{M}^2}{\text{H}}\right),$$

а для реакции $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl}$ уравнением

$$\lg K_C = 9586/T - 0,44 \lg T + 2,16 \left(\frac{\text{M}^2}{\text{H}}\right)$$

Рассчитать K_C для реакции $4\text{HCl} + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Cl}_2$ при 700 и 800 К, а также ΔU при 800 К.

3.38. Для реакции $\frac{1}{2}\text{SnO}_2(\text{тв}) + \text{H}_2 \rightarrow \frac{1}{2}\text{Sn}(\text{ж}) + \text{H}_2\text{O}$ при различных температурах K_P имеет значения:

Т, °С	650	700	750	800
K_P	1,66	2,22	2,84	3,53

Графически найдите $\Delta_r H$ и $\Delta_r S$ этом интервале температур.

3.39. При 369 К давление диссоциации $p(\text{NH}_3)$ соединения $\text{LiCl}\cdot\text{NH}_3$ равно $4,893\cdot 10^4$, а при 382,2К – $8,613\cdot 10^4$ Па. Рассчитать тепловой эффект реакции $\text{LiCl}\cdot\text{NH}_3 = \text{LiCl} + \text{NH}_3$ при постоянном давлении в диапазоне температур 369 ÷ 382,2 К.

3.40. Давление пара над системой $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O} - \text{CuSO}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ при 303,2 К равно $1,453\cdot 10^3$, а при 299,3 К – $1,076\cdot 10^3$ Па. Вычислить тепловой эффект реакции $\text{CuSO}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

3.41. Тепловой эффект реакции $2\text{C} + 2\text{H}_2 = \text{C}_2\text{H}_4$ в зависимости от температуры меняется примерно линейно и при 700 К равен $225,20\cdot 10^3$ Дж/моль. Температурный коэффициент теплового эффекта этой реакции равен 6,573 Дж/(моль·К). Определить константу равновесия реакции при 1500 К, если $K_{P,700} = 1,353\cdot 10^{-9}$.

3.42. Степень диссоциации PCl_5 при 473 К и $1,0133\cdot 10^5$ Па равна 0,485, а при 523 К и том же давлении – 0,800. Рассчитать средний тепловой эффект реакции $\text{PCl}_3 + \text{Cl}_2 = \text{PCl}_5$ при $P = \text{const}$ в интервале температур 473 ÷ 523 К.

3.43. Давление диссоциации MgCO_3 при 813 К равно $9,959\cdot 10^4$ Па, а при 843К – $17,865\cdot 10^4$ Па. Вычислить тепловой эффект реакции разложения карбоната магния. Рассчитать, при какой температуре давление диссоциации MgCO_3 станет равным $1,0133\cdot 10^5$ Па.

3.44. Константа равновесия реакции $\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2 \text{HI}$ при 633 К равна 61,6, а при 718 К – 41,7. Рассчитать среднее значение теплового эффекта реакции, сродство водорода к йоду и изменение энтропии реакции при 718 К.

3.45. Для реакции $4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 = 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}(\text{г})$ составить уравнение зависимости $\ln(K_P) = f(T)$, если при 1000 К $K_P = 44,937 \cdot 10^5$ Па.

3.46. Определить температуру, при которой давление CO_2 над CaCO_3 будет $1 \cdot 10^5$ Па, если при 1035 К давление 13332 Па. Тепловой эффект реакции $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$ при 1035 К равен $167,91 \cdot 10^3$ Дж/моль. Считать, что в узком температурном интервале тепловой эффект реакции не зависит от температуры.

3.47. Вывести уравнение зависимости константы равновесия реакции $\text{CaCO}_3(\text{кальцит}) = \text{CaO} + \text{CO}_2$ от температуры. Определить давление CO_2 над CaCO_3 при 1200 К, если при 1035 К давление CO_2 13,332 Па. Для определения зависимости теплового эффекта реакции от температуры воспользоваться данными справочника.

3.48. Определить константу равновесия для следующей реакции $2\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 = m\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2 + \text{C}_6\text{H}_6$ и состав равновесной смеси в молярных долях при 298 К и $1,0133 \cdot 10^5$ Па. Для расчета воспользоваться данными справочника.

3.49. Для реакции $\text{PbO}_{(\text{тв})} + \text{CO}_{(\text{г})} = \text{Pb}_{(\text{тв})} + \text{CO}_{2(\text{г})}$ рассчитать:

а) ΔG° и K_P при 25°C ;

б) K_P при 127°C , приняв, что средние теплоемкости реагентов (Дж/(моль·К)) в интервале температур $25 \div 127^\circ\text{C}$ равны: $C_P(\text{PbO}_{(\text{тв})}) = 49,86$; $C_P(\text{CO}_{(\text{г})}) = 30,00$; $C_P(\text{Pb}_{(\text{тв})}) = 27,87$; $C_P(\text{CO}_{2(\text{г})}) = 43,47$.

3.50. С помощью справочных данных рассчитать K_P при 1000 К для реакции $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}(\text{г}) = \text{CO}_2 + \text{H}_2$. Самопроизвольна ли эта реакция, если поддерживать парциальные дав-

ления CO ; H_2O ; CO_2 и H_2 равными 0,5; 1,5; 2; 2 атм соответственно?

3.51. Для реакции $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl}$ рассчитать K_p при 1000 К. Для расчета воспользоваться справочными данными (без метода Темкина-Шварцмана).

3.52. Метан можно превратить в ацетилен при 1500 К, согласно реакции $2\text{CH}_4 = \text{C}_2\text{H}_2 + 3\text{H}_2$. Рассчитать с использованием справочных данных K_p . Каков процент превращения метана при $P_{\text{общ}} = 1$ атм?

3.53. По методу Темкина-Шварцмана для реакции в газовой фазе $2\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 = m\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2 + \text{C}_6\text{H}_6$ рассчитать ΔG° , K_p и состав в мольных долях равновесной смеси при 800 К и $1,0133 \cdot 10^5$ Па. Сравнить полученные значения со значениями при $T = 298$ К.

3.54. По методу Темкина-Шварцмана для реакции в газовой фазе $2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = \text{CH}_3\text{COCH}_3 + 3\text{H}_2 + \text{CO}$ рассчитать K_p при 400 К и 1 атм.

3.55. По методу Темкина-Шварцмана при температуре 400 К рассчитать K_p и ΔG° для реакции $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{CO} = \text{CH}_3\text{COCH}_3$.

3.56. Определить, в каком направлении пойдет реакция $2\text{CO} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_4 + \text{CO}_2$ при 1000 К при следующих исходных парциальных давлениях компонентов (Па): $p(\text{CO}) = 1,013 \cdot 10^4$, $p(\text{H}_2) = 2,026 \cdot 10^4$, $p(\text{CH}_4) = 2,026 \cdot 10^4$, $p(\text{CO}_2) = 6,078 \cdot 10^4$. Константу равновесия вычислить по уравнению Темкина-Шварцмана.

3.57. Для реакции $2\text{NOCl}(\text{газ}) = 2\text{NO} + \text{Cl}_2$ методом Темкина-Шварцмана рассчитать K_p при 800 К. При каком общем

давлении парциальное давление Cl_2 будет равным 0,1 атм, если вначале имеется только NOCl ?

3.58. Для реакции $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}(\text{г}) = \text{CO}_2 + \text{H}_2$ методом Темкина-Шварцмана вычислить K_P при 500 К. Какова будет равновесная мольная доля H_2O , если смесь 1 моль CO и 5 моль H_2O пропускать над катализатором при этой температуре?

3.59. Для реакции $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 = 2 \text{CO} + 2\text{H}_2$ методом Темкина-Шварцмана рассчитать K_P при 1200 К. Полученное значение константы равновесия сравнить с табличным $\lg K_P = 3,5407$.

3.60. Вычислить константу равновесия K_P реакции $\text{CH}_4 + 4\text{PCl}_5 = \text{CCl}_4 + 4\text{PCl}_3 + 4\text{HCl}$ при температуре 400 К. Для расчета воспользоваться методом Темкина-Шварцмана.

3.61. Вычислить константу равновесия K_P реакции $\text{S} + 2\text{CO}_2 = \text{SO}_2 + 2\text{CO}$ при температуре 700 К. Для расчета воспользоваться методом Темкина-Шварцмана.

3.62. Вычислить константу диссоциации BaO по уравнению реакции $\text{BaO}(\text{г}) = \text{Ba}(\text{г}) + 1/2\text{O}_2$ при 4000 К, если константы равновесия реакций:



3.63. Вычислить константу равновесия реакции $\text{S} + \text{O}_2 = \text{SO}_2$ при 4000 К, если известны K_P для реакций:



3.64. Рассчитать общее давление, которое нужно приложить к смеси 3 частей водорода и 1 части азота при 400°C, чтобы получилась смесь, содержащая 10 % аммиака. Для

этой реакции $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$ $K_P = 1,64 \cdot 10^{-4}$, если давление выражено в атм (промышленный синтез аммиака).

3.65. Для реакции $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$ $K_P = 1,64 \cdot 10^{-4}$ при 400°C . Рассчитать ΔG°_{400} . Рассчитать ΔG при этой же температуре, если давления N_2 и H_2 поддерживаются 10 и 30 атм соответственно, NH_3 удаляется при парциальном давлении 3 атм. Самопроизвольна ли реакция в этих условиях?

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Колосова, Е.А. Химическая термодинамика: практикум / Е.А. Колосова, Л.А. Онучак. – Самара: Издательство «Самарский университет», 2008. – 48 с.

2. Кудряшов, И.В. Сборник примеров и задач по физической химии / И.В. Кудряшов, Г.С. Каретников. – Москва: Высшая школа, 1991. – 527 с.

3. Еремин, В.В. Основы физической химии: учебное пособие: в 2 ч. / В.В. Еремин, С.И. Каргов, И.А. Успенская [и др.]. – Москва: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2013. – 320 с.

4. Физическая химия. В 2 кн. Кн. 1. Строение вещества. Термодинамика: учебник для вузов / К.С. Краснов, Н.К. Воробьев, И.Н. Годнев [и др.]. – Москва: Высшая школа, 2001. – 512 с.

5. Полторац, О.М. Термодинамика в физической химии: учебник для хим. и хим.-технол. спец. Вузов / О.М. Полторац. – Москва: Высшая школа, 1991. – 319 с.

6. Физическая химия. Теория и задачи: учебное пособие для вузов / Ю.П. Акулова, С.Г. Изотова, О.В. Проскурина [и др.]. – 2-е изд., стер. – Санкт-Петербург: Лань, 2022. – 228 с.

Учебное издание

*Онучак Людмила Артемовна,
Кураева Юлия Геннадьевна,
Колосова Елена Александровна*

**ФАЗОВОЕ И ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ.
ТЕОРИЯ И ЗАДАЧИ**

Практикум

Редакционно-издательская обработка
издательства Самарского университета

Подписано в печать 12.12.2023. Формат 60x84 1/16.

Бумага офсетная. Печ. л. 6,0.

Тираж 120 экз. (1-й з-д 1-27). Заказ № . Арт. – 4(Р2ПР)/2023.

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САМАРСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ АКАДЕМИКА С.П. КОРОЛЕВА»
(САМАРСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)
443086, САМАРА, МОСКОВСКОЕ ШОССЕ, 34.

Издательство Самарского университета.
443086, Самара, Московское шоссе, 34.