

ПРОФЕССИОНАЛЬНОЕ ОБРАЗОВАНИЕ

# ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

## РАСЧЕТНЫЕ РАБОТЫ

### Часть 2

Под редакцией Е. И. Степановских

2-е издание

**У** Уральский  
федеральный  
университет



УМО СПО рекомендует



**Юрайт**  
издательство  
biblio-online.ru

**Е. И. Степановских, Т. В. Виноградова,  
Л. А. Брусницына, Т. А. Алексеева**

# **ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ: РАСЧЕТНЫЕ РАБОТЫ**

## **Часть 2**

**УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ ДЛЯ СПО**

**Под редакцией Е. И. Степановских**

*Рекомендовано Учебно-методическим отделом среднего профессионального образования в качестве учебного пособия для студентов образовательных учреждений среднего профессионального образования*

**Книга доступна в электронной библиотечной системе  
[biblio-online.ru](http://biblio-online.ru)**

**Москва ■ Юрайт ■ 2019**  
**Екатеринбург ■ Издательство Уральского университета**

УДК 544(075.32)

ББК 24.5я723

Ф50

**Ответственный редактор:**

**Степановских Елена Ивановна** — доцент, кандидат химических наук, доцент кафедры физической и коллоидной химии Химико-технологического института Уральского федерального университета имени первого Президента России Б. Н. Ельцина.

**Авторы:**

Степановских Е. И., Виноградова Т. В., Брусницына Л. А.,  
Алексеева Т. А., Маскаева Л. Н.

**Рецензенты:**

ЗАО «Институт стандартных образцов» (главный метролог института — кандидат технических наук *Котляревская Э. Н.*);

*Зуев М. Г.* — доктор химических наук, главный научный сотрудник Института химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук.

**Физическая химия: расчетные работы. В 2 ч. Часть 2 :** учеб. пособие для  
Ф50 СПО / под науч. ред. В. Ф. Маркового; под ред. Е. И. Степановских. — М. :  
Издательство Юрайт, 2019 ; Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та. — 158 с. —  
(Серия : Профессиональное образование).

ISBN 978-5-534-07696-7 (Часть 2; Издательство Юрайт)

ISBN 978-5-7996-1691-5 (Часть 2; Изд-во Урал. Ун-та)

ISBN 978-5-534-07695-0 (Издательство Юрайт)

ISBN 978-5-7996-1688-5 (Изд-во Урал. Ун-та)

Вторая часть учебного пособия посвящена расчетным работам, которые выполняются по темам «Расчет изменений экстенсивных свойств системы при протекании в ней химического превращения», «Расчет химического равновесия; особенности фазовых равновесий в однокомпонентных и многокомпонентных системах». Сложный теоретический материал сочетается с практическим применением его для решения задач. Приведены примеры решения типовых задач и многовариантные условия задач разного уровня сложности. Даны рекомендации по выполнению расчетных работ, необходимые справочные материалы.

Соответствует актуальным требованиям Федерального государственного образовательного стандарта среднего профессионального образования и профессиональным требованиям.

Первое издание книги вышло в Издательстве Уральского университета под названием «Физическая химия: теория и практика выполнения расчетных работ».

*Для самостоятельной работы студентов образовательных учреждений среднего профессионального образования естественнонаучных специальностей, а также преподавателей.*

УДК 544(075.32)

ББК 24.5я723



*Все права защищены. Никакая часть данной книги не может быть воспроизведена в какой бы то ни было форме без письменного разрешения владельцев авторских прав.*

*Правовую поддержку издательства обеспечивает юридическая компания «Дельфи».*

ISBN 978-5-534-07696-7

(Часть 2; Издательство Юрайт)

ISBN 978-5-7996-1691-5

(Часть 2; Изд-во Урал. Ун-та)

ISBN 978-5-534-07695-0

(Издательство Юрайт)

ISBN 978-5-7996-1688-5

(Изд-во Урал. Ун-та)

© Коллектив авторов, 2016

© Уральский федеральный университет, 2016

© ООО «Издательство Юрайт», 2019

# ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>От авторов .....</b>	<b>4</b>
<b>4. РАСЧЕТ ИЗМЕНЕНИЙ ЭКСТЕНСИВНЫХ СВОЙСТВ СИСТЕМЫ. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ.....</b>	<b>5</b>
Теоретические основы расчетной работы.....	5
Примеры решения типовых задач расчетной работы .....	26
Задачи для расчетной работы .....	51
<b>5. РАСЧЕТ И ПОСТРОЕНИЕ ДИАГРАММЫ ГЕТЕРОГЕННОЙ СИСТЕМЫ .....</b>	<b>62</b>
Теоретические основы расчетной работы.....	62
Примеры решения типовых задач расчетной работы .....	100
Задачи для расчетной работы .....	114
<b>Список рекомендуемой литературы.....</b>	<b>149</b>
Приложение. Термодинамические свойства соединений .....	151

## ОТ АВТОРОВ

Вторая часть учебного пособия посвящена расчетным работам, которые выполняются в рамках четвертого и пятого разделов рабочей программы дисциплины «Физическая химия». Изучаемый материал является довольно сложным, поэтому вполне объяснимо, что задачи по этой тематике рассмотрены подробно. Все представленные в этой части расчетные работы можно сгруппировать в две большие темы: «Расчет изменений экстенсивных свойств системы. Химическое равновесие» и «Расчет и построение диаграммы гетерогенной системы». Однако в каждой из этих тем возможны разные варианты расчетных работ в зависимости от учебных целей и подготовленности студенческой аудитории. Так, в первой теме это могут быть следующие расчетные работы:

- расчет изменений экстенсивных свойств системы при протекании в ней гомогенной газовой реакции;
- расчет теплового эффекта химической реакции;
- расчет константы равновесия химической реакции;
- расчет равновесного состава реакционной смеси.

Многовариантные задачи, приведенные в пособии, позволят сформировать задания по каждой из этих расчетных работ.

Требования к подготовке и оформлению расчетной работы подробно изложены во введении к первой части данного учебного пособия.

## **4. РАСЧЕТ ИЗМЕНЕНИЙ ЭКСТЕНСИВНЫХ СВОЙСТВ СИСТЕМЫ. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ**

По четвертому разделу рабочей программы курса физической химии «Расчет изменений экстенсивных свойств системы. Химическое равновесие» разработаны следующие расчетные работы:

- Расчет изменений экстенсивных свойств системы при протекании в ней гомогенной газовой реакции;
- Расчет теплового эффекта химической реакции;
- Расчет константы равновесия химической реакции;
- Расчет равновесного состава реакционной смеси.

В зависимости от сложности задач иногда две последние расчетные работы объединяют в одной — «Расчет равновесного состава реакционной смеси и константы химического равновесия». Некоторыми преподавателями расчетная работа «Расчет теплового эффекта химической реакции» рассматривается в первом разделе, потому что она подходит и к теме применения первого начала термодинамики к химическим реакциям. Но поскольку расчет тепловых эффектов можно рассматривать как часть более полного расчета экстенсивных свойств системы при протекании в ней химической реакции, авторы приняли решение рассмотреть эту расчетную работу также в данном разделе, представив другие задачи для этой расчетной работы.

### **Теоретические основы расчетной работы**

Теоретический материал, на базе которого необходимо выполнить расчетную работу, включает изучение следующих позиций:

- *зависимость энергии Гиббса реакции от глубины реакции; изменение энтропии за счет протекания реакции;*



*изменение энтальпии за счет протекания реакции; расчет интегрального изменения экстенсивного свойства; теплота химической реакции; закон Гесса;*

- закон химического равновесия для газовых реакций; уравнение изотермы химической реакции; влияние температуры на химическое равновесие; уравнение изобары химической реакции; расчет равновесного состава системы (прямая задача химического равновесия); факторы, влияющие на выход продукта в системе с одной реакцией; определение констант равновесия — обратная задача химического равновесия.*

### **Расчет экстенсивных свойств системы за счет протекания в ней химической реакции**

Изменение экстенсивного свойства  $E$  (объема, энтропии, энтальпии, внутренней энергии, энергии Гиббса и т. д.) при постоянных давлении и температуре за счет протекания химической реакции находится по формуле

$$\left( \frac{\partial E}{\partial \xi} \right)_{p,T} = \sum_k \nu_k e_k, \quad (4.1)$$

где  $e_k$  — парциальное мольное экстенсивное свойство компонента  $k$  в реакционной смеси;

$\nu_k$  — стехиометрическое число компонента  $k$  в данной реакции.

Стехиометрическое число компонента  $k$  совпадает со стехиометрическим коэффициентом в уравнении реакции по значению и по знаку, если вещество  $k$  — продукт реакции, и совпадает со стехиометрическим коэффициентом по значению, но противоположно по знаку, если компонент  $k$  — исходное вещество.

Так, например, для реакции  $2A + B = 0,5C$  имеем

$$\nu_A = -2; \quad \nu_B = -1; \quad \nu_C = 0,5.$$

В давно используемых учебниках при нахождении какого-либо свойства, характеризующего реакцию, например энтальпии,

говорится, что нужно из суммы энтальпий продуктов реакции вычесть сумму энтальпий исходных веществ. По сути, использование понятия стехиометрического числа, т. е. стехиометрических коэффициентов с учетом знаков, приводит к тому же результату, что и в учебниках прошлых лет, но при этом позволяет упростить и формы уравнений, и сами расчеты. Итак, *стехиометрическое число равно стехиометрическому коэффициенту для исходных веществ, взятому с минусом, а для продуктов реакции — с плюсом.*

После интегрирования (4.1) можно найти интегральное изменение экстенсивного свойства  $E$ . Возникающую при интегрировании проблему, связанную с тем, что необходимо знать, как меняется парциальное мольное экстенсивное свойство по мере протекания реакции, решают при помощи следующего приема. Представляют парциальное мольное свойство вещества  $k$  в виде суммы

$$e_k = e_k^{\text{ст}} + \Delta e_k^{\text{ст}}, \quad (4.2)$$

где  $e_k^{\text{ст}}$  — стандартное мольное свойство вещества  $k$ ;

$\Delta e_k^{\text{ст}}$  — изменение стандартного мольного свойства за счет образования смеси реагирующих веществ, т. е. отклонение от стандартного состояния.

Стандартное свойство вещества  $k$  характеризует данное вещество в *стандартном состоянии*. В соответствии с рекомендациями ИЮПАК стандартное состояние вещества выбрано следующим образом: температура вещества в стандартном состоянии равна температуре системы; давление над веществом (или давление газообразного вещества) равно 1 бар ( $10^5$  Па). Следовательно, понятие *стандартного мольного свойства* системы никак не связано с какой-либо конкретной температурой. Исторически сложилось так, что для единообразия справочных данных стандартные мольные величины стали определять и табулировать при давлении 1 атм и температуре 298 К. Именно эти условия называют *стандартными условиями*.



Первое слагаемое в уравнении (4.2) зависит только от давления и температуры, а второе слагаемое зависит от концентрации раствора.

Если в качестве стандартного мольного свойства использовать мольное свойство  $E$  компонента в виде чистого вещества, то второе слагаемое уравнения (4.2) будет соответствовать парциальной мольной функции смешения  $(\Delta e_k^m)$ :

$$e_k = e_k^o + \Delta e_k^m. \quad (4.3)$$

Известно, что обычно парциальная мольная функция смешения существенно меньше самого парциального мольного свойства, т. е.  $\Delta e_k^m \ll e_k^o$ , поэтому в уравнении (4.3) часто учитывают только стандартную часть, и подстановка полученного выражения в (4.1) приводит к выражению для расчета изменения экстенсивного свойства за счет протекания химической реакции

$$\left( \frac{\partial E}{\partial \xi} \right)_{p,T} = \sum_k \nu_k e_k^o = \Delta_r e^o, \quad (4.4)$$

где  $\Delta_r e^o$  — стандартное мольное свойство  $E$  реакции.

Это может быть, например:

- стандартная мольная энтропия реакции  $\Delta_r s^o$ ;
- стандартная мольная энтальпия реакции  $\Delta_r h^o$ ;
- стандартная мольная энергия Гиббса реакции  $\Delta_r g^o$ .

Рассмотрим, как, используя формулу (4.4), можно рассчитать изменение энтропии системы за счет протекания в ней химической реакции, т. е. найти *стандартную мольную энтропию реакции*  $\Delta_r s^o$ .

Запишем формулу (4.4) относительно энтропии:

$$\Delta_r s^o = \sum_k \nu_k s_k^o.$$

Стандартное мольное изменение энтропии реакции при температуре 298 К рассчитать довольно просто, так как в справочниках

приводятся значения стандартных мольных энтропий чистых веществ именно при температуре 298 К и давлении 1 атм. Эти данные позволяют рассчитать

$$\Delta_r s_{298}^{\circ} = \sum_k \nu_k s_{k,298}^{\circ}. \quad (4.5)$$

Для расчета стандартных мольных энтропий реакций при любых других температурах, отличных от 298 К, можно воспользоваться одной из форм определительного выражения для изобарной теплоемкости:

$$c_p = T \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_p.$$

Преобразовав это выражение и записав его относительно изменения свойств в результате протекания реакции, получим

$$\left( \frac{\partial \Delta_r s^{\circ}}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta_r c_p^{\circ}}{T}.$$

Преобразование этого выражения приводит к следующей формуле:

$$d \Delta_r s^{\circ} = \frac{\Delta_r c_p^{\circ}}{T} dT,$$

а интегрирование этого дифференциального уравнения в пределах по температуре от  $T_1$  до  $T_2$  и соответственно по стандартной мольной энтропии реакции от  $\Delta_r s_{T_1}^{\circ}$  до  $\Delta_r s_{T_2}^{\circ}$  приводит к следующему выражению:

$$\Delta_r s_{T_2}^{\circ} - \Delta_r s_{T_1}^{\circ} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_r c_p^{\circ}}{T} dT. \quad (4.6)$$

Для того чтобы воспользоваться уравнением (4.6) и вычислить стандартную мольную энтропию реакции при любой

температуре, нужно располагать данными о зависимости стандартной мольной изобарной теплоемкости реакции от температуры  $\Delta$ . Эта зависимость в общем виде может быть найдена по уравнению (4.4), т. е.

$$\Delta_r c_p^\circ = \sum_k \nu_k c_{p,k}^\circ(T), \quad (4.7)$$

где  $c_{p,k}^\circ$  — зависящая от температуры стандартная мольная изобарная теплоемкость компонента  $k$ ;

$\nu_k$  — стехиометрическое число компонента реакционной смеси  $k$ .

Зависимость стандартной мольной изобарной теплоемкости вещества  $k$  от температуры удобно выражать степенным рядом следующего вида:

$$c_{p,k}^\circ(T) = a_k + b_k T + c_k T^2 + c'_k T^{-2}, \quad (4.8)$$

где  $a_k, b_k, c_k, c'_k$  — коэффициенты температурного ряда теплоемкости. Это по сути подгоночные коэффициенты, которые позволяют реально наблюдаемую зависимость изобарной теплоемкости описать степенным уравнением. Их значение зависит от природы вещества и его агрегатного состояния. Они найдены в определенном диапазоне температур (обычно он указывается в последнем столбце справочных таблиц), для задач расчетных работ диапазоны температур выбраны таким образом, чтобы приведенные в справочных таблицах коэффициенты можно было использовать (поэтому в данном учебном пособии в примерах таблиц, в самих таблицах приложения столбец с указанием диапазона температур определения коэффициентов опущен).

Подстановка уравнения (4.8) в формулу (4.7.) приводит к уравнению зависимости стандартной мольной изобарной теплоемкости реакции от температуры:

$$\Delta_r c_p^\circ = \Delta_r a + \Delta_r b T + \Delta_r c T^2 + \Delta_r c' T^{-2}, \quad (4.9)$$

где  $\Delta_r a = \sum_k \nu_k a_k$ ;  $\Delta_r b = \sum_k \nu_k b_k$ ;  $\Delta_r c = \sum_k \nu_k c_k$ ;  $\Delta_r c' = \sum_k \nu_k c'_k$ .

Отметим, что в справочниках зависимость стандартной мольной изобарной теплоемкости веществ от температуры содержит или коэффициент  $c$  или коэффициент  $c'$  в зависимости от природы вещества  $k$  :

- если  $k$  относится к простым веществам или неорганическим соединениям, то уравнение зависимости мольной стандартной изобарной теплоемкости вещества  $k$  от температуры имеет вид

$$c_{p,k}^{\circ}(T) = a_k + b_k T + c'_k T^{-2};$$

- если вещество  $k$  относится к органическим соединениям, то эта зависимость будет следующей:

$$c_{p,k}^{\circ}(T) = a_k + b_k T + c_k T^2.$$

Но поскольку в реакции могут одновременно участвовать вещества разной природы, то, чтобы не ошибиться в записи и в расчетах, лучше использовать именно такую форму зависимости стандартной мольной изобарной теплоемкости вещества  $k$  от температуры, которая включает одновременно и коэффициент  $c$ , и коэффициент  $c'$  (уравнение 4.8).

Например, в реакции  $C_{12}H_{26} + H_2 \rightleftharpoons 2H-C_6H_{14}$  (если ее условно записать как  $A + B = 2C$ ) сумма коэффициентов температурного ряда теплоемкостей будет рассчитываться следующим образом:

$$\Delta_r a = \sum_k \nu_k a_k = (-1) \cdot a_A + (-1) \cdot a_B + 2 \cdot a_C;$$

$$\Delta_r b = \sum_k \nu_k b_k = (-1) \cdot b_A + (-1) \cdot b_B + 2 \cdot b_C;$$

$$\Delta_r c = \sum_k \nu_k c_k = (-1) \cdot c_A + (-1) \cdot 0 + 2 \cdot c_C;$$

$$\Delta_r c' = \sum_k \nu_k c'_k = (-1) \cdot 0 + (-1) \cdot c'_B + 2 \cdot 0.$$

Расчет стандартной мольной энтропии реакции  $\Delta$  при произвольной температуре  $T$  основан на соотношении (4.6), причем в качестве начального состояния удобно выбрать температуру 298 К, т. е.  $T_1 = 298$  К. При этом величина  $\Delta = \Delta$  нами уже найдена по формуле (4.5):

$$\Delta_r s_T^\circ - \Delta_r s_{298}^\circ = \int_{298}^T \frac{\Delta_r c_p^\circ(T)}{T} dT. \quad (4.10)$$

Дальнейшее преобразование приводит к выражению, позволяющему рассчитать стандартную мольную энтропию реакции при любой температуре:

$$\begin{aligned} \Delta_r s_T^\circ = & \Delta_r s_{298}^\circ + \Delta_r a \ln \frac{T}{298} + \Delta_r b (T - 298) + \\ & + \frac{\Delta_r c}{2} (T^2 - 298^2) - \frac{\Delta_r c'}{2} \left( \frac{1}{T^2} - \frac{1}{298^2} \right). \end{aligned}$$

Запишем формулу (4.4) для стандартной мольной энтальпии реакции и стандартной мольной энергии Гиббса реакции:

$$\Delta_r h^\circ = \sum_k \nu_k \Delta h_k^\circ, \quad \Delta_r g^\circ = \sum_k \nu_k \Delta g_k^\circ.$$

Входящие в эти формулы стандартные мольные энтальпии и функции Гиббса  $g_k^\circ$  чистых веществ найти невозможно, так как нельзя определить абсолютное значение внутренней энергии вещества, а следовательно, и любых других термодинамических функций, включающих внутреннюю энергию.

Для решения проблемы, возникающей в связи с этим при расчете изменений стандартных мольных энтальпий и энергий Гиббса реакций, используют линейную комбинацию реакций образования веществ — участников реакций из базисных веществ. Считается, что основой для такого рода линейной комбинации реакций является закон Гесса.

В 1836 г. Герман Иванович Гесс экспериментально установил: при проведении опытов при постоянных температуре и давлении или при постоянных температуре и объеме количество теплоты, выделяемое (или поглощаемое) при реакции, протекающей по одному пути, равно количеству теплоты при реакции, протекающей по какому-либо другому пути, если из одних и тех же начальных веществ получаются одни и те же продукты.

Обычно при рассмотрении химических реакций имеют дело с изменением энтальпии.

Большое значение закона Гесса заключается в том, что, пользуясь им, можно вычислить неизмеряемую теплоту какой-либо реакции путем комбинирования стехиометрических уравнений и теплот других реакций, изученных экспериментально. Закон Гесса дает возможность рассчитать теплоту множества различных реакций по минимальному числу теплот некоторых реакций. В качестве таких теплот в настоящее время выбирают теплоты образования химических соединений из простых веществ.

Учитывая, что в химических реакциях элементы друг в друга не превращаются, в качестве нуля отсчета берут совокупность всех химических элементов в виде простых веществ, находящихся в наиболее устойчивых формах при 25 °С. Например, углерод берут в виде графита, бром в виде жидкости. Исключения сделаны для фосфора и олова, для которых в качестве базисного вещества приняты белые модификации (белый фосфор  $P_4$ ) и белое олово ( $\beta$ -олово), которые более доступны. Эта выбранная совокупность простых веществ образует *базис* для проведения термодинамических расчетов, а каждое простое вещество называется *базисным веществом*. Для базисных веществ в любых стандартных состояниях принимают

$$\Delta h_{k, \text{обр}}^{\circ} = 0; \Delta g_{k, \text{обр}}^{\circ} = 0.$$

Если в линейную комбинацию входят *реакции образования химических соединений из простых веществ*, записанные относительно единственного продукта с единичным стехиометрическим коэффициентом, то стандартное мольное изменение экстенсивного



свойства за счет протекания реакции может быть найдено по следующей формуле:

$$\Delta_r h^\circ = \sum_k \nu_k \Delta_f h^\circ_k \quad (4.11)$$

Например, для расчета стандартной мольной энтальпии какой-либо реакции используют формулу

$$\Delta_r h^\circ = \sum_k \nu_k \Delta_f h^\circ_k \quad (4.12)$$

Стандартная мольная энтальпия образования вещества  $k$  будет зависеть от температуры. Проще всего определить стандартную мольную энтальпию реакции при 298 К, так как значения стандартных мольных энтальпий образования веществ при температуре 298 К приведены в справочниках.

Стандартную мольную энтальпию реакции  $r$  при температуре 298 К рассчитывают по формуле

$$\Delta_r h^\circ_{(298)} = \sum_k \nu_k \Delta_f h^\circ_{k, \text{обр}, 298}.$$

Чтобы найти стандартную мольную энтальпию реакции при другой температуре, воспользуемся *уравнением Кирхгофа*:

$$\left( \frac{\partial \Delta_r h^\circ}{\partial T} \right)_p = \sum_k \nu_k \left( \frac{\partial h^\circ_k}{\partial T} \right)_p = \sum_k \nu_k c_{p,k}^\circ(T) = \Delta_r c_p^\circ(T).$$

Интегрирование этого уравнения с учетом выражения для стандартной мольной изобарной теплоемкости реакции приводит к уравнению

$$\int_{298}^T \Delta_r h^\circ dT = \int_{298}^T \Delta_r c_p^\circ dT.$$

$$\Delta_r h_T^\circ - \Delta_r h_{298}^\circ = \int_{298}^T (\Delta_r a + \Delta_r bT + \Delta_r cT^2 + \Delta_r c'T^{-2}) dT. \quad (4.13)$$

В левой части уравнения (4.13) получается разность стандартных мольных энтальпий реакций, наблюдаемых при двух температурах: 298 К и температуре  $T$ . Следовательно, чтобы найти стандартную мольную энтальпию реакции при температуре  $T$ , нужно уравнение (4.13) преобразовать, учтя также и соотношение (4.9):

$$\Delta_r h_T^\circ = \Delta_r h_{298}^\circ + \int_{298}^T (\Delta_r a + \Delta_r bT + \Delta_r cT^2 + \Delta_r c'T^{-2}) dT.$$

$$\Delta_r h_T^\circ = \Delta_r h_{298}^\circ + \Delta_r a(T - 298) + \frac{\Delta_r b}{2}(T^2 - 298^2) + \frac{\Delta_r c}{3}(T^3 - 298^3) - \Delta_r c' \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right). \quad (4.14)$$

*Тепловым эффектом химической реакции* называется количество тепла, которое выделяется или поглощается при протекании реакции в условиях, когда исходные вещества и продукты реакции имеют одну и ту же температуру, система не производит никакой работы, кроме работы против сил внешнего давления при постоянном объеме или давлении. Растворение большинства веществ также сопровождается тепловыми эффектами.

Теплота — это функция перехода, она зависит от пути перехода системы из начального состояния в конечное. Поэтому нужно использовать на практике такие условия проведения опытов, когда величина  $dQ$  является полным дифференциалом, т. е. теплота приобретает свойства функции состояния.

Известно, что  $dH_{p,T} = Q_{p,T}$  и  $dU_{V,T} = Q_{V,T}$ .

Если проводить опыты при постоянных объеме и температуре реакционной системы или при постоянных давлении и температуре, то теплота процесса приобретает свойства функции состояния.

В связи с вышесказанным расчет теплового эффекта реакции при постоянном давлении проводят по формуле (4.14). Если в уравнении (4.14) все слагаемые, не содержащие температуру

в какой-либо степени, суммировать (обозначим эту величину  $A$ ), то получится уравнение вида

$$\Delta_r h_T^\circ = A + \Delta_r a T + \frac{\Delta_r b}{2} T^2 + \frac{\Delta_r c}{3} T^3,$$

которое можно назвать уравнением зависимости теплового эффекта реакции от температуры.

Стандартное молярное изменение энергии Гиббса реакции можно найти по формуле (4.11), записав ее относительно изменения энергии Гиббса

$$\Delta_r g^\circ = \sum_k \nu_k \Delta g_{k, \text{обр}}^\circ,$$

где  $\Delta_r g^\circ$  — стандартная молярная энергия Гиббса образования вещества  $k$ .

Стандартную молярную энергию Гиббса реакции при 298 К можно найти по формуле

$$\Delta_r g_{298}^\circ = \sum_k \nu_k \Delta g_{k, \text{обр}, 298}^\circ.$$

Для расчета  $\Delta_r g_{298}^\circ$  при другой, отличной от 298 К, температуре  $T$  можно использовать соотношение

$$\Delta_r g_T^\circ = \Delta_r h_T^\circ - T \Delta_r s_T^\circ. \quad (4.15)$$

При этом значения  $\Delta_r g_T^\circ$  и  $\Delta_r h_T^\circ$  должны быть известны.

Имеются и другие способы расчета  $\Delta_r g^\circ$ .

Известно, что частная производная энергии Гиббса по температуре в условиях постоянства давления равна отрицательной энтропии, т. е. если записать это в символах, характеризующих реакцию, получим

$$\left( \frac{\partial \Delta_r g^\circ}{\partial T} \right)_p = -\Delta_r s^\circ. \quad (4.16)$$

Интегрирование уравнения (4.16) в пределах по температуре от 298 К до некоторой температуры  $T$  приводит к уравнению вида

$$\Delta_r g_T^\circ - \Delta_r g_{298}^\circ = - \int_{298}^T \Delta_r s^\circ dT, \quad (4.17)$$

где стоящая под знаком интеграла стандартная мольная энтропия реакции зависит от температуры по уравнению (4.10), подстановка которого в уравнение (4.17) приводит к следующему выражению:

$$\Delta_r g_T^\circ = \Delta_r g_{298}^\circ - \int_{298}^T \left[ \Delta_r s_{298}^\circ + \int_{298}^T \frac{\sum_k \nu_k \Delta_r c_p^\circ(T)}{T} dT \right] dT. \quad (4.18)$$

Теперь выражение (4.18) необходимо подставить в уравнение зависимости стандартной мольной изобарной теплоемкости реакции от температуры, т. е. уравнение (4.9). Получается довольно громоздкое уравнение, которое можно в дальнейшем преобразовать путем объединения числовых слагаемых, включающих температуры в определенной степени в коэффициенты  $M_0; M_1; M_2; M_{-2}$ :

$$\ln \frac{T}{298} + \frac{298}{T} - 1 = M_0; \quad \frac{T}{2} - 298 + \frac{298^2}{2T} = M_1;$$

$$\frac{T^2}{6} - \frac{298^2}{2} + \frac{298^3}{3T} = M_2; \quad \frac{1}{2T} + \frac{1}{2 \cdot 298^2} - \frac{1}{298T} = M_{-2}.$$

Тогда полученное после интегрирования уравнение (4.18) приобретает вид:

$$\Delta_r g_T^\circ = \Delta_r h_{298}^\circ - T \Delta_r s_{298}^\circ - T [\Delta_r a M_0 + \Delta_r b M_1 + \Delta_r c M_2 + \Delta_r c' M_{-2}]. \quad (4.19)$$

Коэффициенты  $M_0; M_1; M_2; M_{-2}$ , рассчитанные для разных температур, сведены в справочные таблицы. Этот метод расчета стандартной мольной энергии Гиббса реакции называется методом Темкина — Шварцмана.

## Расчет константы равновесия химической реакции

Нахождение константы равновесия химической реакции называют *обратной задачей химического равновесия*. Это может быть экспериментальное нахождение или теоретический расчет.

Существуют методы расчета константы равновесия по справочным данным. Определив стандартную мольную энергию Гиббса в результате протекания химической реакции при какой-либо температуре процесса, можно вычислить величину константы химического равновесия данной реакции при этой же температуре  $K_r^p$ :

$$K_r^p = \exp\left(-\frac{\Delta_r g^\circ}{RT}\right), \quad (4.20)$$

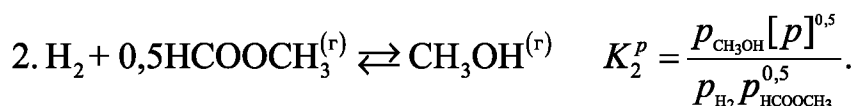
где  $\Delta_r g^\circ$  — стандартное мольное изменение энергии Гиббса за счет протекания реакции.

Этот метод вообще не предусматривает эксперимента. Если известны стандартные мольные энтальпия и энтропия реакции при данной температуре, то по соответствующим уравнениям можно вычислить стандартную мольную функцию Гиббса исследуемой реакции при искомой температуре, а через нее величину константы равновесия

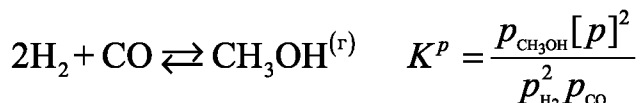
$$\Delta_r g_T^\circ = \Delta_r h_T^\circ - T\Delta_r s_T^\circ.$$

Если значения стандартных мольных энтропии и энтальпии при данной температуре неизвестны, то можно воспользоваться методом Темкина и Шварцмана, т. е. по величине стандартных мольных энтальпии и энтропии при температуре 298 К и значениям коэффициентов температурной зависимости мольной теплоемкости реакции рассчитать стандартную мольную энергию Гиббса реакции при любой температуре.

Можно использовать *метод комбинирования равновесий*. Например, экспериментально при одной и той же температуре были найдены константы равновесия двух реакций:



Константу равновесия реакции синтеза метанола



можно найти, комбинируя константы  $K_1^p$  и  $K_2^p$ :

$$K^p = K_1^p (K_2^p)^2.$$

### Закон химического равновесия

Данный закон можно сформулировать следующим образом: *в равновесной системе для каждой реакции произведение активностей компонентов — участников реакции в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам в данной реакции, есть величина постоянная, зависящая только от температуры и давления и не зависящая от начальных концентраций компонентов.*

Математическая запись закона химического равновесия:

$$\prod_k \left( \frac{a_k^{\text{равн}}}{[a]} \right)^{\nu_k} = K_r^a.$$

Константа равновесия связывает парциальные давления всех веществ, участвующих в реакции, и нельзя изменить парциальное давление ни одного из них, чтобы это не повлекло за собой соответствующего изменения парциальных давлений всех остальных веществ, участвующих в реакции, которое приводит к прежнему численному значению константы равновесия. Из определительного выражения (4.20) видно, что константа равновесия химической реакции является безразмерной величиной.



Константы равновесия одной и той же химической реакции при выражении активности через различные концентрационные шкалы будут различными. Запишем выражения закона химического равновесия в разных концентрационных шкалах активностей:

$$K_r^p = \prod_k \left( \frac{p_k}{[p]} \right)^{v_k}; \quad K_r^c = \prod_k \left( \frac{c_k}{[c]} \right)^{v_k}; \quad K_r^N = \prod_k (N_k)^{v_k}.$$

где  $K_r^p$  — константа равновесия реакции  $r$  при выражении концентрации через парциальные давления участников реакции;

$K_r^c$  — константа равновесия реакции  $r$  при выражении концентрации через молярные концентрации участников реакции;

$K_r^N$  — константа равновесия реакции  $r$  при выражении концентрации через молярные доли участников реакции.

Связь между константами равновесия, выраженными в разных концентрационных шкалах, основана на уравнении Менделеева — Клапейрона, записанном в виде

$$p_k = c_k RT = p N_k.$$

Получаем следующие соотношения:

$$K_r^p = p^{\sum v_k} K_r^N; \quad K_r^p = (RT)^{\sum v_k} K_r^c.$$

### Уравнения изотермы и изобары химической реакции

Уравнение изотермы химической реакции или уравнение изотермы Вант-Гоффа имеет вид

$$-A_r = \Delta_r g = \underbrace{-RT \ln K_r^a}_{\Delta_r g^0} + RT \ln \prod_k \left( \frac{a_k}{[a]} \right)^{v_k},$$

где  $A_r$  — химическое сродство реакции  $r$ ;  $[a]$  — размерность активности.

Во втором слагаемом справа под знаком логарифма находится произведение так называемых произвольных активностей, т. е. активностей в любой момент времени, только не в момент равновесия. Это могут быть, например, начальные активности  $a_k$ , парциальные давления  $p_k$ , мольные доли  $N_k$  и т. д.

Для газовой реакции, если газы близки к идеальным, уравнение изотермы будет иметь вид

$$-A_r = \Delta_r g = \underbrace{-RT \ln K_r^p}_{\Delta_r g^x} + RT \ln \prod_k \left( \frac{p_k}{[p]} \right)^{\nu_k}.$$

Для реакции в растворе, который близок по свойствам к идеальному совершенному раствору,

$$-A_r = \Delta_r g = \underbrace{-RT \ln K_r^N}_{\Delta_r g^o} + RT \ln \prod_k (N_k)^{\nu_k}.$$

Как видно из уравнений, величина химического сродства в одной и той же реакции при одной и той же температуре может быть различной и зависит от исходных парциальных давлений или концентраций веществ. Для того чтобы иметь возможность сравнивать химическое сродство различных веществ, было введено понятие стандартного химического сродства.

С помощью уравнения изотермы реакции определяют возможность или невозможность реакции при данных условиях. Самопроизвольный процесс сопровождается при постоянстве давления и температуры уменьшением свободной энергии Гиббса, следовательно, для того чтобы реакция имела место, величина мольного изменения энергии Гиббса за счет протекания реакции  $\Delta_r g$  должна быть отрицательна.

Из уравнений изотермы реакции можно оценить, какая из рассматриваемых реакций будет наиболее вероятна при определенных условиях. Для точного вывода необходимо располагать данными о величине константы равновесия и о значениях активностей в данный момент, т. е. учитывать и первое, и второе

слагаемое в уравнении изотермы реакции. Но если данные о значениях активностей неизвестны, то можно сделать приближенный вывод по первому слагаемому уравнения изотермы. Чем более отрицательно значение стандартной мольной энергии Гиббса какой-либо реакции, тем она более вероятна по сравнению с другими рассматриваемыми при этих условиях.

Чтобы найти влияние температуры на величину константы равновесия, нужно воспользоваться уравнением изобары Вант-Гоффа:

$$\left( \frac{\partial \ln K_r^p}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta_r h^{\text{ст}}}{RT^2}.$$

При выводе интегральной формы уравнения изобары Вант-Гоффа примем, что в некотором интервале температур стандартная мольная энтальпия реакции не зависит от температуры, т. е.  $\Delta_r h^{\circ} \neq f(T)$ . Тогда получаем

$$d \ln K_r^p = \frac{\Delta_r h^{\circ}}{R} \frac{dT}{T^2}; \quad \ln K_r^p = -\frac{\Delta_r h^{\circ}}{R} \frac{1}{T} + \text{const.} \quad (4.21)$$

Это уравнение прямой линии в координатах

$$\ln K_r^p; \quad \frac{1}{T}.$$

Угловым коэффициентом прямой позволит определить величину стандартной мольной энтальпии реакции. Если интегрирование проводили в пределах, то получаем

$$\ln \frac{(K_r^p)_{T_2}}{(K_r^p)_{T_1}} = -\frac{\Delta_r h^{\circ}}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right). \quad (4.22)$$

По этому уравнению можно вычислить стандартную мольную энтальпию реакции по формуле

$$\Delta_r h^{\circ} = \frac{RT_1 T_2}{(T_2 - T_1)} \ln \frac{(K_r^p)_{T_2}}{(K_r^p)_{T_1}}.$$

По уравнению изобары, зная константы равновесия при двух разных температурах, можно рассчитать стандартную мольную энтальпию реакции, а зная ее и константу равновесия при одной температуре, рассчитать константу равновесия при любой другой температуре.

### **Расчет состава равновесной смеси — прямая задача химического равновесия**

Расчет равновесного состава по известной величине константы равновесия называется *прямой задачей химического равновесия*. Рассмотрим основные принципы такого расчета. Например, имеется газовая реакция и можно предположить, что при условиях опыта поведение всех газов близко к поведению идеальных газов. Тогда закон химического равновесия в общем виде можно записать следующим образом:

$$K_r^p = \prod_k \left( \frac{p_k}{[p]} \right)^{\nu_k},$$

где под знаком произведения расположены величины, относящиеся к состоянию равновесия: отношение парциального давления вещества  $k$  к единице размерности давления, т. е. безразмерные величины.

Парциальное давление каждого участника реакции по закону Дальтона

$$p_k = pN_k = p \frac{n_k}{\sum_k n_k}.$$

В уравнении фигурирует число молей каждого компонента в момент установления в системе равновесия  $n_k$ . Эту величину легко можно вычислить по так называемому балансовому

соотношению, которое в общем виде в случае протекания в системе одной реакции выглядит следующим образом:

$$n_k = n_{k,0} + \nu_k \xi,$$

где  $n_{k,0}$  — начальное число молей вещества  $k$ ;  
 $\nu_k$  — стехиометрическое число вещества  $k$ ;  
 $\xi$  — глубина рассматриваемой реакции.

Если теперь выразить числа молей всех компонентов через начальные количества и глубину реакции, то при известном общем давлении в системе и известной величине константы равновесия получится одно уравнение с одной неизвестной величиной — глубиной реакции:

$$K_r^p = \left( \frac{p}{[p]} \right)^{\sum \nu_{kr}} \prod_k \left( \frac{n_{k,0} + \nu_{kr} \xi}{\sum n_{k,0} + \xi \sum \nu_{kr}} \right)^{\nu_{kr}}.$$

В реакциях термической диссоциации веществ часто используют такую переменную, как степень термической диссоциации.

Пример реакции термической диссоциации в общем виде  $A = 2B + C$ . Если обозначить число молей исходного, термически разлагающегося вещества через  $n_0$ , то степень термической диссоциации находится по формуле

$$\alpha = \frac{\text{число продиссоциировавших молекул исходного вещества}}{\text{начальное число молекул исходного вещества}} = \frac{\Delta n_A}{n_{A,0}} = \frac{\xi}{n_0}.$$

Из этого соотношения можно связать глубину химической реакции со степенью термической диссоциации

$$\xi = n_0 \alpha,$$

где  $n_0$  относится к исходному веществу, которое в реакции термической диссоциации обычно записано с единичным стехиометрическим коэффициентом.

Для любого участника реакции  $k$  балансовое соотношение можно записать не через глубину реакции, а через степень термической диссоциации:

$$n_k = n_{k,0} + \nu_k n_0 \alpha.$$

Запишем данные для расчета равновесного состава

	$A$	$=$	$2B$	$+$	$C$
$n_{k,0}$ , МОЛЬ	$n_0$		0		0
$n_k^{\text{равн}}$ , МОЛЬ	$n_0(1-\alpha)$		$2n_0\alpha$		$n_0\alpha$

$$\sum_k n_k = n_0(1-\alpha) + 2n_0\alpha + n_0\alpha = n_0(1+2\alpha)$$

$n_k^{\text{равн}}$	$\frac{1-\alpha}{1+2\alpha}$	$\frac{2\alpha}{1+2\alpha}$	$\frac{\alpha}{1+2\alpha}$
---------------------	------------------------------	-----------------------------	----------------------------

Следует обратить внимание на то, что при правильной записи балансовых соотношений введенное нами число молей исходного вещества  $n_0$  должно сократиться. Закон химического равновесия для рассматриваемой реакции имеет вид

$$K_r^p = \frac{p_B^2 p_C}{p_A [p]^2} = \left( \frac{p}{[p]} \right)^2 \frac{N_B^2 N_C}{N_A}.$$

Уравнения для расчета состава равновесной смеси

$$K_r^p = \left( \frac{p}{[p]} \right)^2 \frac{4\alpha^3}{(1-\alpha)(1+2\alpha)^2}.$$

При известной константе химического равновесия и равновесного давления это уравнение с одной неизвестной степенью термической диссоциации.



## Примеры решения типовых задач расчетной работы

**Пример 4.1.** При температуре 570 К найти стандартные мольные энтропию, энтальпию и энергию Гиббса реакции  $2\text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{C}_2\text{H}_6$ . Все вещества газообразные и их свойства близки к свойствам идеальных газов.

*Дано:* газовая реакция  $2\text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{C}_2\text{H}_6$ .  $T = 570 \text{ К}$ .

Найти:  $\Delta_r s_{570}^\circ$ ,  $\Delta_r h_{570}^\circ$ ,  $\Delta_r g_{570}^\circ$ .

*Решение.* Заполняем табл. 4.1 с исходными данными по всем участникам этой реакции, используя справочные данные и учитывая их стехиометрические числа в ней.

*Таблица 4.1*

**Данные для расчета стандартных мольных  
энтропий и энтальпий реакции**

Вещество $k$	$\nu_k$	$\Delta h_{k,\text{обр},298}^\circ$ , кДж/моль	$s_{k,298}^\circ$ , Дж/(моль · К)
$\text{CH}_4$	-2	-74,85	186,27
$\text{C}_2\text{H}_2$	-1	226,75	200,82
$\text{H}_2$	-1	0	130,52
$\text{C}_2\text{H}_6$	2	-84,67	229,49

Расчет стандартных мольных энтальпии и энтропии реакции, протекающей при 298 К, производим по формулам, используя значения стандартных мольных энтальпий и энтропий компонентов при 298 К:

$$\Delta_r h_{298}^\circ = \sum_k \nu_k \Delta h_{k,\text{обр},298}^\circ;$$

$$\begin{aligned} \Delta_r h_{298}^\circ &= (-2)(-74,85) + (-1) \cdot 226,75 + \\ &+ (-1) \cdot 0 + 2 \cdot (-84,67) = -246,39 \text{ кДж/моль}; \end{aligned}$$

$$\Delta_r s_{298}^\circ = \sum_k \nu_k s_{k,298}^\circ;$$

$$\Delta_r s_{298}^{\circ} = (-2) \cdot 186,27 + (-1) \cdot 200,82 + (-1) \cdot 130,53 + \\ + 2 \cdot 229,49 = -244,9 \text{ Дж / (моль} \cdot \text{К)}.$$

Уравнение для расчета стандартного мольного изменения энтальпии в ходе химической реакции (стандартной мольной энтальпии реакции) при любой температуре называется уравнением Кирхгофа:

$$\left( \frac{\partial \Delta_r h^{\circ}}{\partial T} \right)_p = \Delta_r c_p^{\circ}(T).$$

Разделяя переменные и проводя интегрирование, получим

$$\Delta_r h_T^{\circ} = \Delta_r h_{298}^{\circ} + \int_{298}^T \Delta_r c_p^{\circ}(T) dT = \Delta_r h_{298}^{\circ} + \Delta_r a(T - 298) + \\ + \frac{\Delta_r b}{2}(T^2 - 298^2) + \frac{\Delta_r c}{3}(T^3 - 298^3) - \Delta_r c' \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right). \quad (4.23)$$

Составляем табл. 4.2. для расчета величин  $\Delta_r a$ ,  $\Delta_r b$ ,  $\Delta_r c$ ,  $\Delta_r c'$ .

Таблица 4.2

#### Коэффициенты температурной зависимости теплоемкости

Вещество $k$	$\nu_k$	$c_{p,k}^{\circ}(T) = a_k + b_k T + c_k T^2 + c'_k T^{-2}$			
		$a_k$	$b_k \cdot 10^3$	$c_k \cdot 10^6$	$c'_k \cdot 10^{-5}$
CH <sub>4</sub>	-2	14,32	74,66	-17,43	—
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	-1	20,44	66,65	-26,48	—
H <sub>2</sub>	-1	27,28	3,26	—	0,5
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	2	5,75	175,11	-57,85	—

$$\Delta_r a = \sum_k \nu_k a_k;$$

$$\Delta_r a = (-2) \cdot 14,32 + (-1) \cdot 20,44 + \\ + (-1) \cdot 27,28 + 2 \cdot 5,75 = -64,86 \text{ Дж} / (\text{моль} \cdot \text{К});$$

$$\Delta_r b = \sum_k \nu_k b_k;$$

$$\Delta_r b = (-2) \cdot 74,66 \cdot 10^{-3} + (-1) \cdot 66,65 \cdot 10^{-3} + \\ + (-1) \cdot 3,26 \cdot 10^{-3} + 2 \cdot 175,11 \cdot 10^{-3} = 0,13099 \text{ Дж} / (\text{моль} \cdot \text{К}^2);$$

$$\Delta_r c' = \sum_k \nu_k c'_k;$$

$$\Delta_r c' = (-2) \cdot 0 + (-1) \cdot 0 + \\ + (-1) \cdot 0,5 \cdot 10^5 + 2 \cdot 0 = -50000 \text{ Дж} \cdot \text{К} / \text{моль};$$

$$\Delta_r c = \sum_k \nu_k c_k;$$

$$\Delta_r c = (-2) \cdot 17,43 \cdot 10^{-6} + (-1) (-26,48 \cdot 10^{-6}) + (-1) \cdot 0 + \\ + 2 \cdot (-57,85 \cdot 10^{-6}) = -54,35 \cdot 10^{-6} \text{ Дж} / (\text{моль} \cdot \text{К}^3).$$

Стандартная мольная изобарная теплоемкость реакции выражается уравнением вида

$$c_{p,k}^{\circ}(T) = -64,86 + 0,13099T - 54,36 \cdot 10^{-6} T^2 - 0,5 \cdot 10^5 T^{-2}.$$

Подстановка последнего выражения в уравнение (4.23) позволяет вывести уравнение температурной зависимости стандартной

мольной энтальпии химической реакции и рассчитать эту величину при заданной в условии задачи температуре:

$$\Delta_r h_T^\circ = -246390 + (-64,86)(T - 298) + \frac{0,13099}{2}(T^2 - 298^2) + \\ + \frac{-54,36 \cdot 10^{-6}}{3}(T^3 - 298^3) - (-50000)\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298}\right).$$

$$\Delta_r h_T^\circ = -232570 - 64,86T + 65,495 \cdot T^2 - 18,12 \cdot 10^{-6}T^3 + 0,5 \cdot 10^5 T^{-1}.$$

$$\Delta_r h_{570}^\circ = -232570 - 64,86 \cdot 570 + 65,495 \cdot 570^2 - \\ - 18,12 \cdot 10^{-6} 570^3 + 0,5 \cdot 10^5 \cdot 570^{-1}.$$

$$\Delta_r h_{570}^\circ = -251530 \text{ Дж/моль}.$$

Теперь найдем стандартную мольную энтропию реакции  $\Delta_r s_T^\circ$  по (4.10):

$$\Delta_r s_T^\circ - \Delta_r s_{298}^\circ = \int_{298}^T \frac{\Delta_r c_p^\circ(T)}{T} dT,$$

$$\Delta_r s_T^\circ = \Delta_r s_{298}^\circ + \Delta_r a \ln \frac{T}{298} + \Delta_r b(T - 298) + \\ + \frac{\Delta_r c}{2}(T^2 - 298^2) - \frac{\Delta_r c'}{2}\left(\frac{1}{T^2} - \frac{1}{298^2}\right).$$

$$\Delta_r s_T^\circ = -244,9 + (-64,86) \ln \frac{T}{298} + 0,13099(T - 298) + \\ = \frac{-54,36 \cdot 10^{-6}}{2}(T^2 - 298^2) - \frac{-50000}{2}\left(\frac{1}{T^2} - \frac{1}{298^2}\right).$$

Проведя преобразования, находим уравнение температурной зависимости энтропии данной реакции и вычисляем ее при 579 К:

$$\Delta_r s^\circ(T) = 88,25 - 64,86 \ln T + 0,13099T - 27,18 \cdot 10^{-6} T^2 + 25000 T^{-2}.$$

$$\begin{aligned} \Delta_r s_{570}^\circ &= 88,25 - 64,86 \ln 570 + 0,13099 \cdot 570 - \\ &\quad - 27,18 \cdot 10^{-6} 570^2 + 25000 \cdot 570^{-2}. \end{aligned}$$

$$\Delta_r s_{570}^\circ = -257,58 \text{ Дж / (моль} \cdot \text{К)}.$$

При помощи функций  $\Delta_r h^\circ$  и  $\Delta_r s^\circ$  можно рассчитать значение стандартного мольного изменения энергии Гиббса в ходе химической реакции  $\Delta_r g^\circ$  при температуре 570 К:

$$\begin{aligned} \Delta_r g_{570}^\circ &= \Delta_r h_{570}^\circ - 570 \Delta_r s_{570}^\circ = \\ &= -251530 - 570 \cdot (257,58) = -104710 \text{ Дж / моль}. \end{aligned}$$

**Пример 4.2.** Определить зависимость теплового эффекта гомогенной газовой реакции  $2\text{H}_2 + \text{CO} = \text{CH}_3\text{OH}$  от температуры при постоянном давлении и рассчитать его при 500 К.

*Дано:* Гомогенная газовая реакция  $2\text{H}_2 + \text{CO} = \text{CH}_3\text{OH}$ .

$T = 500 \text{ К}; p = 1 \text{ атм}.$

Найти:  $\Delta_r h^\circ = f(T)$ ,  $\Delta_r h_{500}^\circ$ .

*Решение.* Формируем табл. 4.3 с найденными в справочной литературе значениями стандартных мольных энтальпий образования компонентов реакции, а также коэффициентов температурной зависимости мольных изобарных теплоемкостей всех участников реакции. Далее приведем довольно компактный способ вычислений: в последней строке табл. 4.3 будем записывать алгебраическую сумму величин по столбцу с учетом стехиометрических чисел данного компонента в этой реакции.

С учетом найденных сумм получаем, что стандартный тепловой эффект реакции при 298 К равен

$$\Delta_r h_{298}^\circ = -90,7 \text{ кДж / моль},$$

а уравнение температурной зависимости стандартной мольной изобарной теплоемкости имеет вид

$$\Delta_r c_p^{\circ} = -67,69 + 94,58 \cdot 10^{-3} T - 31,04 \cdot 10^{-6} T^2 - 0,54 \cdot 10^5 T^{-2}.$$

Таблица 4.3

**Стандартные энтальпии образования  
и коэффициенты температурной зависимости  
изобарной теплоемкости участников реакции**

Вещество $k$	$\nu_k$	$\Delta h_{k,обр,298}^{\circ}$ , кДж/моль	$c_{p,k}^{\circ}(T) = a_k + b_k T + c_k T^2 + c'_k T^{-2}$			
			$a_k$	$b_k \cdot 10^3$	$c_k \cdot 10^6$	$c'_k \cdot 10^{-5}$
H <sub>2</sub>	-2	0	27,28	3,26	0,0	0,5
CO	-1	-110,5	28,41	4,10	0	-0,46
CH <sub>3</sub> OH	1	-201,2	15,28	105,2	-31,04	0
$\Delta_r$		-90,7	-67,69	94,58	-31,04	-0,54

Стандартный мольный тепловой эффект реакции при любой другой температуре  $T$  находится по формуле

$$\begin{aligned} \Delta_r h_T^{\circ} = \Delta_r h_{298}^{\circ} + \int_{298}^T \Delta_r c_p^{\circ}(T) dT = \Delta_r h_{298}^{\circ} + \Delta_r a(T - 298) + \\ + \frac{\Delta_r b}{2}(T^2 - 298^2) + \frac{\Delta_r c}{3}(T^3 - 298^3) - \Delta_r c' \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right). \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r h_T^{\circ} = -90700 + (-67,69)(T - 298) + \frac{1}{2}(94,58 \cdot 10^{-3})(T^2 - 298^2) - \\ - 0,33 \cdot (-31,04 \cdot 10^{-6})(T^3 - 298^3) + 0,54 \cdot 10^5 \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right). \end{aligned}$$

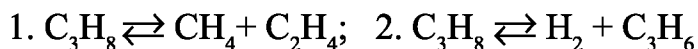
Преобразование полученного уравнения приводит к выражению температурной зависимости теплового эффекта реакции

$$\Delta_r h_T^\circ = -74540 - 67,69T + 47,29 \cdot 10^{-3} T^2 - \\ - 10,35 \cdot 10^{-6} T^3 + 0,54 \cdot 10^5 T^{-1}.$$

Подстановка в это уравнение значения  $T = 500 \text{ К}$  приводит к результату:

$$\Delta_r h_T^\circ = -74540 - 67,69 \cdot 500 + 47,29 \cdot 10^{-3} \cdot 500^2 - \\ - 10,35 \cdot 10^{-6} \cdot 500^3 + 0,54 \cdot 10^5 \cdot 500^{-1} = -97750 \text{ Дж/моль}.$$

**Пример 4.3.** Определите, какая из приведенных ниже двух реакций пиролиза пропана



будет протекать с большей вероятностью при 1000 К и 1 атм?

*Дано:* реакции 1.  $\text{C}_3\text{H}_8 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_4$ ; 2.  $\text{C}_3\text{H}_8 \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{C}_3\text{H}_6$ .  
 $T = 1000 \text{ К}$ ;  $p = 1 \text{ атм}$ .

*Найти:* определить наиболее вероятную реакцию.

*Решение.* Для того чтобы определить, какая из двух реакций наиболее вероятна при 1000 К и 1 атм, необходимо вычислить величину стандартной мольной энергии Гиббса каждой реакции. Та реакция, у которой эта величина будет более отрицательна, и будет наиболее вероятной в данных условиях.

Стандартные мольные энергии Гиббса реакций рассчитываем по методу Темкина — Шварцмана. Справочные данные для обеих реакций приведены в табл. 4.4.

Коэффициенты уравнения Темкина — Шварцмана при 1000 К равны:

$$M_0 = 0,5088; M_1 = 0,2463 \cdot 10^3; \\ M_2 = 0,1310 \cdot 10^6; M_{-2} = 0,2783 \cdot 10^{-5}.$$

Таблица 4.4

**Стандартные энтальпии образования,  
энтропии и коэффициенты температурной зависимости  
изобарной теплоемкости участников реакций**

Вещество $k$	$\Delta h_{k,обр,298}^{\circ}$ , кДж/моль	$s_{k,298}^{\circ}$ , Дж/(моль · К)	$c_{p,k}^{\circ}(T) = a_k + b_k T + c_k T^2 + c'_k T^{-2}$			
			$a_k$	$b_k \cdot 10^3$	$c_k \cdot 10^6$	$c'_k \cdot 10^{-5}$
$C_3H_8$	-103,85	269,91	1,72	270,75	-94,48	0
$CH_4$	-74,85	186,27	14,32	74,66	-17,43	0
$C_2H_4$	52,30	219,45	11,32	122,01	-37,90	0
$H_2$	0	130,52	27,28	3,26	0,0	0,5
$C_3H_6$	20,41	266,94	12,44	188,38	-47,60	0

Производим необходимые расчеты, используя формулы

$$\Delta_r h_{298}^{\circ} = \sum_k \nu_k \Delta h_{k,обр,298}^{\circ}; \quad \Delta_r s_{298}^{\circ} = \sum_k \nu_k s_{k,298}^{\circ};$$

$$\Delta_r a = \sum_k \nu_k a_k; \quad \Delta_r b = \sum_k \nu_k b_k; \quad \Delta_r c = \sum_k \nu_k c_k; \quad \Delta_r c' = \sum_k \nu_k c'_k.$$

$$\Delta_r g^{\circ}(T) = \Delta_r h_{298}^{\circ} - T \Delta_r s_{298}^{\circ} - T [\Delta_r a M_o + \Delta_r b M_1 + \Delta_r c M_2 + \Delta_r c' M_{-2}].$$

Для первой реакции:

$$\Delta_1 h_{298}^{\circ} = (-1) \cdot (-103,85) + (-74,85) + 52,30 = 81,30 \text{ кДж/моль.}$$

$$\Delta_1 s_{298}^{\circ} = (-1) \cdot (269,91) + 186,27 + 219,45 = 135,81 \text{ Дж/(моль · К).}$$

$$\Delta_1 a = (-1) \cdot 1,72 + 14,32 + 11,32 = 23,92 \text{ Дж/(моль · К);}$$

$$\Delta_1 b = (-1) \cdot 0,27075 + 0,07466 + 0,12201 = -0,07408 \text{ Дж/(моль · К}^2\text{);}$$

$$\begin{aligned} \Delta_1 c &= (-1) \cdot (-94,48 \cdot 10^{-6}) + (-17,43 \cdot 10^{-6}) + \\ &+ (-37,90 \cdot 10^{-6}) = 39,15 \cdot 10^{-6} \text{ Дж/(моль · К}^3\text{).} \end{aligned}$$



$$\Delta_1 c' = 0.$$

$$\begin{aligned}\Delta_1 g^\circ &= \Delta_1 h_{298}^\circ - 1000\Delta_1 s_{298}^\circ - 1000[\Delta_1 aM_0 + \Delta_1 bM_1 + \Delta_1 cM_2] = \\ &= 81300 - 1000 \cdot 135,81 - 1000 \cdot \\ &\cdot [23,92 \cdot 0,5088 + (-0,07408) \cdot 0,2463 \cdot 10^3 + 39,15 \cdot 10^{-6} \cdot 0,1310 \cdot 10^6] = \\ &= -53565 \text{ Дж/моль.}\end{aligned}$$

Для второй реакции:

$$\Delta_2 h_{298}^\circ = (-1) \cdot (-103,85) + 0 + 20,41 = 124,26 \text{ кДж/моль.}$$

$$\Delta_2 s_{298}^\circ = (-1) \cdot (269,91) + 130,52 + 266,94 = 127,55 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}.$$

$$\Delta_2 a = (-1) \cdot 1,72 + 27,28 + 12,14 = 37,70 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)};$$

$$\Delta_2 b = (-1) \cdot 0,27075 + 0,00326 + 0,18838 = -0,07911 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К}^2);$$

$$\begin{aligned}\Delta_2 c &= (-1) \cdot (-94,48 \cdot 10^{-6}) + 0 + (-47,60 \cdot 10^{-6}) = \\ &= 46,88 \cdot 10^{-6} \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К}^3); \end{aligned}$$

$$\Delta_2 c' = 0 + 0,5 \cdot 10^5 + 0 = 0,5 \cdot 10^5 \text{ Дж} \cdot \text{К/моль.}$$

$$\begin{aligned}\Delta_2 g^\circ &= \Delta_2 h_{298}^\circ - 1000\Delta_2 s_{298}^\circ - 1000[\Delta_2 aM_0 + \Delta_2 bM_1 + \Delta_2 cM_2 + \Delta_2 c'M_{-2}] = \\ &= 124260 - 1000 \cdot 127,55 - 1000 \cdot [37,70 \cdot 0,5088 + (-0,07911) \cdot 0,2463 \cdot 10^3 + \\ &+ 46,88 \cdot 10^{-6} \cdot 0,1310 \cdot 10^6 + 0,5 \cdot 10^5 \cdot 0,2783 \cdot 10^{-5}] = -9269 \text{ Дж/моль.}\end{aligned}$$

Сравнивая значения стандартных мольных энергий Гиббса реакций, делаем вывод о том, наиболее вероятной в данных условиях является реакция 1.

**Пример 4.4.** При гидрокрекинге *n*-додекана возможно протекание реакции  $C_{12}H_{26} + H_2 \rightleftharpoons 2n-C_6H_{14}$ . Учитывая то, что все вещества газообразные, и то, что их свойства близки к свойствам идеальных газов, найти величину константы химического равновесия реакции при температуре 900 К по справочным данным.

*Дано:* газовая реакция  $C_{12}H_{26} + H_2 \rightleftharpoons 2n-C_6H_{14}$ .  $T = 900$  К.

Найти:  $K_r^P$ .

*Решение.* Для определения величины константы скорости химической реакции необходимо вычислить величину стандартной мольной энергии Гиббса реакции при 900 К. Расчет производим по ранее приведенным формулам. Необходимые величины находим в справочниках и формируем табл. 4.5 со справочными данными по всем компонентам этой реакции.

Таблица 4.5

Данные для расчета стандартных мольных энтропий и энтальпий реакции

Вещество $k$	$\nu_k$	$\Delta h_{k,обр,298}^\circ$ , кДж/моль	$s_{k,298}^\circ$ , Дж/(моль · К)
$C_{12}H_{26}$	–1	–286,69	622,54
$H_2$	–1	0,0	130,52
$C_6H_{14}$	2	–167,19	388,40

$$\Delta_r s_{298}^\circ = \sum_k \nu_k s_{k,298}^\circ = (-1) \cdot 622,54 +$$

$$+ (-1) \cdot 130,52 + 2 \cdot 388,4 = 23,74 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

Составляем табл. 4.6 для расчета величин  $\Delta_r a$ ,  $\Delta_r b$ ,  $\Delta_r c$ ,  $\Delta_r c'$ .

Таблица 4.6

**Коэффициенты температурной зависимости теплоемкости**

Вещество $k$	$\nu_k$	$c_{p,k}^{\circ}(T) = a_k + b_k T + c_k T^2 + c'_k T^{-2}$			
		$a_k$	$b_k \cdot 10^3$	$c_k \cdot 10^6$	$c'_k \cdot 10^5$
$C_{12}H_{26}$	-1	14,19	844,82	593,08	0,0
$H_2$	-1	27,28	3,26	0,0	0,5
$C_6H_{14}$	2	8,66	505,85	-184,43	0,0

$$\Delta_r a = \sum_k \nu_k a_k = (-1) \cdot 14,19 + (-1) \cdot 27,28 + 2 \cdot 8,66 =$$

$$= -24,15 \text{ Дж / (моль} \cdot \text{К)};$$

$$\Delta_r b = \sum_k \nu_k b_k = (-1) \cdot 0,84482 + (-1) \cdot 0,00326 + 2 \cdot 0,50585 =$$

$$= 0,16362 \text{ Дж / (моль} \cdot \text{К}^2);$$

$$\Delta_r c = \sum_k \nu_k c_k = (-1) \cdot 5,931 \cdot 10^{-4} + (-1) \cdot 0 + 2 \cdot (-1,844 \cdot 10^{-4}) =$$

$$= -9,62 \cdot 10^{-4} \text{ Дж / (моль} \cdot \text{К}^3);$$

$$\Delta_r c' = \sum_k \nu_k c'_k = (-1) \cdot 0 + (-1) \cdot 50\,000 + 2 \cdot 0 = -50\,000 \text{ Дж} \cdot \text{К / моль}.$$

Найденные коэффициенты позволяют записать зависимость стандартной мольной изобарной теплоемкости реакции от температуры:

$$\Delta_r c_p^{\circ}(T) = -24,15 + 0,1636T - 9,62 \cdot 10^{-4} T^2 - 5 \cdot 10^4 T^{-2} \text{ Дж / (моль} \cdot \text{К)}.$$

Подстановка значений температурной зависимости стандартной мольной изобарной теплоемкости реакции в выражение для расчета стандартной мольной энтропии реакции

$$\Delta_r s_T^\circ = \Delta_r s_{298}^\circ + \Delta_r a \ln \frac{T}{298} + \Delta_r b(T - 298) + \\ + \frac{\Delta_r c}{2}(T^2 - 298^2) - \frac{\Delta_r c'}{2} \left( \frac{1}{T^2} - \frac{1}{298^2} \right)$$

приводит к следующему виду уравнения:

$$\Delta_r s^\circ(T) = 23,74 - 24,15 \ln \frac{T}{298} + 0,16 \, 362 (T - 298) - \\ - \frac{1}{2} \cdot 9,61 \, 92 \cdot 10^{-4} (T^2 - 298^2) + \frac{1}{2} \cdot 50 \, 000 \cdot \left( \frac{1}{T^2} - \frac{1}{298^2} \right).$$

$$\Delta_r s_{900}^\circ = -251,57 \text{ Дж / (моль} \cdot \text{К)}.$$

Стандартную мольную энтальпию реакции можно вычислить по формулам:

$$\Delta_r h_{298}^\circ = \sum_k \nu_k \Delta h_{k, \text{обр}298}^\circ = (-1) \cdot (-286,69) + (-1) \cdot 0 + 2 \cdot (-167,19) = \\ = -47,69 \text{ кДж / моль}.$$

$$\Delta_r h_T^\circ = \Delta_r h_{298}^\circ + \int_{298}^T \Delta_r c_p^\circ(T) dT = \Delta_r h_{298}^\circ + \Delta_r a(T - 298) + \\ + \frac{\Delta_r b}{2}(T^2 - 298^2) + \frac{\Delta_r c}{3}(T^3 - 298^3) - \Delta_r c' \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right).$$

$$\Delta_r h_T^\circ = -47 \, 690 - 24,15(T - 298) + \frac{1}{2} 0,16 \, 362 (T^2 - 298^2) - \\ - 0,33 \cdot 9,6192 \cdot 10^{-4} (T^3 - 298^3) + 50 \, 000 \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right).$$

$$\Delta_r h_{900}^\circ = -228 \, 570 \text{ Дж / моль}.$$

Стандартную мольную энергию Гиббса данной реакции при 900 К найдем как

$$\begin{aligned}\Delta_r g_{900}^{\circ} &= \Delta_r h_{900}^{\circ} - 900 \Delta_r s_{900}^{\circ} = \\ &= -228570 - 900 \cdot (-251,57) = -2157,0 \text{ Дж/моль.}\end{aligned}$$

Располагая данными о значении стандартной мольной энергии Гиббса реакции при 900 К, найдем величину константы равновесия

$$K_r = \exp\left(-\frac{\Delta_r g^{\circ}}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{-2157}{8,314 \cdot 900}\right) = 1,33.$$

**Пример 4.5.** По заданным значениям константы равновесия газовой реакции ( $[p] = 1 \text{ Па}$ ) при разных температурах найти значение стандартной мольной теплоты реакции:

$T, \text{ К}$	630	1000	1320	2000	2300
$K_r^p$	1,1	65,7	500	3520	4900

Дано:  $K_r^p = f(T)$ .

Найти  $\Delta_r h^{\circ}$ .

*Решение.* По известной температурной зависимости константы химического равновесия реакции тепловой эффект реакции или стандартную мольную энтальпию реакции определяют графически. При этом нужно воспользоваться уравнением изобары Вант-Гоффа, которое в интегральной форме имеет вид (4.21):

$$\ln K_r^p = -\frac{\Delta_r h^{\circ}}{R} \frac{1}{T} + \text{const.}$$

Очевидно, что в координатах

$$\ln K_r^p; 1/T$$

по экспериментальным данным получится линейная зависимость. Для построения этого графика рассчитаем логарифмы констант скорости при разной температуре и обратную температуру.

$\ln K_r^p$	0,095	4,185	6,215	8,166	8,497
$1/T, K^{-1}$	1,587	1,000	0,758	0,500	0,435

Величина  $1/T$  довольно мала и для удобства оформления осей и построения графиков часто используют величину  $10^3/T$ . Чтобы уравнение (4.21) не изменилось, его записывают следующим образом:

$$\ln K_r^p = -\frac{\Delta_r h^\circ}{10^3 \cdot R} \frac{10^3}{T} + \text{const},$$

следовательно, в координатах  $\ln K_r^p$ ;  $10^3/T$  угловой коэффициент прямой (рис. 4.1) будет равен

$$a = \frac{\Delta_r h^\circ}{10^3 \cdot R}.$$

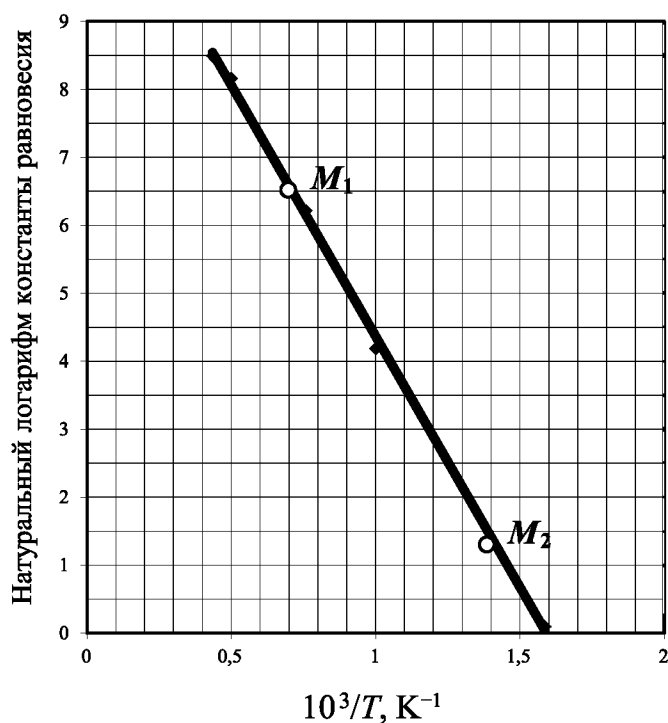


Рис. 4.1. Зависимость натурального логарифма константы равновесия от обратной температуры

Наносим на координатную плоскость экспериментальные точки в нужном формате, усредняем зависимость, затем выбираем две удаленные друг от друга точки  $M_1$  и  $M_2$  и определяем угловой коэффициент прямой по формуле

$$a = \frac{(\ln K_r^p)_{M_1} - (\ln K_r^p)_{M_2}}{(10^3/T)_{M_1} - (10^3/T)_{M_2}} = \frac{6,6 - 1,4}{0,7 - 1,4} = -7,43.$$

Угловой коэффициент касательной *численно* равен тангенсу угла наклона, который не имеет размерности, но сам угловой коэффициент — величина размерная. В этой задаче  $[a] = \text{К}$ .

$$\Delta_r h^\circ = -10^3 R a = -10^3 \cdot 8,314 \cdot (-7,43) = 61,77 \text{ кДж/моль}.$$

**Пример 4.6.** Для реакции  $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$ , протекающей в газовой фазе при 298 К, константа равновесия при выражении давления в паскалях равна  $6,0 \cdot 10^5$ , а стандартная мольная энтальпия реакции равна  $-92,2 \text{ кДж/моль}$ . Найти константу равновесия при 500 К.

*Дано:* реакция  $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$ .  $T_1 = 298 \text{ К}$ ;

$K_1^p = 6,0 \cdot 10^5$ ;  $[p] = 1 \text{ Па}$ ;  $\Delta_r h^\circ = -92,2 \text{ кДж/моль}$ .  $T_2 = 500 \text{ К}$ .

Найти  $K_2^p$ .

*Решение.* Из интегральной формы уравнения изобары (4.22) имеем

$$\begin{aligned} \ln K_2^p &= \ln K_1^p + \frac{\Delta_r h^\circ}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = \\ &= \ln(6 \cdot 10^5) + \frac{-92200}{8,314} \cdot \left( \frac{1}{298} - \frac{1}{500} \right) = -1,73. \end{aligned}$$

Следовательно,  $K_2^p = 0,18$ .

**Пример 4.7.** Для газовой реакции  $2A = B + C + D$  известно, что при равновесии давление в системе равно 1,2 атм, а глубина

реакции равна 0,3. Найти константу равновесия, если начальные количества исходных веществ равны стехиометрическим коэффициентам, продукта в начальный момент нет.

*Дано:* химическая реакция  $2A = B + C + D$ .  $\xi = 0,3$ .

$$n_{A,0} = 2; \quad n_{B,0} = 0; \quad n_{C,0} = 0; \quad n_{D,0} = 0.$$

Найти  $K_r^p$ .

*Решение.* Запишем в общем виде закон химического равновесия для этой реакции:

$$K_r^p = \frac{p_B p_C p_D}{(p_A)^2 [p]}.$$

Парциальные давления компонентов — участников реакции — можно найти как

$$p_k = pN_k.$$

Для составления закона химического равновесия химической реакции, протекающей в системе, можно поступить следующим образом. Запишем реакцию, а под каждым ее участником некоторую полезную информацию.

	$2A$	$=$	$B$	$+$	$C$	$+$	$D$
Начальное число молей	2		0		0		0
Равновесное число молей	$2 - \xi$		$\xi$		$\xi$		$\xi$
Сумма чисел молей	$2 - \xi + \xi + \xi + \xi = -2\xi$						
Мольные доли	$\frac{2-2\xi}{2-\xi}$		$\frac{\xi}{2-\xi}$		$\frac{\xi}{2-\xi}$		$\frac{\xi}{2-\xi}$

Теперь легко выразить парциальные давления каждого участника реакции и подставить их в закон химического равновесия:

$$K_r^p = \frac{p_B p_C p_D}{(p_A)^2 [p]} = \frac{p \xi^3}{4(1-\xi)^2 (2-\xi) [p]}.$$



Поскольку равновесия величина глубины реакции нам известна, то подстановка численных значений дает величину константы равновесия:

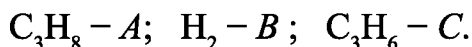
$$K_r^p = \frac{1,2 \cdot (0,3)^3}{4(1 - 0,3)^2(2 - 0,3)[p]} = 9,7 \cdot 10^{-3}. \quad [p] = 1 \text{ атм.}$$

**Пример 4.8.** При 1000 К и 1 атм протекает реакция термической диссоциации  $\text{C}_3\text{H}_8 \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{C}_3\text{H}_6$ , причем исходное вещество пропан к моменту установления равновесия продиссоциировало на 86,8 %. Определите значение константы равновесия при этой температуре.

*Дано:* реакция  $\text{C}_3\text{H}_8 \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{C}_3\text{H}_6$ .  $T = 1000 \text{ К}$ ;  $p = 1 \text{ атм}$ .  
 $\alpha = 0,868$ .

Найти  $K_r^p$ .

*Решение.* Запишем закон химического равновесия в  $p$ -шкале для рассматриваемой реакции, предварительно обозначив реактанты следующим образом:



$$K_r^p = \frac{p_B p_C}{p_A [p]}.$$

Учитывая, что парциальное давление любого реактанта равно  $p_k = pN_k$ , получим далее

$$K_r^p = \frac{pN_B N_C}{[p]N_A}.$$

Нужно выразить все мольные доли через степень термической диссоциации.

Для этого запишем информацию о числах молей компонентов в разные моменты времени в виде табл. 4.7.

Таблица 4.7

## Данные для составления закона равновесия

Характеристика	Компонент		
	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>
Начальное число молей	$n_0$	0	0
Число молей в момент равновесия	$n_0(1-\alpha)$	$n_0\alpha$	$n_0\alpha$
Суммарное число молей, $\sum n_k$	$n_0 + n_0\alpha$		
Равновесные молярные доли компонентов, $N_k$	$\frac{1-\alpha}{1+\alpha}$	$\frac{\alpha}{1+\alpha}$	$\frac{\alpha}{1+\alpha}$

Теперь закон химического равновесия имеет следующий вид:

$$K_r^p = \frac{p \left( \frac{\alpha}{1+\alpha} \right) \left( \frac{\alpha}{1+\alpha} \right)}{[p] \left( \frac{1-\alpha}{1+\alpha} \right)} = \frac{p}{[p]} \frac{\alpha^2}{(1-\alpha^2)}.$$

Подстановка численных значений степени термической диссоциации и равновесного давления приводит к следующему результату:

$$K_r^p = \frac{1}{[p]} \frac{0,868^2}{(1-0,868^2)} = 3,05; \quad [p] = 1 \text{ атм.}$$

**Пример 4.9.** Рассчитайте равновесный состав идеальной газовой системы, в которой протекает реакция  $\text{C}_{12}\text{H}_{26} + \text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{n-C}_6\text{H}_{14}$  при температуре 900 К. В начальный момент времени в системе присутствуют по 1 молю *n*-додекана и водорода. Продуктов реакции в начальный момент времени нет.

Дано: газовая реакция  $\text{C}_{12}\text{H}_{26} + \text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{n-C}_6\text{H}_{14}$ .  $T = 900 \text{ К}$ .

Найти: равновесный состав.

**Решение.** Формируем табл. 4.8 для дальнейшей работы. При этом вводим символическое обозначение реактантов, для составления балансовых соотношений руководствуемся формулой

$$n_k = n_{k,0} + \nu_k \xi,$$

а для определения мольных долей — формулой

$$N_k = \frac{n_k}{\sum_k n_k} = \frac{n_k}{n}.$$

Таблица 4.8

**Данные для составления закона равновесия**

Характеристика	Компонент		
	$\text{C}_{12}\text{H}_{26}$ (A)	$\text{H}_2$ (B)	$\text{C}_6\text{H}_{14}$ (C)
Начальное число молей, $n_{k,0}$	1	1	0
Число молей в момент равновесия, $n_k$	$1 - \xi$	$1 - \xi$	$2\xi$
Суммарное число молей, $\sum n_k$	$\sum n_k = 2$		
Равновесные мольные доли компонентов, $N_k$	$\frac{1-\xi}{2}$	$\frac{1-\xi}{2}$	$\xi$

Закон химического равновесия для рассматриваемой реакции

$$K_r^p = \prod_k (p_k)^{\nu_k} = \frac{p_C^2}{p_A p_B} = \frac{N_C^2}{N_A N_B} = \frac{4\xi^2}{(1-\xi)^2}.$$

Решение квадратного уравнения относительно глубины химической реакции дает значение  $\xi = 0,266$ . Теперь легко определить состав в шкале мольных долей. Находим выражение для равновесных мольных долей компонентов и, располагая значениями глубины реакции, вычисляем их значения.

$$N_A = N_B = \frac{1-\xi}{2} = \frac{1-0,266}{2} = 0,367; \quad N_C = \xi = 0,266.$$

**Пример 4.10.** Реакция  $A + B = C + 2D$  протекает в газовой фазе. Составьте уравнение закона химического равновесия и рассчитайте равновесный состав смеси, если известно, что константа равновесия при температуре опыта равна 0,54 ( $[p] = 1$  атм), начальные количества веществ равны  $n_{A,0} = 2$  моль;  $n_{B,0} = 0,5$  моль;  $n_{C,0} = 1$  моль;  $n_{D,0} = 0$ , а давление в системе 2 атм.

*Дано:* газовая реакция  $A + B = C + 2D$ .  $K_2^p = 0,54$  ( $[p] = 1$  атм);  $n_{A,0} = 2$  моль;  $n_{B,0} = 0,5$  моль;  $n_{C,0} = 1$  моль;  $n_{D,0} = 0$ ;  $p = 2$  атм.

Найти:  $N_A$ ;  $N_B$ ;  $N_C$ ;  $N_D$ .

*Решение.* Для составления закона химического равновесия сформируем табл. 4.9, в которой запишем балансовые соотношения и выражения для мольных долей реагентов.

Таблица 4.9

Данные для составления закона равновесия

Характеристика	Компонент			
	$A$	$B$	$C$	$D$
Начальное число молей, $n_{k,0}$	2	0,5	1	0
Равновесное число молей, $n_k$	$2 - \xi$	$0,5 - \xi$	$1 + \xi$	$2\xi$
Суммарное число молей, $\sum n_k$	$\sum n_k = 3,5 + \xi$			
Равновесные мольные доли компонентов, $N_k$	$\frac{2 - \xi}{3,5 + \xi}$	$\frac{0,5 - \xi}{3,5 + \xi}$	$\frac{1 + \xi}{3,5 + \xi}$	$\frac{2\xi}{3,5 + \xi}$

Выражение закона химического равновесия будет иметь вид

$$K_r^p = \prod_k (p_k)^{\nu_k} = \frac{p}{[p]} \frac{4\xi^2(1 + \xi)}{(3,5 + \xi)(2 - \xi)(0,5 - \xi)}.$$

Это выражение после подстановки в него данных из условия задачи примет вид:

$$0,54 = \frac{8\xi^2(1 + \xi)}{(3,5 + \xi)(2 - \xi)(0,5 - \xi)}. \quad (4.24)$$

Подобные уравнения решают или методами последовательного приближения, или графически. Задавая в разумных пределах значение  $\xi$  с некоторым шагом и вычисляя правую часть уравнения, можно получить графическую зависимость  $f(\xi)$  от  $\xi$ . Очевидно, что  $f(\xi)$  не может быть отрицательна, следовательно, в нашем примере  $\xi < 0,5$ . Несложные расчеты (не надо раскрывать скобки ни в числителе, ни в знаменателе!) приводят к следующим значениям:

$\xi$	0,1	0,2	0,25	0,3	0,35
$f(\xi)$	0,128	0,192	0,380	0,724	1,388

Наносим эти данные на график (рис. 4.2).

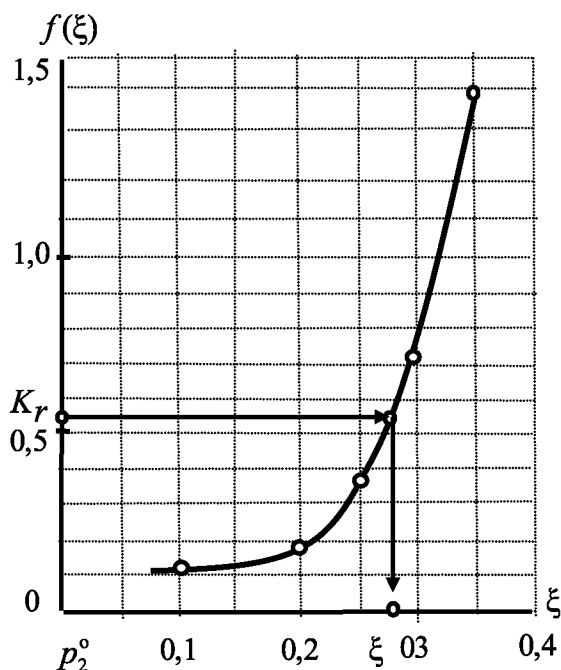


Рис. 4.2. Графическое определение глубины химической реакции

Если отметить на графике зависимости точку с ординатой  $K_r^p$  (соответствующей значению константы равновесия при исследуемой температуре), то решением уравнения (4.24) будет являться значение абсциссы этой точки.

В общем случае на графике зависимости может быть несколько точек с заданной ординатой  $K_r^p$ , все они являются решениями уравнения  $K_r^p = f(\xi)$ , и полученные значения  $\xi$  нуждаются в дополнительной проверке. По графику определяем, что при  $f(\xi) = K_r^p = 0,54$  значение глубины химической реакции равно  $\xi = 0,28$ .

Равновесный состав смеси — это равновесные мольные доли всех компонентов. Подставляя полученное значение глубины реакции в выражения мольных долей компонентов, получаем:

$$N_A = 0,455; \quad N_B = 0,058; \quad N_C = 0,339; \quad N_D = 0,148.$$

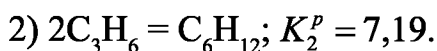
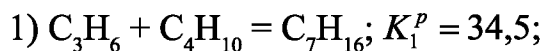
**Пример 4.11.** В реакторе находится идеальная газовая смесь: 3 моль пропена и 1 моль бутана при 500 К и 1 атм. Одновременно протекают две реакции:

1) реакция алкилирования  $C_3H_6 + C_4H_{10} = C_7H_{16}$  (2,3-диметилпентан);

2) реакция полимеризации  $2C_3H_6 = C_6H_{12}$  (1-гексен). Константы равновесия этих реакций при 500 К и 1 атм равны  $K_1^p = 34,5$ ;  $K_2^p = 7,19$ ;  $[p] = 1$  атм.

Каков будет теоретический выход продуктов?

*Дано:* идеальная газовая смесь с двумя химическими реакциями:



$$n_{0,C_3H_6} = 3 \text{ моль}; \quad n_{0,C_4H_{10}} = 1 \text{ моль}. \quad T = 500 \text{ К}; \quad p = 1 \text{ атм}.$$

Найти  $N_{C_7H_{16}}$ ;  $N_{C_6H_{12}}$ .

*Решение.* Удобно перевести запись реакций в символьное обозначение такого типа:  $C_3H_6 \rightarrow A$ ;  $C_4H_{10} \rightarrow B$ ;  $C_7H_{16} \rightarrow C$ ;  $C_6H_{12} \rightarrow D$ .

1.  $A + B = C$ ,  $\xi_1$ .

2.  $2A = D$ ,  $\xi_2$ .

Законы химического равновесия для реакций:

$$K_1^p = \frac{p_C [p]}{p_A p_B} = \frac{[p]}{p} \frac{N_C}{N_A N_B},$$

$$K_2^p = \frac{p_D [p]}{p_A^2} = \frac{[p]}{p} \frac{N_D}{N_A^2}.$$

Законы химического равновесия каждой реакции нужно выразить через две переменные — глубины реакций  $\xi_1$  и  $\xi_2$ . При этом, если в системе две и более реакции, удобно учитывать данные в форме табл. 4.10, записывая балансовые соотношения по каждому компоненту, учитывая его участие во всех возможных реакциях со стехиометрическим числом этого компонента в каждой реакции. Например, балансовое соотношение для  $A$  имеет вид

$$n_k = n_{k,0} + \sum_r \nu_{kr} \xi_r = n_{A,0} + \nu_{A,1} \xi_1 + \nu_{A,2} \xi_2 = 3 - \xi_1 - 2\xi_2.$$

Таблица 4.10

Данные для составления закона равновесия

Компонент	$A$	$B$	$C$	$D$
$n_{k,0}$	3	1	0	0
$n_k$	$3 - \xi_1 - 2\xi_2$	$1 - \xi_1$	$\xi_1$	$\xi_2$
$\sum n_k$	$\sum n_k = 3 - \xi_1 - 2\xi_2 + 1 - \xi_1 + \xi_1 + \xi_2 = 4 - \xi_1 - \xi_2$			
$N_k$	$\frac{3 - \xi_1 - 2\xi_2}{4 - \xi_1 - \xi_2}$	$\frac{1 - \xi_1}{4 - \xi_1 - \xi_2}$	$\frac{\xi_1}{4 - \xi_1 - \xi_2}$	$\frac{\xi_2}{4 - \xi_1 - \xi_2}$

После подстановки в законы химического равновесия реакций выражений равновесных мольных долей компонентов — участников реакций 1 и 2 — получаем систему нелинейных уравнений:

$$K_1^p = \frac{[p]}{p} \frac{\xi_1 (4 - \xi_1 - \xi_2)}{(3 - \xi_1 - 2\xi_2)(1 - \xi_1)}, \quad K_2^p = \frac{[p]}{p} \frac{\xi_2 (4 - \xi_1 - \xi_2)}{(3 - \xi_1 - 2\xi_2)^2}.$$

Для графического решения системы из этих уравнений нужно выразить зависимости  $\xi_2 = f(\xi_1)$ .

$$\xi_2 = \frac{142\xi_1 - 35,5\xi_1^2 - 109,5}{70\xi_1 - 69}, \quad \xi_2 = \frac{\xi_1^2 - 3\xi_1}{2,8\xi_1 - 4,8}.$$

Графическое изображение этих зависимостей на одной координатной плоскости (рис. 4.3) дает решение системы уравнений.

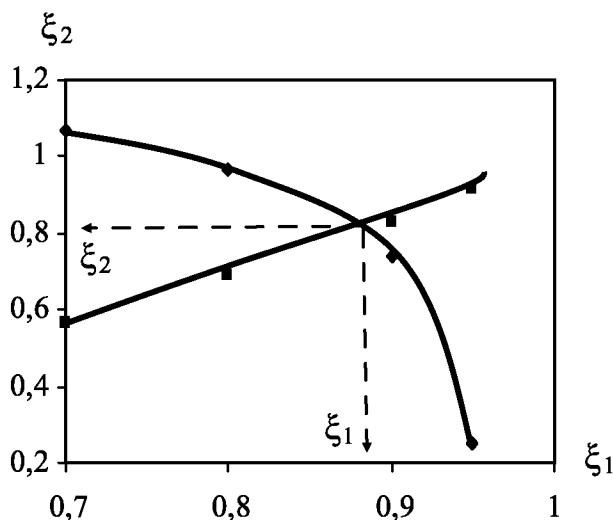


Рис. 4.3. Графическое решение системы уравнений

Следует отметить, что получение зависимости  $\xi_2 = f(\xi_1)$  — довольно кропотливая работа, требующая внимания и аккуратности.



**Пример 4.12.** Как изменится выход продуктов в случае, если в систему, где протекает реакция  $\text{C}_3\text{H}_8 = \text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_4$ , ввести посторонний газ (например, азот) в количестве  $n_0$ ?

*Решение.* Рассмотрим случай, когда в системе постоянное давление. Константа равновесия реакции, которую удобно записать как  $A = B + C$ , равна

$$K_r^p = \frac{p_B p_C}{p_A [p]} = \frac{p}{[p]} \frac{N_B N_C}{N_A} = \frac{p}{[p]} \frac{n_B n_C}{n_A (\sum n)}. \quad (4.25)$$

Очевидно, что эта константа не зависит от того, присутствует в системе посторонний газ или нет, она определяется только природой реакции и температурой. Закон химического равновесия для случая, когда посторонний газ присутствует, будет следующим:

$$K_r^p = \frac{p}{[p]} \frac{N'_B N'_C}{N'_A} \quad \text{или} \quad K_r^p = \frac{p}{[p]} \frac{n_B n_C}{n_A (\sum n)'},$$

где  $(\sum n)' = \sum n + n_0$ .

Поскольку  $(\sum n)' > \sum n$ , то для постоянства константы нужно чтобы увеличилось и соотношение  $n_B n_C / n_A$ , следовательно, введение постороннего газа в систему при постоянном давлении будет способствовать увеличению выхода продуктов.

Рассмотрим случай, когда посторонний газ вводится в систему при постоянном объеме. Выразим парциальные давления участников реакции по закону Дальтона, а затем общее давление по уравнению Клаузиуса — Менделеева и подставим полученные выражения в (4.25):

$$p_k = N_k p = \frac{n_k}{\sum n_k} \frac{\sum n_k RT}{V};$$

$$K_r^p = \frac{RT}{[p]V} \frac{n_B n_C}{n_A}.$$

Отсюда видно, что в случае постоянного объема добавление в систему постороннего газа не влияет на выход продукта.

## Задачи для расчетной работы

### Задачи 4.1.1–4.1.20

Вычислить тепловой эффект реакции (табл. 4.11) при давлении 1 атм и температуре 298 К: а) при постоянном давлении; б) постоянном объеме.

*Таблица 4.11*

**Данные условия задач 4.1.1–4.1.20**

№ задачи	Реакция
4.1.1	$2\text{H}_2 + \text{CO} = \text{CH}_3\text{OH}^{(\text{ж})}$
4.1.2	$4\text{HCl}^{(\text{г})} + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}^{(\text{ж})} + 2\text{Cl}_2$
4.1.3	$2\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}^{(\text{ж})} = 4\text{NH}_3^{(\text{г})} + 3\text{O}_2$
4.1.4	$4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}^{(\text{ж})} = 4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2$
4.1.5	$\text{CO} + 3\text{H}_2 = \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}^{(\text{ж})}$
4.1.6	$\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 = \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}^{(\text{ж})}$
4.1.7	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}^{(\text{ж})} = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}^{(\text{ж})}$
4.1.8	$\text{CH}_3\text{CHO}^{(\text{г})} + \text{H}_2 = \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}^{(\text{ж})}$
4.1.9	$\text{C}_6\text{H}_6^{(\text{ж})} + 3\text{H}_2 = \text{C}_6\text{H}_{12}^{(\text{ж})}$
4.1.10	$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}^{(\text{ж})}$
4.1.11	$2\text{H}_2 + \text{CO} = \text{CH}_3\text{OH}^{(\text{ж})}$
4.1.12	$4\text{HCl} + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}^{(\text{ж})} + 2\text{Cl}_2$
4.1.13	$2\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}^{(\text{ж})} = 4\text{NH}_3^{(\text{г})} + 3\text{O}_2$
4.1.14	$4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}^{(\text{ж})} = 4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2$
4.1.15	$\text{CO} + 3\text{H}_2 = \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}^{(\text{ж})}$
4.1.16	$\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 = \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}^{(\text{ж})}$
4.1.17	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}^{(\text{ж})} = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}^{(\text{ж})}$
4.1.18	$\text{CH}_3\text{CHO}^{(\text{г})} + \text{H}_2 = \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}^{(\text{ж})}$
4.1.19	$\text{C}_6\text{H}_6^{(\text{ж})} + 3\text{H}_2 = \text{C}_6\text{H}_{12}^{(\text{ж})}$
4.1.20	$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}^{(\text{ж})}$

### Задачи 4.2.1–4.2.10

Определите, какая из реакций, протекающих при пиролизе бутана (табл. 4.12), наиболее вероятна при температуре 1000 К и давлении 1 атм.

Таблица 4.12

Данные условия задач 4.2.1–4.2.20

№ задачи	Реакция 1	Реакция 2
4.2.1	$C_4H_{10} = 2CH_4 + C_2H_2$	$C_4H_{10} = CH_4 + C_3H_6$
4.2.2	$C_4H_{10} = CH_4 + C_3H_4 + H_2$	$C_4H_{10} = CH_4 + C_3H_6$
4.2.3	$C_4H_{10} = CH_4 + C_3H_6$	$C_4H_{10} = 3H_2 + 2C_2H_2$
4.2.4	$C_4H_{10} = 2H_2 + C_4H_6$ (бутадиен)	$C_4H_{10} = CH_4 + C_3H_6$
4.2.5	$C_4H_{10} = H_2 + C_4H_8$ (цис-2-бутен)	$C_4H_{10} = 2CH_4 + C_2H_2$
4.2.6	$C_4H_{10} = 3H_2 + 2C_2H_2$	$C_4H_{10} = CH_4 + C_3H_4 + H_2$
4.2.7	$C_4H_{10} = 0,5C_5H_{12} + 0,5C_3H_8$	$C_4H_{10} = CH_4 + C_3H_6$
4.2.8	$C_4H_{10} = CH_4 + C_3H_4 + H_2$	$C_4H_{10} = 2H_2 + C_4H_6$ (бутадиен)
4.2.9	$C_4H_{10} = H_2 + C_4H_8$ (1-бутен)	$C_4H_{10} = 3H_2 + 2C_2H_2$
4.2.10	$C_4H_{10} = H_2 + C_4H_8$ (транс-2-бутен)	$C_4H_{10} = 0,5C_5H_{12} + 0,5C_3H_8$
4.2.11	$C_4H_{10} = CH_4 + C_3H_6$	$C_4H_{10} = CH_4 + C_3H_4 + H_2$
4.2.12	$C_4H_{10} = 3H_2 + 2C_2H_2$	$C_4H_{10} = H_2 + C_4H_8$ (1-бутен)
4.2.13	$C_4H_{10} = CH_4 + C_3H_6$	$C_4H_{10} = H_2 + C_4H_8$ (транс-2-бутен)
4.2.14	$C_4H_{10} = CH_4 + C_3H_6$	$C_4H_{10} = H_2 + C_4H_8$ (цис-2-бутен)
4.2.15	$C_4H_{10} = 2H_2 + C_4H_6$ (бутадиен)	$C_4H_{10} = 3H_2 + 2C_2H_2$
4.2.16	$C_4H_{10} = 3H_2 + 2C_2H_2$	$C_4H_{10} = 0,5C_5H_{12} + 0,5C_3H_8$
4.2.17	$C_4H_{10} = 0,5C_5H_{12} + 0,5C_3H_8$	$C_4H_{10} = CH_4 + C_3H_4 + H_2$
4.2.18	$C_4H_{10} = CH_4 + C_3H_4 + H_2$	$C_4H_{10} = CH_4 + C_3H_6$
4.2.19	$C_4H_{10} = H_2 + C_4H_8$ (1-бутен)	$C_4H_{10} = 2H_2 + C_4H_6$ (бутадиен)
4.2.20	$C_4H_{10} = H_2 + C_4H_8$ (транс-2-бутен)	$C_4H_{10} = 3H_2 + 2C_2H_2$

### Задачи 4.3.1–4.3.20

Для системы с протекающей в ней реакцией (табл. 4.13), где все вещества находятся в газообразном состоянии при давлении 1 атм и температуре  $T$ , найти стандартные молярные энтальпию, энтропию и энергию Гиббса реакции.

Таблица 4.13

Данные условия задач 4.3.1–4.3.20

№ задачи	Реакция	$T$ , К
4.3.1	$\text{SO}_2\text{Cl} \rightarrow \text{SO}_2 + \text{Cl}_2$	400
4.3.2	$2\text{H}_2 + \text{S}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{S}$	500
4.3.3	$2\text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2$	450
4.3.4	$2\text{NO}_2 \rightarrow 2\text{NO} + \text{O}_2$	520
4.3.5	$\text{N}_2\text{O}_4 \rightarrow 2\text{NO}_2$	570
4.3.6	$4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 \rightarrow 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$	600
4.3.7	$2\text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 3\text{H}_2$	610
4.3.8	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$	670
4.3.9	$2\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2$	710
4.3.10	$\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	490
4.3.11	$\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$	650
4.3.12	$\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$	810
4.3.13	$4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 \rightarrow 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$	900
4.3.14	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$	830
4.3.15	$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Cl}_2 \rightarrow 4\text{HCl} + \text{O}_2$	690
4.3.16	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$	700
4.3.17	$\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$	800
4.3.18	$\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$	600
4.3.19	$2\text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{C}_2\text{H}_6$	910
4.3.20	$2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{SO}_3$	550

### Задачи 4.4.1–4.4.20

По заданным значениям константы равновесия  $K_r^p$  газовой реакции ( $[p] = 1$  Па) при разных температурах  $T$  (табл. 4.14) графически найти значения стандартной мольной теплоты реакции. Считать, что в указанном диапазоне температур она постоянна.

Таблица 4.14

Данные условия задач 4.4.1–4.4.20

№ задачи	Данные эксперимента					
4.4.1	$T, \text{K}$	961	990	1020	1075	1150
	$K_r^p$	126,5	221,4	404	1054	3428
4.4.2	$T, \text{K}$	290	303	317	339	357
	$K_r^p$	81,5	186,8	445,8	1451	3361
4.4.3	$T, \text{K}$	950	1000	1050	1150	1190
	$K_r^p$	114,2	270	741,3	3428	6003
4.4.4	$T, \text{K}$	950	980	1010	1042	1136
	$K_r^p$	114,9	181	330	590	2807
4.4.5	$T, \text{K}$	950	980	1020	1064	1176
	$K_r^p$	114,9	181	404	863	4915
4.4.6	$T, \text{K}$	900	1000	1100	1200	1300
	$K_r^p$	150	300	1200	5000	9000
4.4.7	$T, \text{K}$	283	293	307,3	333,1	348
	$K_r^p$	48,6	91,2	298	1139	2200
4.4.8	$T, \text{K}$	971	1010	1124	1163	1236
	$K_r^p$	156	330	2208	4024	10721
4.4.9	$T, \text{K}$	290	307,3	328	339	357
	$K_r^p$	81,5	298	780,5	1451	3361
4.4.10	$T, \text{K}$	950	990	1042	1111	1236
	$K_r^p$	114,9	221	590	1882	10721

№ задачи	Данные эксперимента					
4.4.11	$T, K$	285,7	293	307	317	333
	$K_r^p$	54,6	91	298	446	1139
4.4.12	$T, K$	350	377,1	400	450	500
	$K_r^p$	3,98	33,1	141	1860	14800
4.4.13	$T, K$	961	990	1031	1111	1163
	$K_r^p$	126,5	221,4	483	1882	4024
4.4.14	$T, K$	980	1020	1050	1099	1150
	$K_r^p$	181	404	741	1635	3428
4.4.15	$T, K$	569	635	909	1176,5	1250
	$K_r^p$	1,105	2,58	60,34	460	3641
4.4.16	$T, K$	293,3	300	306,8	330	350
	$K_r^p$	99,5	185	270,4	1120	3340
4.4.17	$T, K$	960	1000	1100	1140	1210
	$K_r^p$	146	310	2100	3950	10700
4.4.18	$T, K$	850	970	1050	1162,8	1250
	$K_r^p$	100	250	1100	3641	8000
4.4.19	$T, K$	950	1050	1149,4	1234,6	1298,7
	$K_r^p$	200	1100	3641	8103	13359,7
4.4.20	$T, K$	285,7	290	300	310	316,5
	$K_r^p$	49,4	87	280	900	2000

### Задачи 4.5.1–4.5.20

Для некоторой газовой реакции известны величина константы равновесия  $K_1^p$  при температуре  $T_1$  ( $[p] = 1$  атм) и величина стандартной мольной энтальпии реакции  $\Delta_r h^{\text{ст}}$ . Полагая, что стандартная мольная энтальпия реакции постоянна в данном диапазоне температур, найти константу равновесия реакции при температуре  $T_2$  (табл. 4.15).

Таблица 4.15

## Данные условия задач 4.5.1–4.5.20

№ задачи	$T_1$ , К	$K_1^p$	$\Delta_r h^{\text{ст}}$ , кДж/моль	$T_2$ , К
4.5.1	300	2,17	23,5	510
4.5.2	312	1,89	20,1	570
4.5.3	314	1,13	19,8	560
4.5.4	459	2,15	21,2	310
4.5.5	388	3,10	34,7	420
4.5.6	400	2,38	33,2	640
4.5.7	460	2,76	18,9	660
4.5.8	500	2,88	26,8	380
4.5.9	510	1,89	25,0	320
4.5.10	370	1,95	33,9	530
4.5.11	560	2,54	12,3	340
4.5.12	310	2,46	36,0	550
4.5.13	420	2,17	38,1	570
4.5.14	440	1,89	29,9	580
4.5.15	460	1,13	28,4	590
4.5.16	480	2,15	45,5	600
4.5.17	520	3,10	29,1	415
4.5.18	730	2,38	36,5	510
4.5.19	540	2,76	32,9	370
4.5.20	350	2,88	38,1	560

### Задачи 4.6.1–4.6.20

Для газовой реакции, уравнение которой приведено в табл. 4.16, найти константу равновесия при 298 К и давлении  $p$ , если известна величина равновесной глубины реакции  $\xi$  при этой температуре. Начальные количества исходных веществ равны стехиометрическим коэффициентам, продукта реакции в начальный момент нет.

Таблица 4.16

Данные условия задач 4.6.1–4.6.20

№ задачи	Реакция	$p$ , атм	$\xi$
4.6.1	$0,5A + 2B = C$	1,1	0,40
4.6.2	$0,5A + B = C$	2	0,56
4.6.3	$0,5A + B = 2C$	2	0,36
4.6.4	$A + B = C$	2	0,72
4.6.5	$A + 2B = C$	1,5	0,65
4.6.6	$A + 0,5B = 2C$	1,5	0,64
4.6.7	$2A + B = C$	1,5	0,72
4.6.8	$2A + B = 2C$	1,5	0,49
4.6.9	$2A + 2B = C$	1,3	0,48
4.6.10	$A + 2B = 2C$	1,5	0,40
4.6.11	$A + 2B = 0,5C$	1,4	0,40
4.6.12	$0,5A + 2B = 2C$	1,3	0,46
4.6.13	$A + 0,5B = C$	2	0,52
4.6.14	$A + 0,5B = 2C$	2,1	0,41
4.6.15	$2A + 0,5B = C$	1,8	0,54
4.6.16	$2A + 0,5B = 2C$	1,9	0,44
4.6.17	$A = B + C$	1,4	0,75
4.6.18	$2A = B + 0,5C$	1,3	0,80
4.6.19	$A = 2B + C$	1,5	0,62
4.6.20	$A = B + 2C$	1,4	0,69



### Задачи 4.7.1–4.7.20

Реакция термической диссоциации гексана (табл. 4.17) протекает при давлении  $p$  и температуре  $T$  и к моменту равновесия степень термической диссоциации равна  $\alpha$ . Вычислите значение константы равновесия при этой температуре: а) из справочных и б) из экспериментальных данных.

Таблица 4.17

Данные для задач 4.7.1–4.7.20

№ задачи	Реакция	$T$ , К	$\alpha$	$p$ , атм
4.7.1	$C_6H_{14} \rightleftharpoons CH_4 + C_5H_{10}$	500	0,809	0,6
4.7.2	$C_6H_{14} \rightleftharpoons n-C_6H_{12} + H_2$	1000	0,842	0,8
4.7.3	$C_6H_{14} \rightleftharpoons C_6H_{12\text{цикл}} + H_2$	1100	0,763	0,9
4.7.4	$C_6H_{14} \rightleftharpoons CH_4 + C_5H_{10}$	500	0,747	0,9
4.7.5	$C_6H_{14} \rightleftharpoons C_5H_9 \cdot CH_{3\text{цикл}} + H_2$	900	0,889	0,9
4.7.6	$C_6H_{14} \rightleftharpoons C_6H_{12\text{цикл}} + H_2$	1100	0,782	0,8
4.7.7	$C_6H_{14} \rightleftharpoons CH_4 + C_5H_{10}$	550	0,889	1,8
4.7.8	$C_6H_{14} \rightleftharpoons C_5H_9 \cdot CH_{3\text{цикл}} + H_2$	850	0,742	1,9
4.7.9	$C_6H_{14} \rightleftharpoons C_6H_{12\text{цикл}} + H_2$	1100	0,802	1,7
4.7.10	$C_6H_{14} \rightleftharpoons CH_4 + C_5H_{10}$	550	0,941	0,7
4.7.11	$C_6H_{14} \rightleftharpoons n-C_6H_{12} + H_2$	1000	0,827	0,9
4.7.12	$C_6H_{14} \rightleftharpoons C_5H_9 \cdot CH_{3\text{цикл}} + H_2$	850	0,670	2,8
4.7.13	$C_6H_{14} \rightleftharpoons C_6H_{12\text{цикл}} + H_2$	1100	0,823	1,6
4.7.14	$C_6H_{14} \rightleftharpoons CH_4 + C_5H_{10}$	500	0,834	0,5
4.7.15	$C_6H_{14} \rightleftharpoons C_6H_{12\text{цикл}} + H_2$	1100	0,579	2,5
4.7.16	$C_6H_{14} \rightleftharpoons C_5H_9 \cdot CH_{3\text{цикл}} + H_2$	800	0,650	2
4.7.17	$C_6H_{14} \rightleftharpoons CH_4 + C_5H_{10}$	550	0,878	1,6
4.7.18	$C_6H_{14} \rightleftharpoons n-C_6H_{12} + H_2$	1000	0,813	1
4.7.19	$C_6H_{14} \rightleftharpoons C_6H_{12\text{цикл}} + H_2$	1100	0,489	4
4.7.20	$C_6H_{14} \rightleftharpoons CH_4 + C_5H_{10}$	500	0,729	1

### Задачи 4.8.1–4.8.20

Для химической реакции, протекающей в газовой фазе, известна величина константы равновесия  $K_r^p$  ( $[p] = 1$  атм) при температуре реакции (табл. 4.18). Определите состав равновесной смеси, если равновесное давление равно  $p$ .

Таблица 4.18

Данные условия задач 4.8.1–4.8.20

№ задачи	Реакция	$K_r^p$	$p$ , атм
4.8.1	$0,5A + 2B = C$	1,15	1,1
4.8.2	$0,5A + B = C$	2,19	2
4.8.3	$0,5A + B = 2C$	2,02	2
4.8.4	$A + B = C$	5,88	2
4.8.5	$A + 2B = C$	4,87	1,5
4.8.6	$A + 0,5B = 2C$	4,43	1,5
4.8.7	$2A + B = C$	10,17	1,4
4.8.8	$2A + B = 2C$	3,03	1,5
4.8.9	$2A + 2B = C$	3,13	1,3
4.8.10	$A + 2B = 2C$	1,28	1,5
4.8.11	$A + 2B = 0,5C$	1,26	1,4
4.8.12	$0,5A + 2B = 2C$	1,85	1,3
4.8.13	$A + 0,5B = C$	1,74	2
4.8.14	$A + 0,5B = 2C$	1,85	2,1
4.8.15	$2A + 0,5B = C$	1,21	1,8
4.8.16	$2A + 0,5B = 2C$	1,28	1,9
4.8.17	$A = B + C$	1,80	1,4
4.8.18	$2A = B + 0,5C$	2,01	1,3
4.8.19	$A = 2B + C$	1,13	1,5
4.8.20	$A = B + 2C$	1,47	1,4

### Задачи 4.9.1–4.9.20

При давлении 1 атм и некоторой температуре (*которая не используется при решении задачи и поэтому тут не указана*) в газовой системе возможно одновременное протекание следующих реакций (табл. 4.19) с константами химического равновесия при этой температуре, равными  $K_1^P$  и  $K_2^P$ . Определите состав равновесной смеси, если известно, что в системе в начальный момент времени нет продуктов реакций, а начальные концентрации реагентов соответствуют их стехиометрическим коэффициентам.

Таблица 4.19

Данные для задач 4.9.1–4.9.20

№ задачи	Реакции и их константы равновесия	
4.9.1	1. $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{HCl}$	$K_1^P = 0,00154$
	2. $2\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$K_2^P = 10,6$
4.9.2	1. $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{C}_3\text{H}_7$ (кумол)	$K_1^P = 0,685$
	2. $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_3\text{H}_7 + \text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_3\text{H}_7)_2$	$K_2^P = 0,239$
4.9.3	1. $2\text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow n\text{-C}_6\text{H}_{12}$	$K_1^P = 7,19$
	2. $n\text{-C}_6\text{H}_{12} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}$ (транс-2-гексен)	$K_2^P = 8,9$
4.9.4	1. $\text{C}_{12}\text{H}_{26} + \text{H}_2 \rightarrow 2n\text{-C}_6\text{H}_{14}$	$K_1^P = 35,6$
	2. $\text{C}_{12}\text{H}_{26} + \text{H}_2 \rightarrow n\text{-C}_4\text{H}_{10} + n\text{-C}_8\text{H}_{18}$	$K_2^P = 33,6$
4.9.5	1. $\text{C}_{12}\text{H}_{26} + \text{H}_2 \rightarrow 2n\text{-C}_6\text{H}_{14}$	$K_1^P = 1,32$
	2. $\text{C}_{12}\text{H}_{26} + \text{H}_2 \rightarrow n\text{-C}_4\text{H}_{10} + n\text{-C}_8\text{H}_{18}$	$K_2^P = 1,07$
4.9.6	1. $\text{C}_8\text{H}_{18} \rightarrow m\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2 + 4\text{H}_2$	$K_1^P = 216$
	2. $\text{C}_8\text{H}_{18} \rightarrow o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2 + 4\text{H}_2$	$K_2^P = 104$
4.9.7	1. $\text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6 + \text{H}_2$	$K_1^P = 2,41$
	2. $\text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{CH}_4$	$K_2^P = 639$
4.9.8	1. $\text{C}_4\text{H}_8 \rightarrow \text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} = \text{CH}_3$ (цис)	$K_1^P = 2,05$
	2. $\text{C}_4\text{H}_8 \rightarrow \text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} = \text{CH}_3$ (транс)	$K_2^P = 3,60$

Окончание табл. 4.19

№ задачи	Реакции и их константы равновесия	
4.9.9	1. $C_{12}H_{26} + H_2 \rightarrow 2n-C_6H_{14}$	$K_1^p = 1,32$
	2. $C_{12}H_{26} + H_2 \rightarrow n-C_5H_{12} + n-C_7H_{16}$	$K_2^p = 0,98$
4.9.10	1. $C_3H_8 \rightarrow C_3H_6 + H_2$	$K_1^p = 0,0561$
	2. $C_3H_8 \rightarrow C_2H_4 + CH_4$	$K_2^p = 60,4$
4.9.11	1. $C_8H_{18} \rightarrow m-C_6H_4(CH_3)_2 + 4H_2$	$K_1^p = 216$
	2. $C_8H_{18} \rightarrow n-C_6H_4(CH_3)_2 + 4H_2$	$K_2^p = 97,2$
4.9.12	1. $C_{12}H_{26} + H_2 \rightarrow 2n-C_6H_{14}$	$K_1^p = 827$
	2. $C_{12}H_{26} + H_2 \rightarrow n-C_5H_{12} + n-C_7H_{16}$	$K_2^p = 763$
4.9.13	1. $C_3H_8 \rightarrow C_3H_6 + H_2$	$K_1^p = 0,459$
	2. $C_3H_8 \rightarrow C_2H_4 + CH_4$	$K_2^p = 226$
4.9.14	1. $C_8H_{18} \rightarrow n-C_6H_4(CH_3)_2 + 4H_2$	$K_1^p = 97,2$
	2. $C_8H_{18} \rightarrow C_6H_5C_2H_5 + 4H_2$	$K_2^p = 25,3$
4.9.15	1. $C_8H_{18} \rightarrow n-C_6H_4(CH_3)_2 + 4H_2$	$K_1^p = 97,2$
	2. $C_8H_{18} \rightarrow o-C_6H_4(CH_3)_2 + 4H_2$	$K_2^p = 104$
4.9.16	1. $C_2H_5C_6H_5 \rightarrow o-C_6H_4(CH_3)_2$	$K_1^p = 3,14$
	2. $C_2H_5C_6H_5 \rightarrow m-C_6H_4(CH_3)_2$	$K_2^p = 3,65$
4.9.17	1. $C_2H_5C_6H_5 \rightarrow o-C_6H_4(CH_3)_2$	$K_1^p = 3,36$
	2. $C_2H_5C_6H_5 \rightarrow n-C_6H_4(CH_3)_2$	$K_2^p = 2,70$
4.9.18	1. $C_4H_8 \rightarrow CH_3 - CH = CH = CH_3$ (цис)	$K_1^p = 2,05$
	2. $C_4H_8 \rightarrow CH_2 = CH(CH_3)_2$	$K_2^p = 10,3$
4.9.19	1. $CH_3(CH_2)_2CH_3 \rightarrow H_2 + C_4H_8$ (транс-2-бутен)	$K_1^p = 0,416$
	2. $CH_3(CH_2)_2CH_3 \rightarrow H_2 + C_4H_8$ (цис-2-бутен)	$K_2^p = 0,482$
4.9.20	1. $CH_3(CH_2)_2CH_3 \rightarrow H_2 + C_4H_8$ (транс-2-бутен)	$K_1^p = 1,91$
	2. $CH_3(CH_2)_2CH_3 \rightarrow H_2 + C_4H_8$ (цис-2-бутен)	$K_2^p = 2,77$

## 5. РАСЧЕТ И ПОСТРОЕНИЕ ДИАГРАММЫ ГЕТЕРОГЕННОЙ СИСТЕМЫ

### Теоретические основы расчетной работы

Теоретический материал, на базе которого необходимо выполнить расчетную работу, включает изучение следующих позиций:

- *условие равновесия фаз; правило равновесия фаз Гиббса; уравнение Клаузиуса — Клапейрона; диаграммы состояния однокомпонентных систем;*
- *фазовые равновесия в двухкомпонентных системах: жидкость — пар; закон Рауля; диаграммы «давление — состав» для равновесия жидкость — пар в двухкомпонентной системе; законы Коновалова; диаграммы кипения; правило рычага; фазовые равновесия в двухкомпонентных конденсированных системах.*

### Условия фазового равновесия

При термодинамическом равновесии происходит выравнивание соответствующих интенсивных переменных контактирующих систем. Равенство температур, давлений и химических потенциалов компонентов при равновесии непосредственно вытекает из второго закона термодинамики.

Гетерогенная система — это система, состоящая из двух и более различных по природе фаз. Испарение, плавление, сублимация — это примеры изменений состояния вещества, не сопровождающиеся изменением химического состава. Основная идея термодинамического описания подобных процессов состоит в стремлении системы при постоянных температуре и давлении к минимуму энергии Гиббса. Фазовая диаграмма — это графический образ физического состояния вещества, представленный в координатах давление — температура. *Фаза вещества* — это

состояние материи, однородной по химическому составу и физическим свойствам. Бывают твердая, жидкая, газообразная фазы. Твердые фазы иногда бывают разными для одного и того же вещества, например, аллотропные модификации фосфора (белый и черный фосфор).

*Фазовый переход* — это самопроизвольное превращение одной фазы в другую, происходящее при некоторой, определенной для данного давления температуре. Известно, что для воды при давлении 1 атм и температуре ниже 273,15 К стабильной фазой является лед. С точки зрения изменения энергии Гиббса это означает, что при температуре ниже 273,15 К энергия Гиббса уменьшается при фазовом переходе вода → лед (или жидкое состояние → твердое состояние), а при температуре выше 273,15 К энергия Гиббса уменьшается при обратном переходе: лед → вода (твердое состояние → жидкое состояние). *Температура фазового перехода  $T^{ф.п}$*  — это та температура, при которой две фазы находятся в равновесии, т. е. энергия Гиббса минимальна (при данном давлении), а ее изменение  $\Delta g^{ф.п}$  равно нулю. *Фазовая диаграмма* вещества наглядно показывает области температур и давлений, в которых термодинамически устойчивы разные фазы данного вещества. *Фазовые границы* — это линии, разделяющие данные области. Любая точка на этих линиях (фазовых границах) относится одновременно к обоим фазовым областям, т. е. в ней находятся в равновесии две фазы. Это равновесие наблюдается при соответствующих значениях давления и температуры.

Температура, которая при данном давлении отвечает состоянию равновесия между жидкой и твердой фазами вещества, называется *температурой плавления*. Вещество плавится при той же температуре, что и затвердевает, следовательно, температура плавления равна температуре кристаллизации (замерзания). Если давление равно 1 атм, то получим нормальную температуру плавления (замерзания), если давление  $1 \cdot 10^5$  Па, то такая температура называется стандартной температурой плавления (замерзания).

На фазовой границе между областью стабильного существования жидкости и областью стабильного существования газа в равновесии находятся жидкость и газ. Но газообразная фаза некоторого чистого вещества, находящаяся в равновесии с этим веществом в жидком состоянии (или твердом состоянии), называется *насыщенным паром вещества*. Давление пара, равновесного с жидкостью, называется давлением насыщенного пара вещества. Следовательно, фазовая граница жидкость — пар на фазовой диаграмме показывает, как меняется давление насыщенного пара жидкого вещества в зависимости от температуры. Аналогично линия фазового равновесия твердое вещество — пар показывает, как влияет температура на величину давления насыщенного пара при сублимации. Давление насыщенного пара при повышении температуры увеличивается, так как, согласно распределению Больцмана, возрастает заселенность состояний с высокой энергией, что соответствует стремлению молекул удалиться друг от друга.

При нагревании жидкости в открытом сосуде происходит ее испарение с поверхности. Когда будет достигнута температура, при которой давление насыщенного пара станет равно внешнему давлению, процесс испарения охватит весь объем жидкости, и пар начнет распространяться во внешнюю среду. Процесс свободного испарения в объеме жидкости называется *испарением*.

Температура, при которой давление насыщенного пара жидкости становится равным внешнему давлению, называется *температурой кипения* при данном давлении. Если внешнее давление равно 1 атм, то температура кипения называется *нормальной температурой кипения*, а если внешнее давление равно  $1 \cdot 10^5$  Па, то температуру кипения принято называть *стандартной температурой кипения*. Легко видеть, что эти температуры отличаются незначительно.

При некотором наборе термодинамических переменных в равновесии одновременно могут находиться три фазы: жидкая + твердая + пар или жидкая + твердая (1-я модификация) + твердая (2-я модификация). На диаграмме состояния этому явлению

соответствует *тройная точка*, в которой пересекаются три фазовых границы. Как будет показано далее, на положение тройной точки повлиять нельзя, она реализуется при единственных, строго определенных значениях давления и температуры, характерных для данного вещества.

Если жидкость нагревать в закрытом сосуде, то будут происходить иные явления. По мере увеличения температуры давление пара будет расти, а следовательно, будет расти и его плотность массы. Одновременно плотность массы жидкости будет уменьшаться из-за ее расширения. В какой-то момент плотности массы жидкости и пара станут одинаковыми, и граница раздела двух фаз исчезнет. Температура, при которой наблюдается это явление, называется *критической температурой* данного вещества, а давление пара, соответствующее критической температуре, — *критическим давлением*. При температуре выше критической не существует отдельно фазы «жидкость» и фазы «пар» (и не существует фазовой границы «жидкость — пар»). В закрытом сосуде при температуре выше критической существует единственная фаза вещества, называемая *сверхкритическим флюидом*. Она занимает весь объем замкнутого сосуда.

Принято газообразную фазу, находящуюся выше критической температуры в открытом сосуде, называть газом, а находящуюся ниже критической температуры — паром. Можно также отметить, что при температуре выше критической газ ни при каких давлениях нельзя перевести в жидкую фазу.

Гетерогенная система находится в состоянии равновесия, если масса и состав фаз не изменяются во времени. Если же масса или состав фаз меняется, это означает, что происходит фазовое превращение или фазовый переход. Фазовый переход связан с массообменом между фазами.

Условия равновесия между двумя открытыми подсистемами:

$T^{\alpha} = T^{\beta}$  — термическое равновесие;

$p^{\alpha} = p^{\beta}$  — механическое равновесие;

$\mu_k^{\alpha} = \mu_k^{\beta}$  — химическое равновесие.



## Правило равновесия фаз Гиббса

Число независимых переменных, изменение которых не нарушает термодинамического равновесия системы, называется *вариантностью системы*, или *числом степеней свободы*. Если охарактеризовать равновесие системы через число сосуществующих фаз, то вариантность системы, или число степеней свободы, — это число свойств, которые можно произвольно менять, не изменяя при этом числа равновесных фаз. Число степеней свободы равно разности между общим числом переменных (свойств системы), характеризующих систему, и числом уравнений, связывающих эти свойства.

Правило равновесия фаз Гиббса позволяет определять число независимых переменных, от которых зависят остальные переменные, математически правило фаз Гиббса записывается так:

$$\omega = 2 + k - f - r, \quad (5.1)$$

где  $\omega$  — число степеней свободы, или вариантность системы;

$k$  — число компонентов;

$f$  — число фаз;

$r$  — число уравнений связи; цифра 2 в правиле равновесия фаз Гиббса показывает, что в системе могут изменяться давление и температура. Если, например, процессы протекают при постоянном давлении, то вместо 2 нужно ставить 1.

Когда число степеней свободы равно нулю, наблюдается равенство числа независимых переменных числу уравнений связи, при этом все переменные будут строго определены, вариантность системы будет равна 0, т. е. говорят, что система *инвариантна*, *безвариантна* или *нонвариантна*. Математическое выражение правила фаз Гиббса, используемое в однокомпонентной (т. е. состоящей из одного компонента) системе, имеет вид:

$$\omega = 2 + k - f - r = 2 + 1 - f = 3 - f.$$

Из уравнения следует, что если в системе в состоянии равновесия находится одна фаза, то вариантность системы равна

$$\omega = 3 - f = 2;$$

если имеются две равновесные фазы, то вариантность равна

$$\omega = 3 - f = 1$$

и, наконец, если в системе в равновесии три фазы, то

$$\omega = 3 - f = 0.$$

### **Уравнения фазового равновесия в однокомпонентных системах**

Общий вид уравнения равновесия фаз в однокомпонентной системе

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta s^{\beta \rightarrow \alpha}}{\Delta v^{\beta \rightarrow \alpha}}, \quad (5.2)$$

где  $s^\alpha - s^\beta = \Delta s^{\beta \rightarrow \alpha}$  — мольное изменение энтропии при переходе из фазы  $\beta$  в фазу  $\alpha$ ;

$v^\alpha - v^\beta = \Delta v_k^{\beta \rightarrow \alpha}$  — мольное изменение объема при переходе из фазы  $\beta$  в фазу  $\alpha$ .

С другой стороны, известно, что при постоянных температуре и давлении

$$\Delta s^{\beta \rightarrow \alpha} = \frac{\Delta h^{\beta \rightarrow \alpha}}{T^{\text{ф.п}}},$$

где  $h^\alpha - h^\beta = \Delta h^{\beta \rightarrow \alpha}$  — мольное изменение энтальпии при переходе от фазы  $\beta$  в фазу  $\alpha$ ;

$T^{\text{ф.п}}$  — температура фазового перехода.

Отсюда можно получить еще одну форму уравнения Клаузиуса — Клапейрона:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta h^{\beta \rightarrow \alpha}}{T^{\text{ф.п}} \Delta v^{\beta \rightarrow \alpha}}. \quad (5.3)$$

Для процесса плавления уравнение (5.3) можно записать как

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta h^{\text{пл}}}{T^{\text{пл}} \Delta v^{\text{пл}}}.$$

Для фазовых переходов «плавление», «возгонка», «конденсация» дифференциальная форма уравнения Клаузиуса — Клапейрона будет иной. Например, для равновесия «жидкость — пар» это будет уравнение

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta h^{\text{исп}}}{RT^2}. \quad (5.4)$$

Из опыта известно, что для многих жидкостей наблюдается почти полная независимость  $\Delta h^{\text{исп}}$  от температуры при  $T \ll T^{\text{кр}}$  и быстрое уменьшение энтальпии испарения до нуля в окрестности критической температуры. Поэтому можно провести интегрирование, полагая, что  $\Delta h^{\text{исп}} = \text{const}$ .

Решение уравнения имеет следующий вид:

$$\ln \frac{p}{[p]} = -\frac{\Delta h^{\text{исп}}}{R} \frac{1}{T} + C, \quad (5.5)$$

где  $[p]$  — единица измерения давления;

$C$  — постоянная интегрирования.

Уравнение (5.5) линейно в координатах

$$\frac{1}{T}; \ln \frac{p}{[p]}$$

(рис. 5.1) с угловым коэффициентом

$$a = -\frac{\Delta h^{\text{исп}}}{R}.$$

Расположение точек вдоль прямой линии указывает на выполнение уравнения Клаузиуса — Клапейрона. В этом случае можно рассчитать мольную теплоту испарения жидкости по формуле

$$\Delta h^{\text{исп}} = -aR,$$

предварительно определив коэффициент наклона линии на рис. 5.1 следующим способом. Выбирают две произвольные, но достаточно удаленные друг от друга точки  $M_1$  и  $M_2$ , принадлежащие линии на графике, и производят расчет  $a$  по формуле

$$a = \frac{\left( \ln \frac{p}{[p]} \right)_{M_2} - \left( \ln \frac{p}{[p]} \right)_{M_1}}{\left( \frac{1}{T} \right)_{M_2} - \left( \frac{1}{T} \right)_{M_1}}.$$

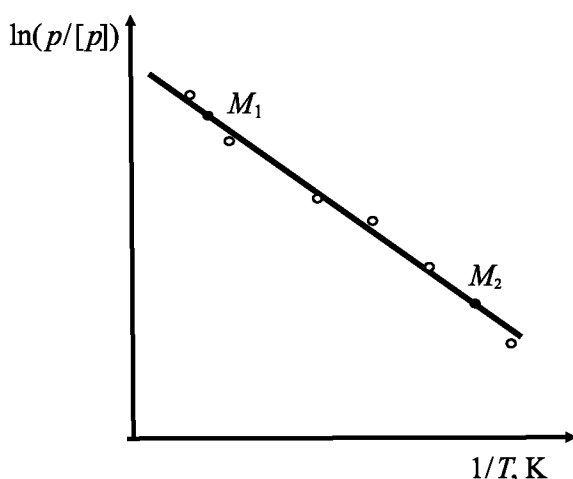


Рис. 5.1. Зависимость натурального логарифма давления от обратной температуры

Из уравнения (5.4) при интегрировании можно получить еще одну полезную для расчетов формулу:

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = -\frac{\Delta h_{\text{исп}}}{R} \left\{ \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right\}.$$

А уже из этой формулы вытекает уравнение граничной линии на диаграмме

$$p_2 = p_1 \exp \left[ -\frac{\Delta h_{\text{исп}}}{R} \left\{ \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right\} \right],$$

где  $p_2$ ;  $p_1$ ;  $T_2$ ;  $T_1$  — координаты двух произвольных точек на кривой испарения.

Аналогичные уравнения легко получить и для процесса возгонки:

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta h^{\text{возг}}}{RT^2}; \quad \ln \frac{p_2}{p_1} = -\frac{\Delta h^{\text{возг}}}{R} \left\{ \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right\};$$

$$p_2 = p_1 \exp \left[ -\frac{\Delta h^{\text{возг}}}{R} \left\{ \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right\} \right].$$

Мольная энтальпия возгонки обычно больше, чем мольная энтальпия испарения. Энтальпия — функция состояния, и ее изменение в ходе процесса не зависит от пути процесса, а определяется лишь изменением значений в начальном и конечном состояниях. Значит, в тройной точке справедливо следующее соотношение:

$$\Delta h^{\text{возг}} = \Delta h^{\text{исп}} + \Delta h^{\text{пл}}.$$

### Фазовое равновесие в двухкомпонентных системах

Условия фазового равновесия «жидкость — пар» в двухкомпонентной системе с присутствием каждого компонента в каждой фазе следующие:

$$T^{\text{п}} = T^{\text{ж}}; \quad p^{\text{п}} = p^{\text{ж}}; \quad \mu_1^{\text{п}} = \mu_1^{\text{ж}}; \quad \mu_2^{\text{п}} = \mu_2^{\text{ж}}.$$

В общем виде вариантность системы будет равна

$$\omega = 2 - f + 2 = 4 - f.$$

Диаграмма состояния в этом случае является трехмерной, что неудобно для построения и анализа, поэтому часто используют условную вариантность

$$\omega_p = 2 - f + 1 = 3 - f \quad \text{или} \quad \omega_T = 2 - f + 1 = 3 - f,$$

т. е. проводят опыт в условиях постоянства одного из параметров: давления или температуры.

Огромное значение при исследовании фазового равновесия «жидкость — пар» в двухкомпонентных системах имеет закон

Рауля: *парциальное давление пара компонента над раствором пропорционально мольной доле его в жидкой фазе:*

$$p_k = p_k^{\circ} N_k^{\text{ж}},$$

где  $p_k$  — парциальное давление компонента  $k$  над раствором;

$p_k^{\circ}$  — давление пара чистого вещества  $k$ ;

$N_k^{\text{ж}}$  — мольная доля компонента  $k$  в растворе.

В случае идеальных растворов закон выполняется для всех компонентов и для всех концентраций. Закон Рауля представляет собой прямолинейную зависимость давления пара любого компонента раствора от его мольной доли. Изобразим эту зависимость графически для каждого компонента раствора, выразив парциальные давления и первого и второго компонента относительно какой-либо одной мольной доли, например, мольной доли второго компонента (рис. 5.2). На этот же рисунок нанесем линию, отвечающую общему давлению пара над раствором, которое равно сумме парциальных давлений компонентов:

$$p = p_1 + p_2 = p_1^{\circ} (1 - N_2^{\text{ж}}) + p_2^{\circ} N_2^{\text{ж}} = p_1^{\circ} + (p_2^{\circ} - p_1^{\circ}) N_2^{\text{ж}}. \quad (5.7)$$

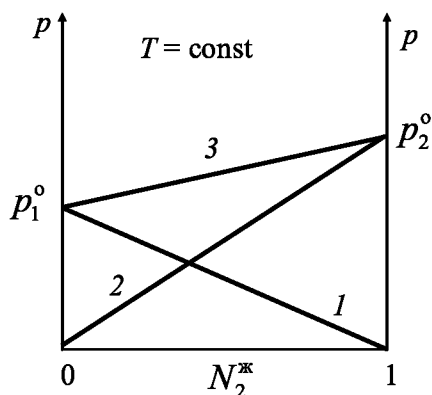


Рис. 5.2. Зависимости парциальных давлений компонентов и общего давления от состава раствора:

$$1 - p_1 = f(N_2^{\text{ж}}); \quad 2 - p_2 = f(N_2^{\text{ж}}); \quad 3 - p = f(N_2^{\text{ж}})$$

Поведение некоторых растворов отклоняется от закона Рауля. Парциальное давление пара компонента над реальным раствором может быть больше или меньше, чем парциальное давление пара компонента над идеальным раствором такого же состава. При рассмотрении реальных растворов необходимо в выражении для химического потенциала учитывать коэффициенты активности. Закон Рауля для реальных систем будет записан следующим образом:

$$p_k = p_k^{\circ} a_k^{\text{ж}} = p_k^{\circ} N_k^{\text{ж}} \gamma_k^{\text{ж}} \quad \text{или} \quad p_k^{\text{нeid}} = p_k^{\text{ид}} \gamma_k^{\text{ж}}.$$

Это уравнение является основой для определения активности компонентов и коэффициентов активности по давлению пара над раствором. Измерив реально наблюдаемое давление пара, например растворителя над раствором, и зная, каким должно быть давление пара в случае идеального раствора, легко определить и величину коэффициента активности

$$\gamma_k^{\text{ж}} = \frac{p_k^{\text{нeid}}}{p_k^{\text{ид}}}. \quad (5.8)$$

Коэффициент активности является функцией концентрации, т. е. зависит от состава раствора, поэтому зависимость парциальных давлений компонентов от состава раствора не будет линейной. Она может немного отличаться от линейного хода зависимости в идеальном растворе, а может отличаться существенно. Точно так же и общее давление пара над реальным раствором не будет линейным. Известны как положительные, так и отрицательные отклонения от закона Рауля (рис. 5.3).

Если давление пара над реальным раствором больше, чем над идеальным раствором такого же состава, то отклонения называются положительными (рис. 5.3, а), если наоборот, то отклонения отрицательные (рис. 5.3, б).

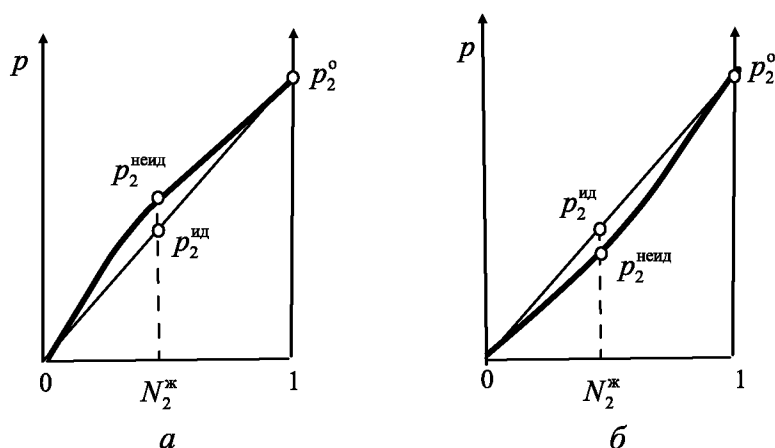


Рис. 5.3. Незначительные отклонения от закона Рауля:

*а* — положительные; *б* — отрицательные

Вообще говоря, принято еще подразделять отклонения на незначительные и значительные. Знак и величина отклонения зависят от природы растворителя и растворенного вещества. Отклонения от идеальности обусловлены как физическими, так и химическими причинами (дипольное взаимодействие, поляризация, образование водородных связей, ассоциация, диссоциация и т. д.).

Значительные отклонения от закона Рауля в системе сероуглерод — ацетон представлены на рис. 5.4.

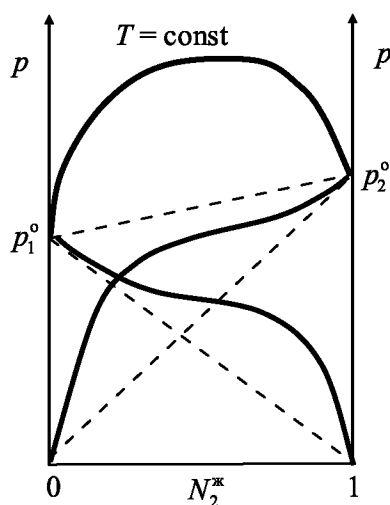


Рис. 5.4. Значительные отклонения от закона Рауля



## Примеры задач на этот теоретический материал и алгоритм решения

**Пример 1.** При температуре  $T$  давление насыщенного пара над чистой водой равно  $p$ . Рассчитать и выразить в Па давление насыщенного пара при той же температуре над раствором, содержащим  $m_1$  г воды и  $m_2$  г вещества  $A$ . Раствор можно считать идеальным.

*Алгоритм решения.* При решении необходимо воспользоваться уравнением закона Рауля (5.6), записанного относительно растворителя:  $p_1 = p_1^\circ N_1^*$ . Для того чтобы определить мольную долю вещества 1, в растворе используем формулу

$$N_1^* = \frac{m_1/M_1}{m_1/M_1 + m_2/M_2}.$$

**Пример 2.** На основании экспериментальных данных о парциальных давлениях паров над системой  $(p_1, p_2)$  постройте график зависимости парциальных и общего давления ( $p$ ) над системой от мольной доли второго компонента  $N_2$ . Определите, имеются ли отклонения от закона Рауля (положительные или отрицательные, существенные или незначительные) и вычислите коэффициенты активности каждого компонента раствора при  $N_2 = 0,3$ .

*Алгоритм решения.* По табличным данным необходимо изобразить графически зависимости  $p_1 = f(N_2^*)$  и  $p_2 = f(N_2^*)$ , а также вычислить по соотношениям  $p = p_1 + p_2$  или  $p = p_1^\circ + (p_2^\circ - p_1^\circ)N_2^*$  и изобразить зависимость  $p = f(N_2^*)$ . Если рассматриваемый раствор относится к идеальным, то получатся зависимости, как на рис. 5.2. Если раствор относится к реальным, то получатся зависимости, примерный ход которых изображен на рис. 5.3 и 5.4. Далее проводим линии, которые соответствуют идеальному поведению раствора, и, восстанавливая перпендикуляр от значения мольной доли  $N_2^*$ , находим значения  $p_k^{\text{нсид}}$  и  $p_k^{\text{ид}}$ , затем по формуле (5.8) находим  $\gamma_k^*$ .

## Построение диаграммы парожидкостного равновесия

Для построения диаграммы гетерогенной системы «жидкость — пар» нужно использовать следующие переменные: давление, температуру и мольную долю одного из компонентов, например, второго, в жидкой и в парообразной фазе, т. е.  $p, T, N_2^{\text{II}}, N_2^{\text{ж}}$ . Это будет объемная диаграмма, но обычно используют плоское сечение такой пространственной диаграммы, например, изотермическое сечение при  $T = \text{const}$  (рис. 5.5). По оси ординат диаграммы будет отмечаться давление.

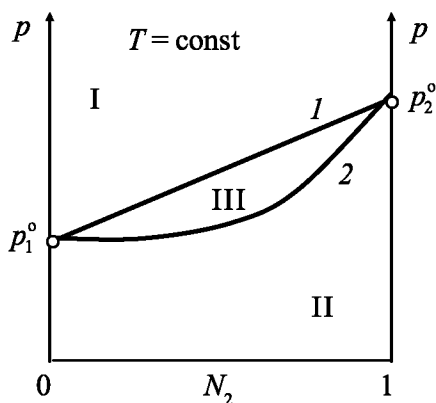


Рис. 5.5. Изотермическая диаграмма парожидкостного равновесия

По оси абсцисс — состав, который в зависимости от того, какая фаза нас интересует, мы будем считать с разных линий: с линии 1 будем находить  $N_2^{\text{ж}}$ , с линии 2 —  $N_2^{\text{II}}$ . При этом нужно проводить горизонтальную линию (ее принято называть *нодой* или *коннодой*) при том давлении, при котором нужно определить состав равновесных фаз. И из точек пересечения с линиями жидкости и пара опустить перпендикуляр на ось состава и определить состав жидкой и паровой фаз.

Диаграмма делится двумя линиями равновесия на три части, или на три области. В области I в равновесии находится жидкость. В области II — в равновесии находится пар. Внутри двухфазной области III находятся в равновесии и жидкость, и пар.

Для определения относительных количеств сосуществующих в равновесии фаз, в данном случае пара и жидкости, используется

правило рычага: количество фаз, находящихся в равновесии (масса или число молей), обратно пропорционально отрезкам, на которые точка, отвечающая составу системы, делит ноду, соединяющую данные фазы.

Если на оси состава откладывались мольные доли, то правило рычага записывается как

$$\frac{n^{\text{ж}}}{n^{\text{п}}} = \frac{N_2^{\text{п}} - N_2}{N_2 - N_2^{\text{ж}}}, \quad (5.9)$$

а если массовые доли, то нужно использовать формулу

$$\frac{m^{\text{ж}}}{m^{\text{п}}} = \frac{\varphi_2^{\text{п}} - \varphi_2}{\varphi_2 - \varphi_2^{\text{ж}}}. \quad (5.10)$$

### Примеры задач на этот теоретический материал и алгоритмы решения

**Пример 1.** При некоторой температуре и давлении находятся в равновесии жидкая и паровая фазы двухкомпонентной системы, содержащей диэтиловый эфир (1-й компонент) и четыреххлористый углерод (2-й компонент). Масса системы равна  $m$ , кг. Известны массовые доли  $\text{CCl}_4$  в системе  $\varphi_2$ , паровой  $\varphi_2^{\text{п}}$  и жидкой  $\varphi_2^{\text{ж}}$  фазах. Чему равны массы жидкой и паровой фаз?

*Алгоритм решения.* Решаем систему уравнений

$$\begin{cases} m^{\text{ж}} + m^{\text{п}} = m; \\ \frac{m^{\text{ж}}}{m^{\text{п}}} = \frac{\varphi_2^{\text{п}} - \varphi_2}{\varphi_2 - \varphi_2^{\text{ж}}}. \end{cases}$$

**Пример 2.** Известны данные о составах равновесных фаз системы бензол (1-й компонент) — пропанол (2-й компонент): мольные доли 2-го компонента в системе  $N_2$ , в жидкой  $N_2^{\text{ж}}$  и паровой  $N_2^{\text{п}}$  фазах. Первоначальная масса системы  $m$ . Определите массы равновесных фаз и массы каждого компонента в каждой фазе.

*Алгоритм решения.* Нужно найти массы равновесных фаз  $m^{\text{ж}}$  и  $m^{\text{п}}$ , а также массы каждого компонента в каждой фазе, т. е.

$m_1^{\text{ж}}; m_2^{\text{ж}}; m_1^{\text{п}}; m_2^{\text{п}}$ . Можно использовать разные пути решения. Рассмотрим один из них. Общее число молей в системе найдем как  $n = m / M$ , а мольную массу системы — по формуле  $M = M_1 N_1 + M_2 N_2$ . Решение системы уравнений

$$\begin{cases} n^{\text{ж}} + n^{\text{п}} = n; \\ \frac{n^{\text{ж}}}{n^{\text{п}}} = \frac{N_2^{\text{п}} - N_2}{N_2 - N_2^{\text{ж}}} \end{cases}$$

позволит определить  $n^{\text{ж}}$  и  $n^{\text{п}}$ .

Массы равновесных фаз  $m^{\text{ж}}$  и  $m^{\text{п}}$  определяются по формулам

$$m^{\text{ж}} = n^{\text{ж}} M^{\text{ж}} = n^{\text{ж}} \left[ (1 - N_2^{\text{ж}}) M_1 + N_2^{\text{ж}} M_2 \right],$$

$$m^{\text{п}} = n^{\text{п}} M^{\text{п}} = n^{\text{п}} \left[ (1 - N_2^{\text{п}}) M_1 + N_2^{\text{п}} M_2 \right].$$

Зная  $n^{\text{ж}}$  и  $n^{\text{п}}$ , далее нетрудно найти и числа молей каждого компонента в каждой фазе по формулам типа:  $n_k^{\text{ж}} = n^{\text{ж}} N_k^{\text{ж}}$ ,  $n_k^{\text{п}} = n^{\text{п}} N_k^{\text{п}}$ , а затем по формулам типа  $m_k^{\text{ж}} = n_k^{\text{ж}} M_k$  и  $m_k^{\text{п}} = n_k^{\text{п}} M_k$  определить массы каждого компонента в каждой фазе.

## Типы диаграмм парожидкостного равновесия

Изотермические диаграммы бывают разных типов. На рис. 5.6 приведена диаграмма, которая соответствует идеальному поведению жидкого раствора (линия жидкости — прямая линия), а в случае реальных растворов наблюдаются отклонения от идеальности, и линия жидкости не будет прямой линией. На рис. 5.7 приведены изотермические диаграммы с незначительными отклонениями свойств жидкой фазы от закона Рауля. Пунктиром на рис. 5.7 показана гипотетическая линия жидкости, если бы раствор был идеальным. Линии жидкости в этих диаграммах — это линии  $p_1^{\circ} a p_2^{\circ}$ , а линии пара — это линии  $p_1^{\circ} b p_2^{\circ}$ . Приведенные диаграммы иллюстрируют выведенные теоретически Д. Гиббсом и экспериментально Д. Коноваловым законы парожидкостного равновесия — законы Коновалова — Гиббса.

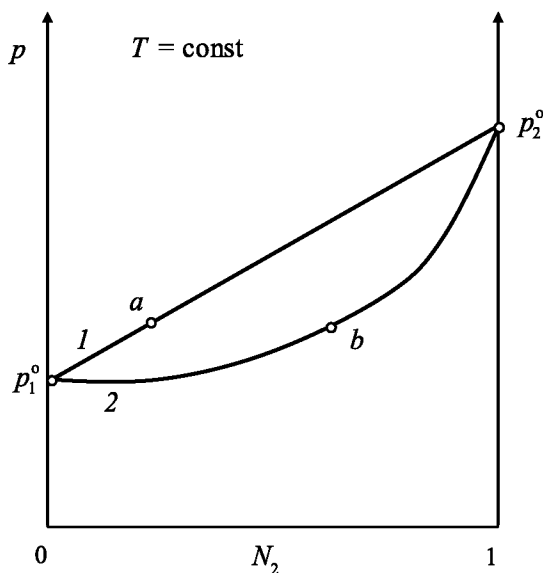


Рис. 5.6. Диаграмма «давление — состав»

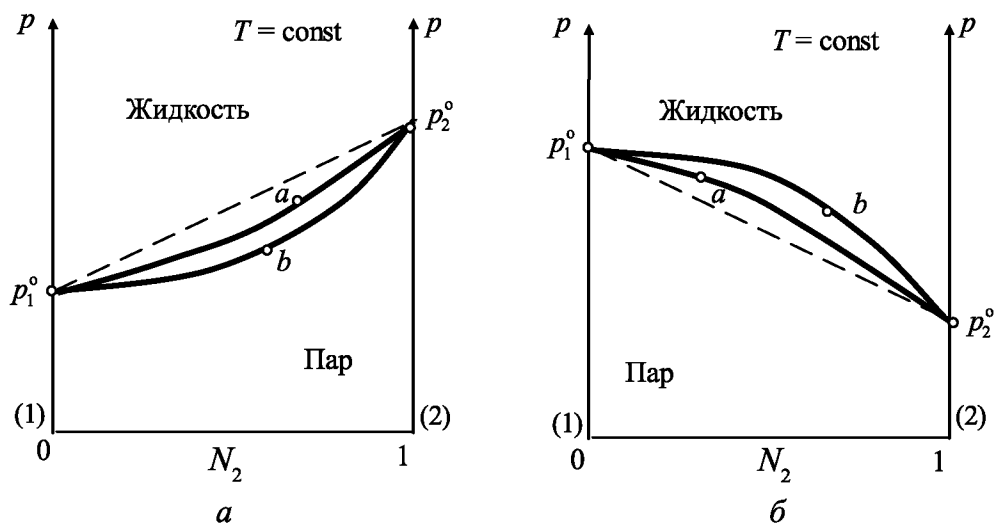


Рис. 5.7. Изотермические диаграммы с отклонениями от закона Рауля:

$a$  — отрицательными;  $б$  — положительными

1-й закон. Пар по сравнению с жидкостью обогащается тем компонентом, добавление которого к жидкости увеличивает общее давление пара над ней.

2-й закон. Точкам экстремума на кривых кипения и конденсации (кривых жидкости и пара) отвечает такое равновесие между жидкостью и паром, когда составы этих фаз одинаковы.

Второй закон Коновалова — Гиббса относится к таким системам, в которых в поведении жидких растворов наблюдаются значительные отклонения от закона Рауля.

Вид подобных изотермических диаграмм представлен на рис. 5.8. Линии жидкости в этих диаграммах — это линии  $p_1^{\circ}aAbp_2^{\circ}$ , а линии пара — это линии  $p_1^{\circ}cAdp_2^{\circ}$ . Точки  $A$  — точки азеотропа. Азеотропные смеси (иначе нераздельно кипящие) характеризуются тем, что в процессе дистилляции образующийся конденсат имеет тот же состав, что и кубовый раствор. Это делает невозможным разделение смеси на составляющие компонент: в этом случае можно получить лишь один чистый компонент и азеотропную смесь. Считается, что максимум на фазовых диаграммах возникает в тех случаях, когда в результате ассоциации молекул компонентов давление пара над раствором становится ниже соответствующей идеальной величины, т. е. взаимодействие компонентов стабилизирует жидкость. Наличие минимума на фазовой диаграмме свидетельствует о дестабилизации смеси относительно идеального раствора в случае, когда преобладает отталкивание частиц компонентов друг от друга.

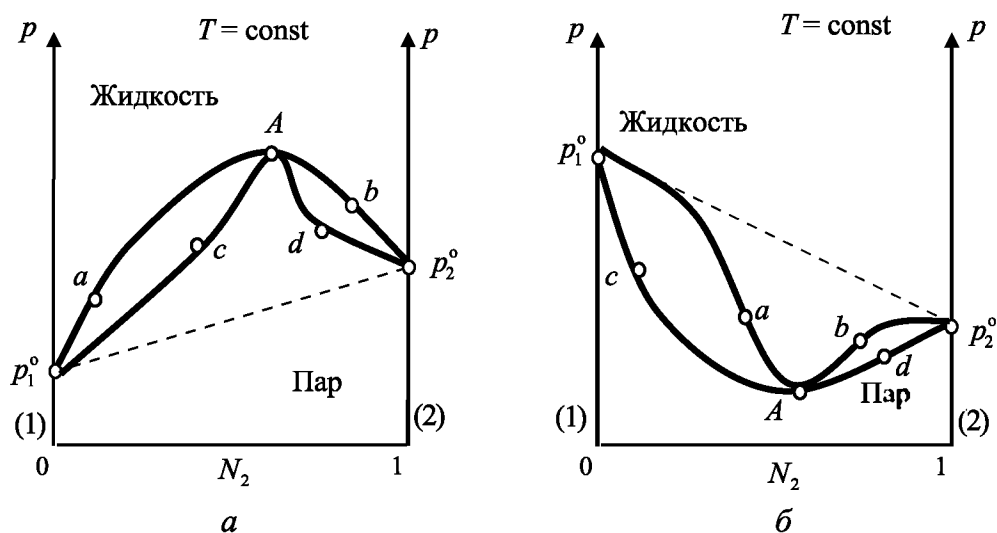


Рис. 5.8. Вид изотермических диаграмм с азеотропными точками:

$a$  — верхний азеотроп;  $b$  — нижний азеотроп

Широко применяются также изобарические диаграммы, или диаграммы кипения.

На рис. 5.9 приведена диаграмма кипения системы, в которой первый компонент более летуч, чем второй. Линия составов пара — это линия  $T_1^\circ a T_2^\circ$ . Выше этой линии термодинамически стабилен пар. Линия составов жидкой фазы — линия  $T_1^\circ b T_2^\circ$ . Ниже этой линии термодинамически стабильна жидкая фаза. Область между этими двумя линиями является двухфазной областью: здесь одновременно сосуществуют и паровая, и жидкая фазы. Составы этих фаз находятся в точках пересечения интересующей нас изотермы с линиями жидкости и пара.

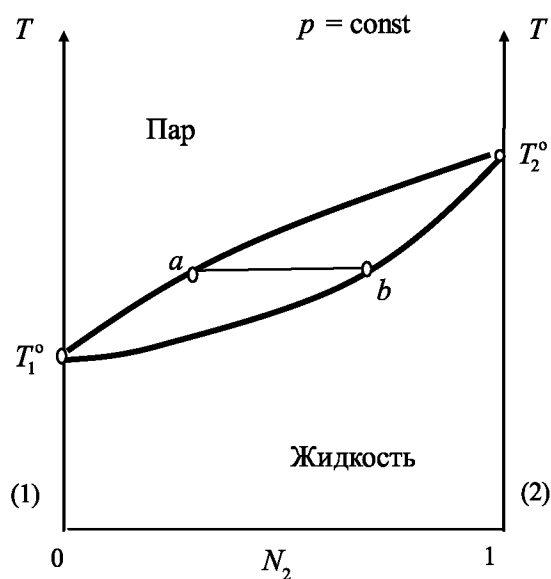


Рис. 5.9. Общий вид диаграммы кипения

В этих диаграммах также справедливы законы Коновалова — Гиббса и правило рычага. Следует отметить, что если по диаграмме давление — состав можно судить об идеальном поведении жидкой фазы в некоторых системах (линия жидкости будет прямой линией), то по диаграмме кипения такой вывод сделать затруднительно, потому что прямая линия жидкости даже при идеальном жидком растворе получается не всегда.

## Повышение температуры кипения разбавленных растворов и понижение температуры замерзания

Зависимость между составом идеального разбавленного раствора нелетучего вещества  $N_1^{\text{ж}}$  и температурой кипения этого раствора  $T$  может быть выражена уравнением

$$\ln N_1^{\text{ж}} = \frac{\Delta h_1^{\text{о, исп}}}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_1^{\text{о}}} \right), \quad (5.10)$$

где  $\Delta h_1^{\text{о, исп}}$  — мольная энтальпия испарения чистого растворителя;  
 $T_1^{\text{о}}$  — температура кипения чистого растворителя.

В случае неидеального раствора выражение (5.10) преобразуется к виду

$$\ln N_1^{\text{ж}} \gamma_1^{\text{ж}} = \frac{\Delta h_1^{\text{о, исп}}}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_1^{\text{о}}} \right),$$

где  $\gamma_1^{\text{ж}}$  — коэффициент активности чистого растворителя в растворе данного состава.

В частном случае идеального предельно-разбавленного раствора можно выразить повышение температуры кипения раствора как

$$\Delta T^{\text{кип}} = \varepsilon_1 d_2, \quad (5.11)$$

где  $\varepsilon_1$  — эбуллиоскопическая постоянная, равная

$$\varepsilon_1 = \frac{R(T_1^{\text{о}})^2 M_1}{\Delta h_1^{\text{о, исп}}}; \quad (5.12)$$

$d_2$  — концентрация растворенного вещества, моль/кг.

Уравнение (5.11) — закон повышения температуры кипения раствора по сравнению с температурой кипения чистого растворителя.



## Пример задачи на этот теоретический материал и алгоритм решения

**Пример.** При давлении  $1,013 \cdot 10^5$  Па определить температуру кипения раствора нелетучего вещества (2-й компонент) с мольной долей  $N_2^*$  в веществе  $A$  (1-й компонент раствора). Температура кипения чистого вещества  $A$  равна  $T_1^0$ , а его мольная энтальпия испарения  $\Delta h_1^{0, \text{исп}}$ .

*Алгоритм решения.* Поскольку температура кипения чистого вещества  $A$  дана в условии задачи, то для нахождения температуры кипения раствора нелетучего вещества нужно вычислить повышение температуры кипения по формуле (5.11) и найти затем температуру кипения раствора как  $T_1^0 + \Delta T^{\text{кип}}$ .

Эбуллиоскопическую постоянную данного растворителя находим по формуле (5.12), а концентрацию, исходя из следующих допущений, принятых в связи с тем, что раствор разбавленный, по формуле

$$d_2 = \frac{n_2^*}{m_1^*} = \frac{n_2^*}{n_1^* M_1} = \frac{n_2^*}{(n^* - n_2^*) M_1} \cong \frac{n_2^*}{n^* M_1} = \frac{N_2^*}{M_1}.$$

## Уравнение Шредера

Раствор в отличие от чистой жидкости не отвердевает целиком при постоянной температуре; при некоторой температуре, называемой температурой начала кристаллизации, начинают выделяться кристаллы растворителя и по мере кристаллизации температура раствора понижается (поэтому под температурой замерзания раствора всегда понимают именно температуру начала кристаллизации). Рассмотрим случай, когда при охлаждении идеального совершенного раствора кристаллизуется только один компонент — тот компонент, которого больше, т. е. растворитель.

Уравнения, характеризующие это равновесие, имеют вид

$$T^{\text{кр}} = T^*; \quad p^{\text{кр}} = p^*; \quad \mu_1^{\text{кр}} = \mu_1^*.$$

$$\left( \frac{\partial \ln N_1^{\text{ж}}}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta h_1^{\text{о,пл}}}{RT^2}. \quad (5.13)$$

Уравнение (5.13) называется уравнением Шредера, оно применимо для идеальных совершенных растворов. Данное уравнение описывает равновесие «жидкость — кристаллы растворителя». Температуру, наблюдаемую при этом, называют температурой кристаллизации, соответственно, температурой кристаллизации чистого растворителя и температурой кристаллизации раствора.

Интегральная форма уравнения Шредера для идеального раствора

$$\ln N_1^{\text{ж}} = \frac{\Delta h_1^{\text{о,пл}}}{R} \left( \frac{1}{T_1^{\text{о}}} - \frac{1}{T} \right),$$

для неидеального раствора

$$\ln N_1^{\text{ж}} \gamma_1^{\text{ж}} = \frac{\Delta h_1^{\text{о,пл}}}{R} \left( \frac{1}{T_1^{\text{о}}} - \frac{1}{T} \right).$$

Закон понижения температуры кристаллизации

$$\Delta T^{\text{кр}} = -K_1 d_2,$$

где  $\frac{R(T_1^{\text{о}})^2 M_1}{\Delta h_1^{\text{о,пл}}} = K_1$  называется криоскопической постоянной.

### **Фазовое равновесие «жидкость — твердое вещество»**

В случае рассмотрения равновесия «жидкость — твердое» давление, как маловлияющий фактор, считается постоянным, поэтому в качестве переменных выступают температура и состав. Такие диаграммы состояния называют диаграммами плавкости.

К основным элементам строения бинарных диаграмм плавкости относятся: координатные оси, вертикали составов, изотермы, кривые ликвидуса и солидуса, особые точки (точки составов химических соединений, точки эвтектики и перитектики), изотермы полиморфных превращений. В зависимости от взаимной

растворимости компонентов в твердом виде и от возможности образования химических соединений между компонентами существует большое количество видов диаграмм плавкости. Любую, даже самую сложную на вид диаграмму можно рассматривать как сочетание нескольких простых, каждая из которых существует в определенном диапазоне концентраций.

Любая диаграмма плавкости представляет собой графический образ в координатах «температура (ось ординат) — состав (ось абсцисс)». Концентрационная шкала может быть различной: мольные или массовые доли, мольное или массовое содержание (в %). Так как в бинарной системе существуют простые соотношения между концентрациями обоих компонентов (типа:  $N_A + N_B = 1$  или  $\varphi_1 + \varphi_2 = 1$ ), то цифры на оси абсцисс указывают содержание какого-либо одного компонента (чаще всего,  $B$ , или 2-го). Очевидно, что левая ось концентраций соответствует чистому компоненту  $A$  (или 1-му компоненту системы), а правая — чистому компоненту  $B$  (или 2-му компоненту системы).

Все поле диаграммы разделяется на ряд областей, соответствующих равновесному существованию определенных фаз. Обозначение этих фаз обычно пишется в соответствующей области диаграммы. Для удобства работы с диаграммами примем следующие обозначения: жидкую систему будем обозначать буквой  $L$  (от лат. *liquidus* — жидкий), например, расплав, содержащий компоненты  $A$  и  $B$  —  $L_{AB}$ . Твердую фазу будем обозначать заглавной буквой  $S$  (от лат. *solidus* — твердый), например, кристаллы чистого компонента  $A$  —  $S_A$ , кристаллы твердого раствора, содержащего компоненты  $A$  и  $B$  —  $S_{AB}$ , если на диаграмме образуется не один твердый раствор, то будем обозначать твердый раствор, в котором компонент  $A$  является растворителем, через  $\alpha$ , а твердый раствор, в котором растворителем является компонент  $B$ , через  $\beta$ . Вертикалью состава называется перпендикуляр, опущенный из любой точки диаграммы на ось концентраций или восстановленный к ней из какой-либо точки этой оси.

Изотермами (нодами, коннодами) на двухкомпонентных диаграммах состояния являются прямые, проведенные параллельно

оси концентраций. Линии ликвидуса (от лат. *liquor* — жидкость) — это линии, выше которых существует только жидкая фаза. Можно также сказать, что линии ликвидуса графически отображают зависимость температуры равновесной системы от состава жидкой фазы. Точки кривых ликвидуса показывают также температуру начала кристаллизации расплава при его охлаждении. *Линии солидуса — это линии, ниже которых на диаграмме жидкая фаза существовать не может* (1-е определение). Точки на кривых солидуса показывают температуру конца кристаллизации при охлаждении расплава. *Иногда линией солидуса называют линию, показывающую зависимость состава твердой фазы от температуры равновесной системы* (2-е определение).

В случае образования в системе твердых растворов такое определение линии солидуса совпадает с приведенным ранее. Однако для систем с нерастворимостью веществ в твердом виде линия зависимости состава твердой фазы от температуры будет совпадать с осью ординат, а линия, ниже которой в системе не может быть жидкости, пройдет горизонтально через точку эвтектики. В этих системах данные два определения линии солидуса не совпадают. К особым точкам на диаграммах плавкости относятся точки эвтектики, точки перитектики, точки, характеризующие состав образующихся химических соединений и т. д.

Диаграммы плавкости строят по кривым охлаждения. Кривая охлаждения — это зависимость температуры системы от времени. Если количество тепла, отводимого из системы в единицу времени постоянно и при охлаждении системы не происходит никаких превращений, сопровождающихся выделением или поглощением теплоты, то температура системы по мере охлаждения с постоянной скоростью будет непрерывно и плавно понижаться. Число степеней свободы на таком участке кривой охлаждения зависит от числа компонентов в системе. Рассмотрим, например, систему, в которой находится один компонент  $A$ , он нагрет до более высокой температуры, чем его температура кипения, и постепенно охлаждается. Вариантность такой системы  $\omega_p = k - f + 1 = 1$ . Если температура системы достигнет температуры кристаллизации

вещества  $A$ , то начнут выделяться первые кристаллы чистого  $A$ , но при этом некоторое время в системе будет находиться и жидкое вещество  $A$ , т. е. будет равновесная система, содержащая две фазы: твердую и жидкую. Жидкая фаза — это чистое вещество  $A$ , твердая фаза — кристаллы чистого  $A$ . Вариантность такой системы будет равна  $\omega_p = k - f + 1 = 0$ .

Нулевая вариантность системы на кривой охлаждения будет изображаться прямой горизонтальной линией, ее продолжительность зависит от количества вещества. Как только жидкое вещество все будет исчерпано, горизонтальный участок прекратится.

Температура при фазовом переходе не изменяется, хотя при охлаждении от системы с постоянной скоростью отводится тепло. Но при кристаллизации вещества выделяется теплота кристаллизации и отводящее тепло полностью возмещается возникающим в данном превращении теплом. Поэтому пока происходит фазовое превращение, температура системы остается постоянной, и на кривой охлаждения наблюдается горизонтальный участок (рис. 5.10). Величина этого участка тем больше, чем больше масса системы. Причем часто для начала превращения необходимо некоторое переохлаждение, поэтому реальные кривые получаются примерно такими, как изображено пунктирной линией (см. рис. 5.10). Диаграмма плавкости — это диаграмма в координатах «температура — состав» при постоянной величине давления. Состав может быть выражен в мольных долях, в массовых долях и, соответственно, в мольных или массовых процентах. На рис. 5.11 приведены координатные оси диаграммы плавкости и та информация, которая обычно известна: температуры плавления чистых веществ (они могут быть расположены по-другому).

Ось  $AT$  — ось чистого вещества  $A$ . Ось  $BT$  — ось чистого вещества  $B$ .

Совершенно очевидно, что в верхней части диаграммы при высоких температурах будет находиться расплав  $L_{AB}$  (внутри диаграммы), содержащий *оба компонента*. Это будет раствор — гомогенная система, т. е. число компонентов 2, а число фаз — 1.

Вариантность системы в любой точке этого расплава равна  $\omega_p = k - f + 1 = 2$ . В общем случае больше ничего сказать нельзя, так как в зависимости от того, что образуется в твердом виде, возможны совершенно разные виды диаграмм плавкости, и, естественно, им будут соответствовать разные типы кривых охлаждения. Каждое из веществ, образующих диаграмму плавкости, в твердом виде может существовать в двух видах: в виде индивидуального (чистого) вещества  $S_A$ ,  $S_B$  или в виде компонента твердого раствора со вторым веществом  $S_{AB}$ .

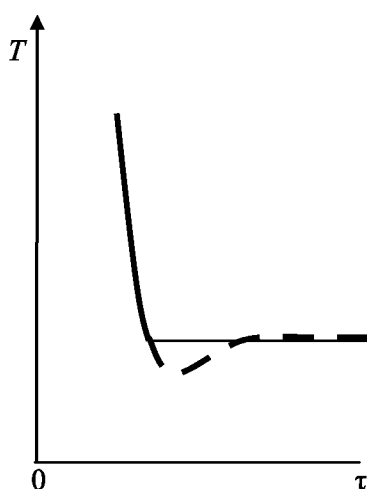


Рис. 5.10. Вид кривой охлаждения

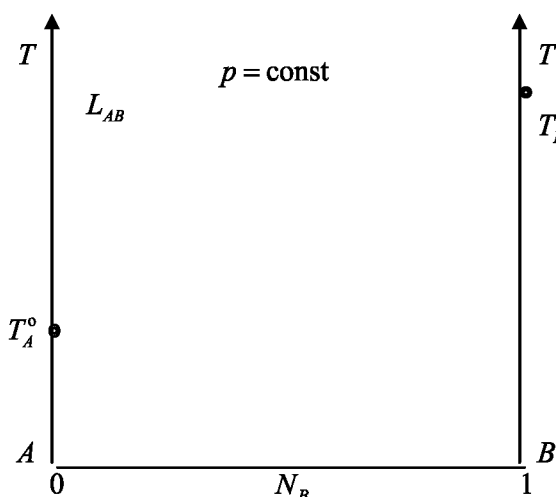


Рис. 5.11. Области стабильного существования фаз

Если каждое из веществ, образующих диаграмму плавкости в твердом виде, существует в виде индивидуального (чистого) вещества, то говорят, что *образуется диаграмма плавкости с неограниченной растворимостью в жидком и полной нерастворимостью в твердом состоянии*. Такие диаграммы также называют *диаграммы с простой эвтектикой*.

В нижней части такой диаграммы (когда жидкой фазы в системе уже не будет) в любой точке (кроме осей) в системе будут находиться два типа кристаллов: кристаллы  $A$  и кристаллы  $B$ . Обозначение  $S_A$  и  $S_B$  (или  $S_A + S_B$ ).

Если вещества  $A$  и  $B$  в твердом виде образуют твердый раствор, то говорят, что это *диаграмма плавкости системы с неограниченной растворимостью и в жидком и в твердом состоянии*.

В нижней части диаграммы будет находиться одна фаза — твердая, представляющая собой *твердый раствор* веществ  $A$  и  $B$ . Обозначение  $S_{AB}$ . Но бывают случаи, когда в некотором диапазоне составов возможно образование твердого раствора, а в другом диапазоне этой же диаграммы — твердый раствор не образуется. Тогда говорят, что такая диаграмма плавкости относится к типу диаграмм с *ограниченной растворимостью веществ в твердом виде*.

Рассмотрим диаграмму плавкости системы с простой эвтектикой.

В верхней части диаграммы при высоких температурах система будет представлять собой расплав (жидкий раствор), содержащий компонент  $A$  и компонент  $B$ . В нижней части диаграммы при низких температурах, когда жидкости нет, система будет представлять собой механическую смесь кристаллов  $A$  и кристаллов  $B$ ,  $S_A + S_B$ . Между этими двумя областями будут существовать переходные области, в которых одновременно будут находиться и жидкий раствор (расплав), содержащий оба компонента, и кристаллы  $A$  (в одной части диаграммы), и кристаллы  $B$  (в другой части).

Запишем зависимость температуры начала кристаллизации ( $T$ ) системы, состоящей из двух компонентов, при условии, что кристаллизуется чистый растворитель, т. е. уравнение Шредера для идеальных растворов

В разных частях диаграммы в качестве растворителя выступают разные компоненты. Для левой части диаграммы растворителем является компонент  $A$ .

Уравнение Шредера для левой части диаграммы:

$$\ln N_A^{\text{ж}} = \frac{\Delta h_A^{\text{о,пл}}}{R} \left( \frac{1}{T_A^{\text{о}}} - \frac{1}{T} \right) \text{ или } \ln(1 - N_B^{\text{ж}}) = \frac{\Delta h_A^{\text{о,пл}}}{R} \left( \frac{1}{T_A^{\text{о}}} - \frac{1}{T} \right).$$

Выразим в явном виде зависимость  $T = f(N_B^{\text{ж}})$ , т. е. температуру равновесной системы «насыщенный раствор — кристаллы твердого вещества» при разных составах раствора

$$T = \frac{T_A^{\text{о,кр}} \Delta h_A^{\text{о,пл}}}{\Delta h_A^{\text{о,пл}} - RT_A^{\text{о,кр}} \ln N_A^{\text{ж}}} = \frac{T_A^{\text{о,кр}} \Delta h_A^{\text{о,пл}}}{\Delta h_A^{\text{о,пл}} - RT_A^{\text{о,кр}} \ln(1 - N_B^{\text{ж}})}. \quad (5.14)$$

Уравнение (5.14) — это уравнение  $T = f(N_B^{\text{ж}})$  — левая ветвь линии ликвидуса. Для правой части диаграммы растворителем является компонент  $B$ .

Запишем уравнение Шредера для правой части диаграммы:

$$T = \frac{T_B^{\text{о,кр}} \Delta h_B^{\text{о,пл}}}{\Delta h_B^{\text{о,пл}} - RT_B^{\text{о,кр}} \ln N_B^{\text{ж}}}. \quad (5.15)$$

Линии зависимости температуры начала кристаллизации расплава *от состава жидкой фазы* называются линиями ликвидуса.

Линии зависимости температуры системы *от состава твердой фазы* называются линиями солидуса. Точка пересечения двух ветвей линий ликвидуса называется точкой *эвтектики*. Точка пересечения ветвей ликвидуса показывает температуру и состав расплава, который одновременно находится в равновесии с кристаллами одного и другого чистого вещества. Расплав, соответствующий точке  $E$ , называется эвтектическим, а температура — эвтектической температурой. Смесь кристаллов  $A$  и  $B$ , которые одновременно выпадают при эвтектической температуре из расплава, называется *твердой эвтектикой*. Твердая эвтектика состоит из двух разных по природе твердых фаз: кристаллов  $A$  и кристаллов  $B$ . Графическое изображение зависимостей (5.14) и (5.15) приводит к диаграмме плавкости, общий вид которой приведен на рис. 5.12.



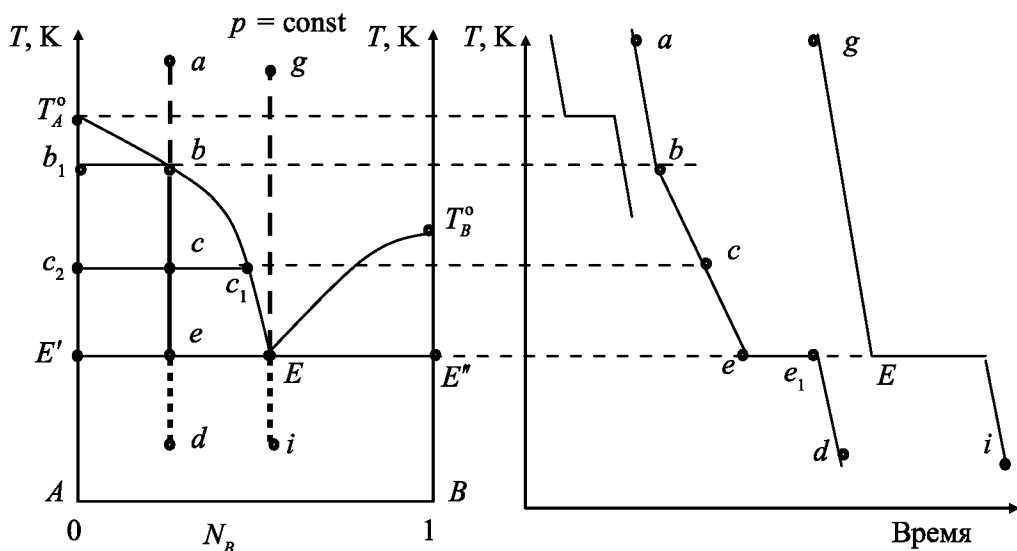


Рис. 5.12. Диаграмма плавкости системы с простой эвтектикой и кривые охлаждения

Проанализируем процессы, происходящие в разных областях диаграммы плавкости. Такая диаграмма часто изображается с расположенными справа кривыми охлаждения некоторых составов этой диаграммы. Первая из приведенных кривых охлаждения — это кривая охлаждения чистого вещества  $A$ . Далее расположена кривая охлаждения расплава точки  $a$ . В точке  $a$  система представляет собой жидкий раствор, содержащий два компонента. Принято высокотемпературный раствор называть *расплавом*. Кстати, жидкое чистое вещество тоже иногда называется *расплав чистого вещества* (это связано с тем, что температуры жидкого чистого вещества довольно велики и жидкое состояние более естественно назвать расплавом, чем раствором). Участок  $ab$ : происходит охлаждение жидкого расплава;  $k = 2$ ;  $f = 1$ ;  $\omega_p = 2$ . Участок  $bce$ : первые кристаллы чистого вещества  $A$  образуются в системе при температуре точки  $b$ .  $k = 2$ ;  $f = 2$ ;  $\omega_p = 1$ . В точке  $b$  из системы выпало некоторое количество кристаллов  $A$ , при этом состав жидкой фазы почти не изменился.

Далее по мере охлаждения из расплава будут продолжать выделяться кристаллы вещества  $A$ , а уже выпавшие кристаллы

будут расти. Так как чистое вещество  $A$  в виде кристаллов будет уходить из расплава, то расплав обедняется веществом  $A$  (обогащается веществом  $B$ ), и его состав будет изменяться по линии  $bE$  вплоть до того момента, когда состав станет эвтектическим. Состав жидкой фазы при охлаждении меняется от точки  $b$  до  $E$ , при этом состав твердой фазы не меняется — это кристаллы чистого вещества  $A$ ; последние капли жидкости имеют состав точки  $E$ . Участок  $ee_1$ : при достижении системой температуры эвтектики в равновесии будут находиться три фазы: кристаллы вещества  $A$ , кристаллы вещества  $B$ , а также расплав эвтектического состава;  $k = 2$ ;  $f = 3$ ;  $\omega_p = 0$ .

При эвтектической температуре в системе существуют последние порции расплава — жидкой фазы, эвтектического состава. В течение некоторого времени происходит кристаллизация этого эвтектического расплава в виде твердой эвтектики (мелкокристаллической смеси кристаллов  $A$  и  $B$ ). При этом система безвариантна. На кривых охлаждения наблюдается горизонтальный участок. Участок  $e_1d$ : дальнейшее охлаждение кристаллов  $A$  и кристаллов  $B$ ;  $k = 2$ ;  $f = 2$ ;  $\omega_p = 1$ . При охлаждении расплава точки  $g$  (так называемого *эвтектического расплава*) кривая охлаждения имеет вид, похожий на кривую охлаждения чистого вещества. Но кристаллизующаяся из этого расплава *эвтектика* — это не однородная твердая фаза, а механическая смесь кристаллов  $A$  и  $B$ . Такая смесь обладает особыми свойствами, она имеет наиболее низкую во всей системе температуру плавления. При наступлении эвтектического превращения жидкость становится одновременно насыщенной обоими компонентами. При кристаллизации одного из них в какой-то точке объема системы происходит обогащение окружающего этот кристаллик объема вторым компонентом, что создает благоприятные условия для кристаллизации второго компонента, т. е. в непосредственной близости от кристалла первого компонента появляется кристалл второго, что препятствует их дальнейшему росту. Появляется *мелкодисперсная смесь* кристаллов — эвтектика. Ниже температуры эвтектики в системе нет жидкой фазы.

## Пример задачи на этот теоретический материал и алгоритм решения

**Пример.** Постройте изобарическую диаграмму системы бензол (вещество  $A$ ) — хлорбензол (вещество  $B$ ), полагая, что в твердом состоянии эти вещества не растворимы, а в жидком образуют идеальный раствор. Известны температуры кристаллизации и энтальпии плавления вещества  $A$ :  $T_A^{\text{o,кр}}$  и  $\Delta h_A^{\text{o,пл}}$  и вещества  $B$ :  $T_B^{\text{o,кр}}$  и  $\Delta h_B^{\text{o,пл}}$ .

**Алгоритм решения.** Воспользуемся уравнениями (5.14) и (5.15) и, задавая произвольные значения мольных долей веществ  $A$  и  $B$  от 0,1 до 0,9, вычислим температуры начала кристаллизации расплавов при таком составе системы. Изобразим полученные зависимости графически, определим координаты точки пересечения ветвей ликвидуса — точки эвтектики. Проведем через точку эвтектики горизонталь. Подпишем, что в каждой области находится.

Существуют такие системы, в которых вещества  $A$  и  $B$  могут образовывать *химическое соединение*. Твердое химическое соединение постоянного состава — это одна фаза, одна кристаллическая решетка, в которой частицы компонентов правильно чередуются, причем соотношение между компонентами в кристаллической решетке повсюду одно и то же. Линия ликвидуса образует максимум в некоторой точке  $C$  (*сингулярная точка*). В этой точке составы жидкой и твердой фаз совпадают. По обе стороны от точки  $C$  находятся эвтектики  $E_1$  и  $E_2$ . Такого типа диаграммы называются диаграммами с образованием *конгруэнтно плавящегося соединения* (рис. 5.13). Эту диаграмму можно рассматривать в виде сочетания двух диаграмм плавкости с простой эвтектикой. Первая: вещество  $A$  и устойчивое химическое соединение  $A_xB_y$  с эвтектикой в точке  $E_1$ . Вторая: устойчивое химическое соединение  $A_xB_y$  и вещество  $B$  с эвтектикой в точке  $E_2$ .

Систему, отвечающую составу, характеризующему *сингулярной* точкой (точка  $C$ ), можно рассматривать как однокомпонентную — это устойчивое химическое соединение. На кривой охлаждения этого состава появится горизонтальный участок. Если

вертикальную линию, соответствующую составу этого соединения, принять за ось чистого вещества и рассматривать только часть полной диаграммы плавкости, то вариантность системы равна  $k = 1$ ;  $f = 2$ ;  $\omega_p = 0$ .

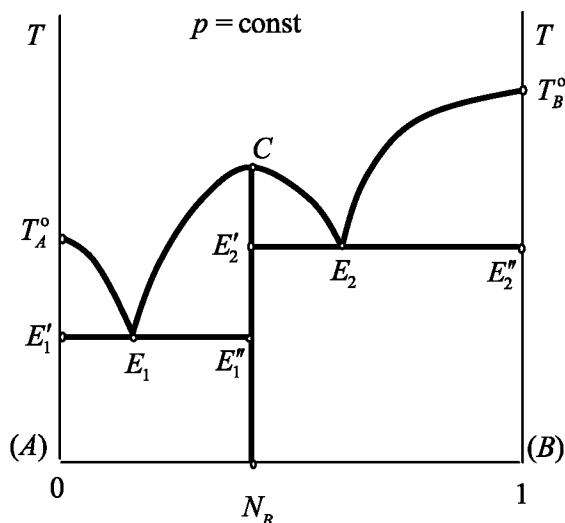


Рис. 5.13. Диаграмма плавкости с образованием устойчивого химического соединения

Если вертикальную линию, соответствующую составу этого соединения, рассматривать как часть всей диаграммы плавкости, то  $k = 2$ ;  $f = 2$ , но при таком рассмотрении системы появляется уравнение связи: это реакция образования химического соединения  $xA + yB = A_xB_y$ , значит, вариантность системы равна  $\omega_p = k - f + 1 - 1 = 0$ . Для того чтобы найти состав устойчивого химического соединения (точка  $C$ ), определим мольную (массовую) долю компонента  $B$  в соединении по диаграмме. В кристаллах устойчивого химического соединения ( $A_xB_y$ ) отношение масс, приходящихся на каждый вид частиц, следующее:

$$\frac{x}{y} = \frac{N_A}{N_B} = \frac{n_A}{n_B} = \frac{m_A/M_A}{m_B/M_B} = \frac{\varphi_A M_B}{\varphi_B M_A}.$$

Диаграмма плавкости системы, образованной компонентами, неограниченно растворимыми в жидком состоянии, полностью нерастворимыми в твердом состоянии с образованием неустойчивого химического соединения (соединения, плавящегося инконгруэнтно), приведена на рис. 5.14. Бывают такие системы, которые при определенном соотношении веществ тоже образуют химическое соединение, но оно до какой-то температуры устойчиво, а далее разлагается. Говорят, что такое соединение плавится *инконгруэнтно*, т. е. с разложением. Если мы выделим это соединение из системы и начнем его нагревать, то оно станет разлагаться ниже своей температуры плавления, и состояния, когда это чистое твердое соединение находится в равновесии с чистым жидким соединением, наблюдаться не будет. Кристаллы неустойчивого химического соединения — это тоже правильно сформированные кристаллы. Состав соединения находится аналогично составу устойчивого химического соединения. Диаграммы плавкости таких систем не имеют максимума, их называют диаграммами со скрытым максимумом. Проанализируем диаграмму плавкости с инконгруэнтно плавящимся соединением.

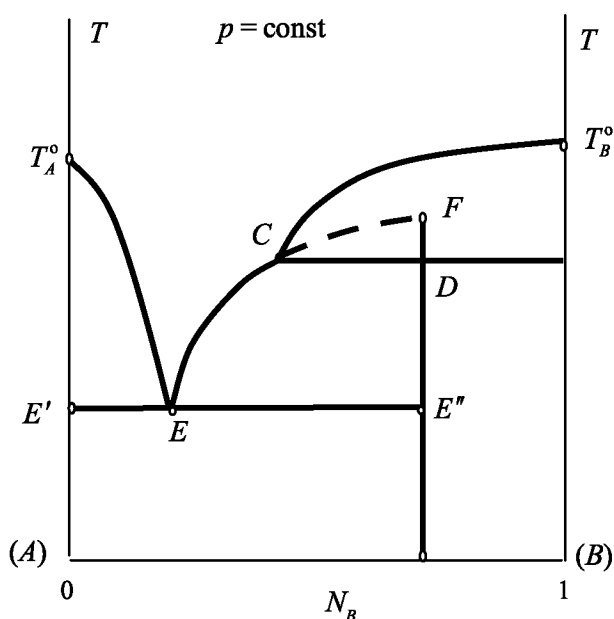


Рис. 5.14. Диаграмма плавкости системы с образованием неустойчивого химического соединения

При температуре точки  $C$  в системе находятся в равновесии три фазы: расплав, содержащий оба компонента (состава точки  $C$ ), кристаллы чистого вещества  $B$  и первые кристаллы неустойчивого химического соединения  $k = 2$ ;  $f = 3$ ;  $\omega_p = 0$ . Получается, что для того, чтобы при этой температуре состав расплава был постоянным (безвариантная система) и смогли бы выпасть кристаллы химического соединения, ранее выпавшие кристаллы  $B$  должны раствориться. Точка  $C$  называется переходной, или *перитектической*, температура и расплав также перитектическими. Здесь так же, как и в эвтектике, находятся в равновесии три фазы: одна жидкая (расплав) и две твердые. Но есть отличие. В эвтектике две твердые фазы одновременно выпадают, в а перитектике одна твердая фаза выпадает, а другая растворяется.

Бывают такие диаграммы плавкости, в которых в нижней части диаграммы наблюдается существование твердых растворов (рис. 5.15). Такие диаграммы называются также диаграммами плавкости системы с неограниченной растворимостью веществ в жидком и твердом состояниях. На рис. 5.15 обозначены  $L_{AB}$  — область жидкого раствора веществ  $A$  и  $B$ ;  $S_{AB}$  — область твердого раствора веществ  $A$  и  $B$ ;  $L_{AB} + S_{AB}$  — двухфазная область, включающая в себя жидкий раствор и твердый раствор обоих веществ. Общий подход к определению состава различных фаз в двухфазной области (например, состав в точке  $a$ ): через интересующую нас точку проводим горизонтальную прямую (*конноду* или *ноду*) до пересечения с линиями границ раздела двухфазной и однофазной областей. В точке  $a$  система двухфазна: жидкая фаза — раствор, содержащий два компонента, и твердая фаза — твердый раствор, содержащий два компонента.

Составы сосуществующих в равновесии фаз определяются по диаграмме: точка  $b$  — пересечение с линией ликвидуса — определяет состав жидкой фазы; точка  $c$  — пересечение с линией солидуса — определяет состав твердой фазы.

Различают три типа твердых растворов: замещения, внедрения и вычитания. В твердых растворах замещения атомы растворенного вещества (веществ) располагаются по узлам

кристаллической решетки, замещая атомы растворителя. При растворении одного металла в другом всегда образуются твердые растворы замещения.

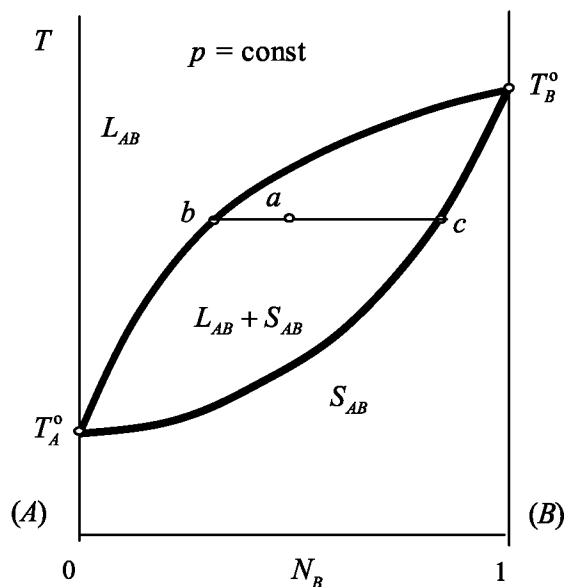


Рис. 5.15. Диаграмма плавкости системы, образующей твердые растворы

Следует отметить, что в системах с образованием твердых растворов при температурах, находящихся выше линии ликвидуса, нет твердой фазы, а при температурах ниже линии солидуса — нет жидкой. В данной системе, не имеющей разрывов непрерывности в составах твердого раствора, образуется всегда один и тот же твердый раствор переменного состава, т. е. твердый раствор одного и того же структурного типа, причем все двухкомпонентные составы кристаллизуются только в виде твердого раствора  $S_{AB}$ , а в чистом виде компоненты  $A$  и  $B$  из таких составов не выпадают.

В ходе кристаллизации при разных температурах из расплава выпадают кристаллы твердого раствора разного состава, может создаться впечатление, что полностью затвердевший расплав должен представлять собой смесь кристаллов твердого раствора

разного состава. Однако при равновесных условиях (а диаграммы состояния выражают только равновесные состояния вещества) этого не произойдет. Окончательно затвердевший расплав будет состоять только из одних однородных кристаллов твердого раствора, состав которого совпадает с составом исходного расплава. Это произойдет именно потому, что точки кривой солидуса выражают состояние равновесия системы, т. е. такое состояние, когда процесс диффузии прошел до конца. Поскольку на кривой солидуса данной температуре соответствует в равновесных условиях только какой-то один определенный состав твердого раствора, ранее выпавшие кристаллы другого состава должны исчезнуть: в результате диффузии произойдет перераспределение вещества между жидкостью и ранее выпавшими кристаллами и образуются только кристаллы состава, определяемого соответствующей температурой.

Диаграммы плавкости системы с ограниченной растворимостью веществ в твердом виде бывают двух видов: диаграмма с простой эвтектикой и диаграмма с перитектикой. Такого типа диаграммы имеют область или несколько областей образования твердых растворов (на рис. 5.16 это твердый раствор  $\alpha$  вблизи оси чистого вещества  $A$  и твердый раствор  $\beta$  вблизи оси чистого вещества  $B$  — см. рис. 5.16).

Линия ликвидуса на этой диаграмме — это линия  $T_A^\circ ET_B^\circ$ . Линия солидуса состоит из двух частей: это  $T_A^\circ E'D$  и  $T_B^\circ E''D_1$ . Эвтектическая горизонталь:  $E'EE''$ . Такого типа диаграммы имеют область или несколько областей образования твердых растворов (на предлагаемом рисунке это твердый раствор  $\alpha$  вблизи оси чистого вещества  $A$  и твердый раствор  $\beta$  вблизи оси чистого вещества  $B$  (см. рис. 5.16). Линия ликвидуса на этой диаграмме — это линия  $T_A^\circ ET_B^\circ$ . Линия солидуса состоит из двух частей. Это  $T_A^\circ E'D$  и  $T_B^\circ E''D_1$ . Эвтектическая горизонталь:  $E'EE''$ .

Рассмотрим процесс охлаждения расплава, характеризуемого точкой  $a_1$ .

Участок  $a_1a_2$ : охлаждение расплава, содержащего оба компонента. Участок  $a_2a_3$ : кристаллизация твердого раствора  $\alpha$ .



Двухфазная область: кристаллы твердого раствора  $\alpha$  + расплав.  
 Участок  $a_3a_4$ : расплава в системе нет, происходит охлаждение кристаллов твердого раствора. Участок  $a_4a_5$ : двухфазная область: кристаллы твердого раствора  $\alpha$  + кристаллы твердого раствора  $\beta$ .

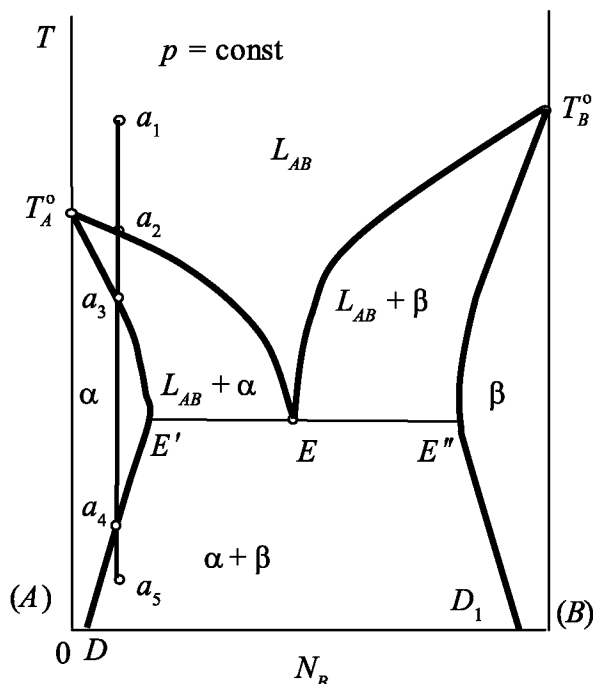


Рис. 5.16. Диаграмма плавкости системы с ограниченной растворимостью веществ в твердом виде

В диаграмме с перитектикой (рис. 5.17) существуют две однофазные области твердых растворов: раствор  $\alpha$  (ограничен линией  $T_A^0b_3C'b_4D$ ), раствор  $\beta$  (ограничен линией  $T_B^0C''D_1$ ). Эти же линии можно считать линиями солидуса. Линия ликвидуса:  $T_A^0Cb_1T_B^0$ .

На рис. 5.17 показано, что находится в каждой области диаграммы.

Перитектическая горизонталь — это  $CC'C''$ . В каждой точке на ней в равновесии находятся три фазы: расплав состава,

определяемого проекцией точки  $C$  на ось абсцисс, твердый раствор  $\alpha$  состава, определяемого проекцией точки  $C'$  на ось абсцисс, и твердый раствор  $\beta$  состава, определяемого проекцией точки  $C''$  на ось абсцисс.

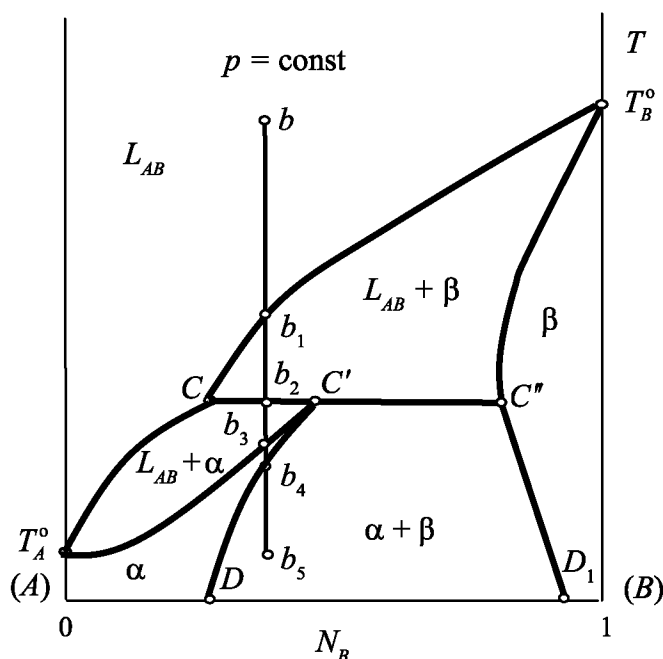


Рис. 5.17. Диаграмма плавкости с перитектикой

Рассмотрим охлаждение системы состава точки  $b$ . Участок  $bb_1$ : охлаждение расплава, содержащего оба компонента  $A$  и  $B$ . Участок  $b_1b_2$ : двухфазная система: расплав + кристаллы твердого раствора  $\beta$ . Температура точки  $b_2$ : в системе три фазы: расплав, содержащий оба компонента; твердый раствор  $\alpha$  и твердый раствор  $\beta$ . При этой температуре все выпавшие ранее кристаллы твердого раствора  $\beta$  растворятся. Участок  $b_2b_3$ : продолжают образовываться и растут кристаллы твердого раствора  $\alpha$ . Область на диаграмме гетерогенная: расплав + твердый раствор  $\alpha$ . Участок  $b_3b_4$ : охлаждение твердого раствора  $\alpha$ . Участок  $b_4b_5$ : система снова переходит в двухфазную область: кристаллы твердого раствора  $\alpha$  и кристаллы твердого раствора  $\beta$ .

## Примеры решения типовых задач расчетной работы\*

**Пример 5.1.** Для чистой воды с мольной массой 0,018 кг/моль известны температурные зависимости давления насыщенного пара над жидкой водой (т. е. при равновесии «жидкость — пар») и давление насыщенного пара над кристаллами воды (т. е. при равновесии «кристаллы — пар»):

Равновесие	Зависимость давления насыщенного пара от температуры					
Жидкость — пар	$p$ , Па	614	645,5	720,5	880	1043
	$T$ , К	273,2	274,7	277,8	283,3	288,2
Кристаллы — пар	$p$ , Па	340,4	358	399,4	483	614
	$T$ , К	266	266,7	268	270,3	273,2

При температуре тройной точки плотности воды в твердом и жидком состояниях равны 918 кг/м<sup>3</sup> и 1000 кг/м<sup>3</sup> соответственно.

Найти: по этим данным координаты тройной точки; определить графически мольные теплоты испарения и возгонки, полагая, что они не зависят от температуры; рассчитать мольную теплоту плавления в тройной точке; найти температуру плавления вещества при давлении  $3 \cdot 10^7$  Па.

*Решение.* Зависимости  $p(T)$  для указанных равновесий представляют собой кривые линии, и для решения задачи их нужно линеаризовать. Это можно сделать, если рассмотреть интегральную форму уравнений Клаузиуса — Клапейрона:

$$\ln \frac{p}{[p]} = -\frac{\Delta h^{\text{исп}}}{R} \frac{1}{T} + \text{const}, \quad \ln \frac{p}{[p]} = -\frac{\Delta h^{\text{возг}}}{R} \frac{1}{T} + \text{const},$$

где первое уравнение соответствует зависимостям давления насыщенного пара от температуры для равновесия «жидкость — пар», а второе — для равновесия «кристаллы — пар». Для удобства

---

\* Приведены примеры решения комплексных задач, которые охватывают несколько простых.

умножим правую часть уравнений на единицу, представив ее как  $10^3/10^3$ . Тогда уравнения будут иметь вид

$$\ln \frac{p}{[p]} = -\frac{\Delta h_{\text{исп}}}{10^3 R} \frac{10^3}{T} + \text{const}, \quad \ln \frac{p}{[p]} = -\frac{\Delta h_{\text{возг}}}{10^3 R} \frac{10^3}{T} + \text{const}.$$

Составим вспомогательную таблицу:

Равновесие	Зависимость логарифма давления насыщенного пара от обратной температуры					
Жидкость — пар	$\ln p$	6,42	6,47	6,58	6,78	6,95
	$10^3/T, \text{K}^{-1}$	3,66	3,64	3,60	3,53	3,47
Кристаллы — пар	$\ln p$	5,83	5,88	5,99	6,18	6,42
	$10^3/T, \text{K}^{-1}$	3,76	3,75	3,73	3,70	3,66

Построив график в координатах  $\ln p - 10^3/T$ , по угловому коэффициенту прямых легко найти молярные энтальпии испарения и возгонки.

По рис. 5.18 определяем координаты тройной точки  $O$  — это точка пересечения линий  $AO$  и  $OB$ . Из рис. 5.18 видно, что в тройной точке  $\ln p = 6,42$ , а  $10^3/T = 3,66$ . Давление равно 614 Па и температура 273,2 К.

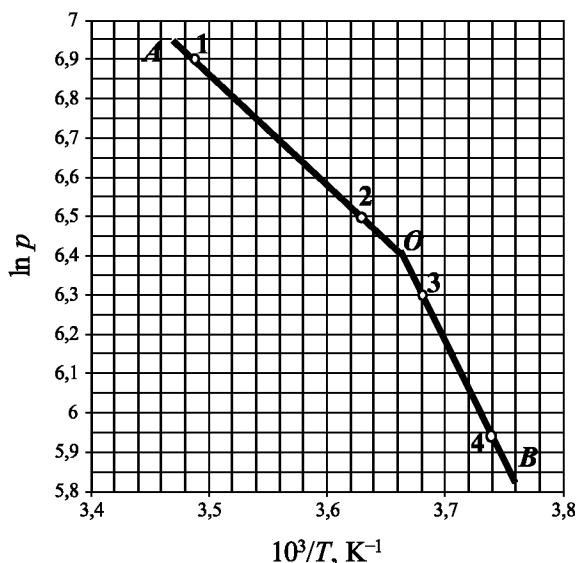


Рис. 5.18. Зависимость натурального логарифма давления насыщенного пара от обратной температуры для равновесия «жидкость — пар» (линия  $AO$ ) и для равновесия «твердое — пар» (линия  $OB$ )

Линия  $AO$  соответствует экспериментальным данным по равновесию «жидкость — пар», угловой коэффициент которой равен

$$a_1 = -\frac{\Delta h^{\text{исп}}}{10^3 R},$$

$$a_1 = \frac{(\ln p)_1 - (\ln p)_2}{(10^3 / T)_1 - (10^3 / T)_2} = \frac{6,9 - 6,5}{3,49 - 3,63} = -2,857 \text{ К},$$

$$\Delta h^{\text{исп}} = -10^3 R a_1 = -10^3 \cdot 8,314 \cdot (-2,857) = 23753 \text{ Дж/моль}.$$

Линия  $OB$  соответствует равновесию «кристаллы — пар». По угловому коэффициенту можно рассчитать мольную теплоту возгонки:

$$a_2 = -\frac{\Delta h^{\text{возг}}}{10^3 R},$$

$$a_2 = \frac{(\ln p)_3 - (\ln p)_4}{(10^3 / T)_3 - (10^3 / T)_4} = \frac{6,3 - 5,95}{3,68 - 3,74} = -5,833 \text{ К};$$

$$\Delta h^{\text{возг}} = -10^3 R a_2 = -10^3 \cdot 8,314 \cdot (-5,833) = 48495 \text{ Дж/моль};$$

$$\Delta h^{\text{возг}} = \Delta h^{\text{исп}} + \Delta h^{\text{пл}}, \quad \Delta h^{\text{пл}} = 24,742 \text{ кДж/моль}.$$

Чтобы определить температуру плавления при давлении  $3 \cdot 10^7$  Па, воспользуемся уравнением Клаузиуса — Клапейрона в форме

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta h^{\text{пл}}}{T^{\text{пл}} \Delta v^{\text{пл}}}.$$

Проинтегрируем его в пределах от координат тройной точки до координат той самой точки с координатами  $p = 3 \cdot 10^7$  Па и  $T$  — та температура, которую нужно найти.

$$\int_{p_{\text{тр.т}}}^p dp = \frac{\Delta h^{\text{пл}}}{\Delta v^{\text{пл}}} \int_{T_{\text{тр.т}}}^T \frac{dT}{T}. \quad p - p_{\text{тр.т}} = \frac{\Delta h^{\text{пл}}}{\Delta v^{\text{пл}}} \ln \frac{T}{T_{\text{тр.т}}}.$$

Найдем молярное изменение объема при плавлении

$$\Delta v^{\text{пл}} = v^{\text{ж}} - v^{\text{тв}} = \frac{M}{\rho^{\text{ж}}} - \frac{M}{\rho^{\text{тв}}} = \frac{0,018}{1000} - \frac{0,018}{918} = -1,6 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}.$$

Следует отметить, что у воды так же, как и у немногих еще веществ, например у висмута, отрицательный молярный объем плавления, поскольку молярный объем льда будет больше, чем молярный объем жидкой воды. Для большинства веществ молярный объем плавления получается положительной величиной.

$$\ln T = \frac{(p - p_{\text{тр.т}}) \Delta v^{\text{пл}}}{\Delta h^{\text{пл}}} + \ln T_{\text{тр.т}},$$

$$\ln T = \frac{(3 \cdot 10^7 - 614)(-1,6 \cdot 10^{-6})}{24742} + 5,61 = 5,608. \quad T = e^{5,608}.$$

Температура плавления вещества при давлении  $3 \cdot 10^7$  Па равна 272,6 К.

**Пример 5.2.** По изобарической диаграмме состояния (диаграмме кипения) системы ацетон (компонент *A*) — сероуглерод (компонент *B*) (рис. 5.19) выполните следующие задания:

- 1) проведите анализ фазового состояния системы;
- 2) проанализируйте процесс нагревания системы первоначального состава, характеризуемой точкой *a*, от температуры 312 К до температуры 328 К;
- 3) определите молярную массу системы, общее число молей и число молей каждого компонента в точке *a*, если известно, что масса системы 1 кг;
- 4) определите массы компонентов в жидком и парообразном состоянии в системе массой 1 кг, характеризуемой точкой *d*;

- 5) определите, какой компонент и в каком количестве нужно добавить к 1 кг системы, находящейся при температуре 320 К в точке  $d$ , чтобы система стала гомогенной (при этой же температуре).

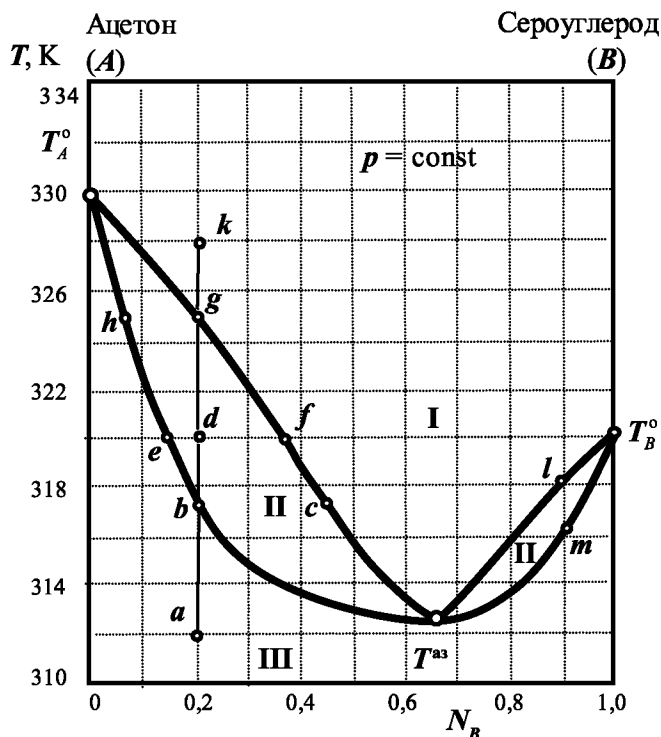


Рис. 5.19 . Диаграмма кипения системы «ацетон — сероуглерод»

### Решение

1. Линии на диаграмме кипения: линия  $T_A^o g f c T^{аз} l T_B^o$  — кривая зависимости состава насыщенного пара от температуры; линия  $T_A^o h e b T^{аз} m T_B^o$  — кривая зависимости состава кипящей жидкости от температуры.

Гомогенные области: область I — пар, область III — жидкость.

Гетерогенная область — область II — жидкость + пар.

Особые точки:  $T_A^o, T_B^o$  — температуры кипения чистого вещества A и чистого вещества B.  $T^{аз}$  — температура кипения азеотропной смеси, состав азеотропной смеси  $N_B = 0,66$ ;  $N_A = 0,34$ .

2. При нагревании системы от точки  $a$  до точки  $b$  система гомогенна, это жидкость. В точке  $b$  (при температуре 317,3 К) начинается кипение. В точке  $b$  кипящая жидкость находится в равновесии с паром. Состав первых порций пара соответствует точке  $c$ , т. е.  $N_B^{\pi} = 0,45$ . При сравнении состава жидкости и пара, находящихся при одной температуре, видно, что пар обогащен сероуглеродом (компонент  $B$ ). Естественно, что жидкость будет обедняться сероуглеродом и температура кипения жидкости изменяется от точки  $b$  до точки  $h$ . Следовательно, температура кипения первоначальной смеси (состав точки  $a$ ) меняется с 317,3 К до 325 К. Последняя капля жидкости исчезнет при 325 К, причем ее состав будет соответствовать точке  $h$ , а состав равновесного с этой жидкостью пара (т. е. находящегося при такой же температуре, что и жидкость) будет соответствовать точке  $g$ . Выше точки  $g$  система будет опять гомогенна — это пар.

3. Точка  $a$  характеризуется следующими параметрами: температура 312 К, состав системы  $N_B = 0,2$ .

Мольная масса системы в этой точке находится по формуле

$$M = M_A N_A + M_B N_B = 0,8 \cdot 0,058 + 0,2 \cdot 0,076 = 0,0616 \text{ кг/моль.}$$

Общее число молей определяется как

$$n = m / M = 1 / 0,0616 = 16,234 \text{ моль.}$$

Известно, что

$$n_A = N_A n \text{ и } n_B = N_B n,$$

$$n_A = 0,8 \cdot 16,234 = 12,987 \text{ моль; } n_B = 0,2 \cdot 16,234 = 3,247 \text{ моль.}$$

4. В точке  $d$  система гетерогенна: она состоит из жидкой фазы и пара. Состав жидкой фазы соответствует точке  $e$ , а состав паровой фазы — точке  $f$ .

Воспользуемся данными диаграммы кипения и определим составы равновесных фаз, соответствующих точке  $d$ . Для этой точки

$$N_B = 0,2; \quad N_B^{\pi} = 0,37; \quad N_B^* = 0,15.$$



По правилу рычага

$$\frac{n^{\text{II}}}{n^{\text{ж}}} = \frac{N_B - N_B^{\text{ж}}}{N_B^{\text{II}} - N_B} = \frac{0,2 - 0,15}{0,37 - 0,2} = 0,294.$$

Общее число молей в системе  $n^{\text{ж}} + n^{\text{II}} = n = 16,234$  моль. Отсюда, решая систему, находим  $n^{\text{ж}} = 12,545$  моль;  $n^{\text{II}} = 3,688$  моль.

Это общее количество молей в жидкой и паровой фазах. Найдем число молей каждого компонента в разных фазах.

Состав жидкой фазы соответствует точке  $e$ , т. е.

$$N_B^{\text{ж}} = 0,15; \quad N_A^{\text{ж}} = 1 - N_B^{\text{ж}} = 0,85.$$

$$n_B^{\text{ж}} = n^{\text{ж}} N_B^{\text{ж}} = 12,545 \cdot 0,15 = 1,882 \text{ моль};$$

$$m_B^{\text{ж}} = n_B^{\text{ж}} M_B = 1,882 \cdot 0,076 = 0,143 \text{ кг.}$$

$$n_A^{\text{ж}} = n^{\text{ж}} N_A^{\text{ж}} = 12,545 \cdot 0,85 = 10,663 \text{ моль};$$

$$m_A^{\text{ж}} = n_A^{\text{ж}} M_A = 10,663 \cdot 0,058 = 0,618 \text{ кг.}$$

Состав паровой фазы соответствует точке  $f$ , т. е.

$$N_B^{\text{II}} = 0,37; \quad N_A^{\text{II}} = 1 - N_B^{\text{II}} = 0,63.$$

$$n_B^{\text{II}} = n^{\text{II}} N_B^{\text{II}} = 3,688 \cdot 0,37 = 1,364 \text{ моль};$$

$$m_B^{\text{II}} = n_B^{\text{II}} M_B = 1,364 \cdot 0,076 = 0,104 \text{ кг.}$$

$$n_A^{\text{II}} = n^{\text{II}} N_A^{\text{II}} = 3,688 \cdot 0,63 = 2,324 \text{ моль};$$

$$m_A^{\text{II}} = n_A^{\text{II}} M_A = 2,325 \cdot 0,058 = 0,135 \text{ кг.}$$

5. Систему, находящуюся в состоянии, характеризуемом точкой  $d$ , можно перевести в две гомогенные области: либо в жидкость, либо в пар. Следует отметить, что при этом мы будем нарушать существующее равновесие, описываемое данной диаграммой кипения, так как будем добавлять в систему определенное количество какого-либо компонента. Один из методов расчета — метод

неизменного компонента. Рассмотрим случай, когда систему переводят в жидкость. Очевидно, что при таком переводе в нее нужно будет добавлять ацетон. Поскольку данный перевод осуществляется при постоянной температуре, равной 320 К, то, воспользовавшись диаграммой кипения, найдем, чему будут равны мольные доли обоих компонентов при такой температуре, если это будет жидкая фаза.

Состояние новой системы (с добавленным ацетоном) можно охарактеризовать новым положением на диаграмме чуть левее точки *e*, т. е.  $N_B = 0,15$ , а  $N_A = 1 - N_B = 0,85$ . Как было отмечено ранее, добавлять в систему следует ацетон. При этом сероуглерод добавлять не нужно, значит, количество сероуглерода останется таким же, каким было в точке *d*.

В точке *d*:

$$n_B = n_B^{\text{ж}} + n_B^{\text{п}} = 1,882 + 1,364 = 3,246 \text{ моль.}$$

Это количество сероуглерода будет соответствовать  $N_B = 0,15$  в новой системе (с добавленным ацетоном). Составляем пропорцию:

$$3,246 \text{ моль } \text{CS}_2 \quad \text{—} \quad 0,15;$$

$$X \text{ моль } (\text{CH}_3)_2\text{CO} \quad \text{—} \quad 0,85.$$

Находим количество ацетона в новой системе:

$$X = \frac{3,246 \cdot 0,85}{0,15} = 18,394 \text{ моль.}$$

Чтобы ответить на вопрос задачи, т. е. узнать, сколько нужно добавить ацетона, из количества ацетона в новой системе вычтем количество ацетона в системе, характеризуемой точкой *d*.

В точке *d*:

$$n_A = n_A^{\text{ж}} + n_A^{\text{п}} = 10,663 + 2,324 = 12,987 \text{ моль.}$$

$$\Delta n_A = 18,394 - 12,987 = 5,407 \text{ моль.}$$

$$\Delta m_A = \Delta n_A M_A = 5,407 \cdot 0,058 = 0,314 \text{ кг.}$$

**Пример 5.3.** Проанализируйте диаграмму плавкости двухкомпонентной системы «платина (1-й компонент) — сурьма (2-й компонент)» (рис. 5.20), выполнив следующие задания:

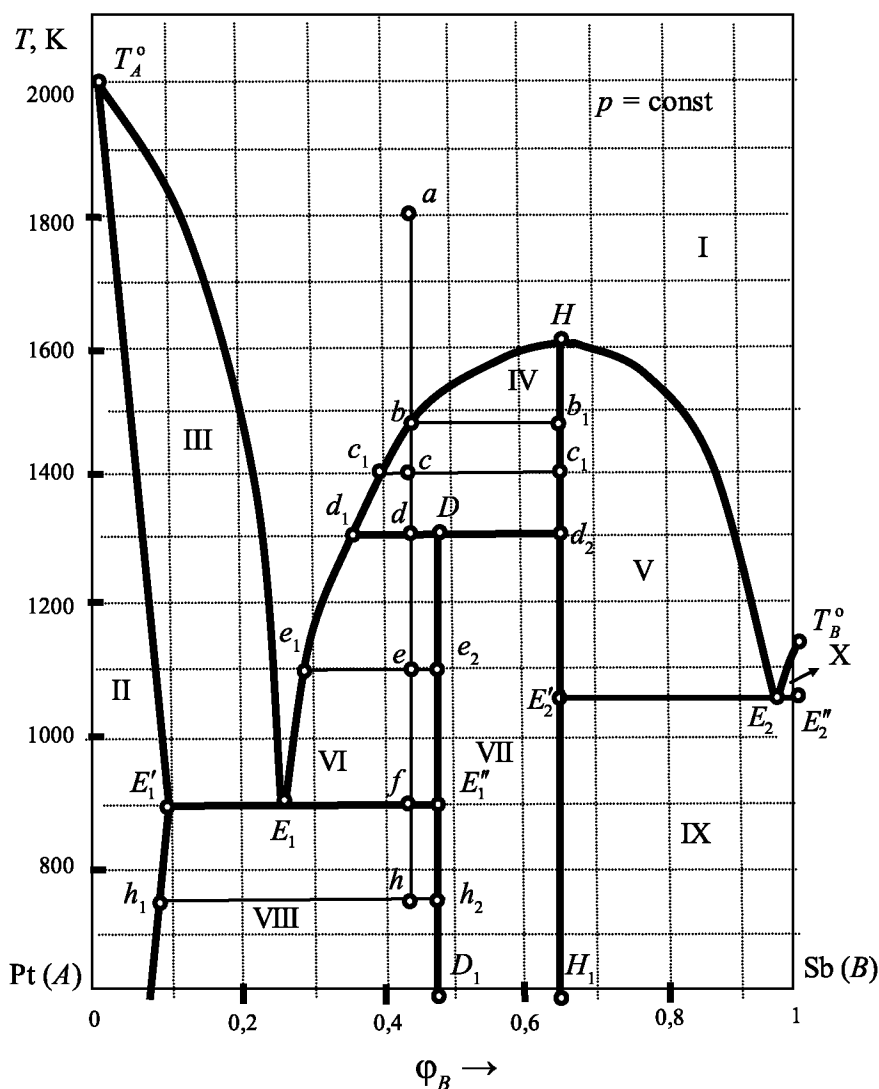


Рис. 5.20. Диаграмма плавкости системы «платина — сурьма»

- 1) укажите число, природу сосуществующих фаз и вариантность системы на различных полях диаграммы;
- 2) назовите особые линии и точки на диаграмме;
- 3) определите тип образующихся химических соединений и их состав (формулы);

- 4) проведите анализ процесса охлаждения расплава ( $\varphi_B = 0,44$ ) от 1800 до 750 К; постройте кривую охлаждения;
- 5) определите массы фаз в системе общей массой 3 кг в точке  $c$ ;
- 6) охарактеризуйте процесс нагревания системы с массовой долей сурьмы  $\varphi_B = 0,8$  от 800 до 1600 К.

### Решение

1. По виду представленной диаграммы можно заключить, что в этой системе возможно:

- а) образование твердого раствора компонента  $B$  в компоненте  $A$ . Обозначим этот твердый раствор  $\alpha$ ;
- б) наличие двух эвтектических смесей ( $E_1$  и  $E_2$ );
- в) в системе образуются два химических соединения — одно из них плавится конгруэнтно и является устойчивым химическим соединением (точка  $H$ ), другое плавится инконгруэнтно и является неустойчивым химическим соединением (точка  $D$ ). Для характеристики равновесия и определения вариантности системы на различных полях диаграммы сформируем табл. 5.2.

Вариантность системы определяется с помощью правила равновесия фаз Гиббса (5.1)

Давление в данной системе постоянно, следовательно, вариантность при постоянном давлении (условная вариантность)  $\omega_p$  равна:

$$\omega_p = k - f + 1 - r.$$

2. Линией ликвидуса на рассматриваемой диаграмме является кривая  $T_A^\circ E_1 e_1 d_1 c_1 b H E_2 T_B^\circ$ . Выше нее в системе существует только жидкий раствор (расплав), содержащий компоненты  $A$  и  $B$ . Каждая точка этой линии показывает температуру кристаллизации первых порций расплавов различных составов. Линии солидуса (если рассматривать их как линии, определяющие состав твердой фазы от температуры):  $T_A^\circ E_1' h_1$ ;  $DD_1$ ;  $HH_1$ ;  $T_B^\circ 1$ .

Таблица 5.2

**Число и природа сосуществующих в равновесии фаз  
на различных полях диаграммы плавкости.  
Вариантность системы ( $\omega_p$ )**

Поле	Число и природа сосуществующих фаз ( $f$ )	$\omega_p$
I	$f = 1$ : $L_{AB}$ — жидкий расплав, содержащий оба компонента	2
II	$f = 1$ : твердый раствор, содержащий оба компонента	2
III	$f = 2$ : расплав $L_{AB}$ + кристаллы твердого раствора	1
IV	$f = 2$ : расплав $L_{AB}$ + кристаллы устойчивого химического соединения	1
V	$f = 2$ : расплав $L_{AB}$ + кристаллы устойчивого химического соединения	1
VI	$f = 2$ : расплав $L_{AB}$ + кристаллы неустойчивого химического соединения	1
VII	$f = 2$ : кристаллы устойчивого химического соединения + кристаллы неустойчивого химического соединения	1
VIII	$f = 2$ : кристаллы неустойчивого химического соединения + кристаллы твердого раствора	1
IX	$f = 2$ : кристаллы устойчивого химического соединения + кристаллы чистого компонента $B$	1
X	$f = 2$ : расплав $L_{AB}$ + кристаллы чистого компонента $B$	1

Температура плавления чистого компонента  $A$ :  $T_A^o = 2000$  К.

Температура плавления чистого компонента  $B$ :  $T_B^o = 1500$  К.

Температура плавления смеси эвтектического состава  $E_1$ :  $T_{E_1} = 900$  К. Первый эвтектический состав:  $(\phi_B)_{E_1} = 0,26$ . Температура плавления смеси эвтектического состава  $E_2$ :  $T_{E_2} = 1060$  К. Второй эвтектический состав:  $(\phi_B)_{E_2} = 0,97$ . Ниже температуры 900 К в системе при любом составе не существует жидкой фазы. Температура перитектического превращения  $T_D = 1300$  К.

3. По виду диаграммы можно заключить, что вертикаль  $DD_1$  соответствует чистому веществу — неустойчивому химическому соединению (максимум на кривой линии ликвидуса не

реализуется), а вертикаль  $HH_1$  соответствует чистому веществу — устойчивому химическому соединению. Определим формулы образующихся химических соединений.

Массовая доля сурьмы в неустойчивом химическом соединении (точка  $D$ )  $(\varphi_B)_D = 0,48$ . В кристаллах этого соединения (обозначим его  $A_{\nu_A}B_{\nu_B}$ ) отношение масс, приходящихся на каждый вид частиц, следующее:

$$\frac{m_A}{m_B} = \frac{\nu_A M_A}{\nu_B M_B}$$

Отсюда

$$\frac{\nu_A}{\nu_B} = \frac{m_A M_B}{m_B M_A} = \frac{\varphi_A M_B}{\varphi_B M_A};$$

$$\varphi_A = 0,52; \varphi_B = 0,48; \nu_A : \nu_B = 0,67 = 2 : 3.$$

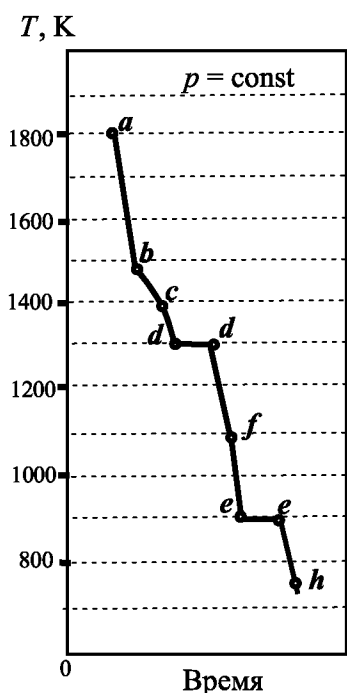


Рис. 5.21. Кривая охлаждения расплава

Следовательно, формула неустойчивого химического соединения имеет вид  $A_2B_3$ .

Также можно определить формулу молекулы устойчивого химического соединения —  $AB_3$ .

4. Проведем анализ процесса охлаждения расплава с массовой долей сурьмы 0,44 в диапазоне 1800–750 К. Укажем, что будет происходить в системе данного состава ( $\varphi_B = 0,44$ ) при ее охлаждении от температуры 1800 К и построим кривую охлаждения (рис. 5.21).

От точки  $a$  до точки  $b$ : охлаждение расплава (прямая линия в диапазоне значений 1800–1480 К),  $f = 1$ ,  $\omega_p = 2$ , состав расплава  $(\varphi_B)_a = 0,44$ .

В точке  $b$ : начало кристаллизации устойчивого химического соединения  $AB_3$ ;  $f = 2$  (расплав + кристаллы  $AB_3$ );  $\omega_p = 1$ ; состав расплава  $(\varphi_B)_b \approx 0,44$ . Наклон кривой охлаждения становится более пологим, так как снижение температуры компенсируется выделением тепла при кристаллизации устойчивого химического соединения.

В точке  $c$ : продолжается кристаллизация  $AB_3$ ; расплав обедняется сурьмой (компонентом  $B$ ),  $f = 2$  (кристаллы  $AB_3$  + расплав состава  $(\varphi_B)_c = 0,38$ );  $\omega_p = 1$ .

В точке  $d$ : начинается кристаллизация неустойчивого химического соединения  $A_2B_3$  и растворение выпавших кристаллов устойчивого химического соединения  $AB_3$ ;  $f = 3$  (расплав + кристаллы  $AB_3$  + кристаллы  $A_2B_3$ );  $\omega_p = 0$ . На кривой охлаждения этому процессу соответствует горизонтальная линия с инвариантностью системы. Состав расплава, находящегося в равновесии с двумя кристаллическими фазами  $(\varphi_B)_{d_1} = 0,35$ .

В точке  $e$ : продолжается кристаллизация соединения  $A_2B_3$ ;  $f = 2$  (расплав + кристаллы  $A_2B_3$ );  $\omega_p = 1$ ; состав расплава  $(\varphi_B)_e = 0,3$ .

В точке  $f$ : кристаллизация расплава эвтектического состава, соответствующего точке  $E_1$ ;  $f = 3$  (расплав + кристаллы твердого раствора  $\alpha$  + кристаллы  $A_2B_3$ );  $\omega_p = 0$ ; на кривой охлаждения снова горизонтальный участок, состав расплава  $(\varphi_B)_{E_1} = 0,26$ .

В точке  $h$ : охлаждение твердофазной смеси;  $f = 2$  (кристаллы твердого раствора  $\alpha$  + кристаллы  $A_2B_3$ );  $\omega_p = 1$ .

5. Определим количество фаз, находящихся в системе (первоначальной массой 3 кг) при равновесии, характеризуемом фигуративной точкой  $c$ . Эта точка  $(\varphi_B)_c = 0,44$  попадает в гетерогенную систему со следующим составом фаз: «жидкая фаза — расплав»  $(\varphi_B)_{c_1} = 0,38$ ; твердая фаза, находящаяся в системе при этой же температуре — кристаллы устойчивого химического соединения, состав которых  $(\varphi_B)_{c_2} = 0,66$ .

При использовании правила рычага получим

$$\frac{m^{\text{ж}}}{m^{\text{тв}}} = \frac{cc_2}{cc_1} = \frac{(\varphi_B)_{c_2} - (\varphi_B)_c}{(\varphi_B)_c - (\varphi_B)_{c_1}} = \frac{0,66 - 0,44}{0,44 - 0,38} = 3,667.$$

$$m^{\text{ж}} + m^{\text{тв}} = 3.$$

Решая систему уравнений, легко найти массу каждой из фаз, находящихся в равновесии:  $m^{\text{ж}} = 2,357$  кг;  $m^{\text{тв}} = 0,643$  кг.

6. При нагревании смеси с массовой долей сурьмы, равной 0,80, от 800 до 1600 К будет происходить следующее. В начальный момент будет просто идти нагревание смеси  $AB_3$  (кристаллов устойчивого химического соединения) и кристаллов компонента  $B$ . Первые капли жидкости появятся при температуре 1060 К, они будут иметь состав  $(\varphi_B)_{E_2} = 0,97$ . Некоторое время в системе будут находиться и кристаллы компонента  $B$ , и кристаллы устойчивого соединения, и расплав, содержащий компоненты  $A$  и  $B$ . В дальнейшем все кристаллы компонента  $B$  расплавятся, и система станет двухфазной — кристаллы устойчивого химического соединения и расплав, содержащий компоненты  $A$  и  $B$ . По мере повышения температуры состав расплава будет меняться от  $(\varphi_B)_{E_2} = 0,97$  до  $\varphi_B = 0,8$ . Процесс плавления закончится при температуре 1520 К. Состав расплава при этой температуре соответствует  $\varphi_B = 0,8$ . Дальнейшее нагревание приведет к повышению температуры расплава. Состав расплава при нагревании меняться не будет.



## Задачи для расчетной работы

### Задачи 5.1.1–5.1.20

Для равновесия «твердое вещество  $A$  — насыщенный пар вещества  $A$ » известны значения давлений насыщенного пара  $p_1$  и  $p_2$  при температурах системы соответственно  $T_1$  и  $T_2$  (табл. 5.3). Определите величину мольной энтальпии сублимации вещества  $A$ .

*Таблица 5.3*

**Данные для задач 5.1.1–5.1.20**

№ задачи	Вещество $A$	$p_1$ , Па	$T_1$ , К	$p_2$ , Па	$T_2$ , К
5.1.1	Муравьиная кислота	1,413	277	2,372	281
5.1.2	Ацетон	1333	242	13330	282
5.1.3	Циклогексан	3333	273	5799	282
5.1.4	Четыреххлористый углерод	133	223	1319	253
5.1.5	Муравьиная кислота	1,706	278	2,372	281
5.1.6	Ацетон	2666	252	13330	282
5.1.7	Циклогексан	5065	279	5799	282
5.1.8	Четыреххлористый углерод	466	237	1319	253
5.1.9	Метанол	2966	267	4786	273
5.1.10	Муравьиная кислота	1,879	279	2,372	281
5.1.11	Ацетон	5332	264	13330	282
5.1.12	Циклогексан	4399	277	5799	282
5.1.13	Четыреххлористый углерод	800	246	1319	253
5.1.14	Метанол	1333	257	4786	273
5.1.15	Муравьиная кислота	2,066	280	2,372	281
5.1.16	Ацетон	1333	242	13330	282
5.1.17	Циклогексан	4066	276	5799	282
5.1.18	Четыреххлористый углерод	1213	252	1319	253
5.1.19	Метанол	133	229	4786	273
5.1.20	Метанол	695	248	4786	273

## Задачи 5.2.1–5.2.20

Таблица 5.4

### Данные для задач 5.2.1–5.2.20

№ задачи	Условие задачи
5.2.1	Удельная теплота испарения амилового спирта $C_5H_{11}OH$ при температуре кипения $138\text{ }^{\circ}C$ и давлении $1,013 \cdot 10^5\text{ Па}$ равна $592\text{ кДж/кг}$ . Определить давление при $140\text{ }^{\circ}C$
5.2.2	Под каким давлением будет кипеть диэтиламин при $20\text{ }^{\circ}C$ , если его нормальная температура кипения $58\text{ }^{\circ}C$ , а теплота парообразования $27,844\text{ кДж/моль}$ ?
5.2.3	Температура кипения жидкого метанола при $0,267 \cdot 10^5\text{ Па}$ равна $34,7\text{ }^{\circ}C$ , а при давлении $0,533 \cdot 10^5\text{ Па}$ равна $49,9\text{ }^{\circ}C$ . Вычислить температуру кипения при нормальном давлении
5.2.4	Давление пара этанола при температурах $70\text{ }^{\circ}C$ и $80\text{ }^{\circ}C$ соответственно равно $0,750 \cdot 10^5\text{ Па}$ и $1,082 \cdot 10^5\text{ Па}$ . Рассчитать удельную теплоту испарения
5.2.5	Давление пара бензола при температурах $20\text{ }^{\circ}C$ и $30\text{ }^{\circ}C$ соответственно равно $0,1 \cdot 10^5\text{ Па}$ и $0,157 \cdot 10^5\text{ Па}$ . Рассчитать мольную теплоту испарения
5.2.6	Температура кипения бутанола под давлением $1,013 \cdot 10^5\text{ Па}$ равна $117,8\text{ }^{\circ}C$ и удельная теплота испарения $591,2\text{ кДж/кг}$ . Какая температура кипения бутанола при давлении $1,000 \cdot 10^5\text{ Па}$ ?
5.2.7	Удельная теплота испарения диэтилового эфира $360,2\text{ кДж/кг}$ при температуре кипения $34,66\text{ }^{\circ}C$ под давлением $1,013 \cdot 10^5\text{ Па}$ . Определить давление пара при $36,5\text{ }^{\circ}C$
5.2.8	Давление пара $CCl_4$ равно $0,828 \cdot 10^5\text{ Па}$ при $70\text{ }^{\circ}C$ и $1,122 \cdot 10^5\text{ Па}$ при $80\text{ }^{\circ}C$ . Рассчитать мольную теплоту испарения четыреххлористого углерода
5.2.9	Давление пара этиламина при $5,8\text{ }^{\circ}C$ и $162\text{ }^{\circ}C$ соответственно равно $0,642 \cdot 10^5\text{ Па}$ и $1,000 \cdot 10^5\text{ Па}$ . Рассчитать мольную теплоту испарения этиламина
5.2.10	Давление пара четыреххлористого углерода $0,828 \cdot 10^5\text{ Па}$ при $70\text{ }^{\circ}C$ , теплота испарения $1\text{ кмоль } CCl_4\text{ } 30781,688\text{ кДж/кмоль}$ . Рассчитать нормальную температуру кипения

№ задачи	Условие задачи
5.2.11	Определить давление насыщенного пара четыреххлористого углерода при 60 °С, если $\text{CCl}_4$ кипит при 75 °С и $1,013 \cdot 10^5$ Па и молярная теплота парообразования равна 30833 Дж/моль
5.2.12	Давление пара этилового эфира при 0 °С равно $0,246 \cdot 10^5$ Па, а при 10 °С $0,383 \cdot 10^5$ Па. Определить молярную теплоту испарения этилового эфира
5.2.13	Давление пара этилового эфира при 20 °С равно $0,577 \cdot 10^5$ Па, а при 30 °С $0,846 \cdot 10^5$ Па. Определить молярную теплоту испарения этилового эфира
5.2.14	Давление пара этилового эфира при 10 °С равно $0,382 \cdot 10^5$ Па, а при 20 °С $0,577 \cdot 10^5$ Па. Определить молярную теплоту испарения этилового эфира
5.2.15	Определить нормальную температуру кипения этилового эфира, если давление его паров при 30 °С равно $0,846 \cdot 10^5$ Па, а молярная теплота испарения 28367,52 Дж/моль
5.2.16	Давление пара хлороформа при 50 °С равно $0,713 \cdot 10^5$ Па, молярная теплота испарения хлороформа 30836 Дж/моль. Определить нормальную температуру кипения хлороформа
5.2.17	Давление пара хлороформа при 20 °С равно $0,215 \cdot 10^5$ Па, а при 30 °С $0,331 \cdot 10^5$ Па. Определить молярную теплоту испарения хлороформа
5.2.18	Давление пара хлороформа при 30 °С равно $0,331 \cdot 10^5$ Па, а при 40 °С равно $0,492 \cdot 10^5$ Па. Рассчитать молярную теплоту испарения хлороформа
5.2.19	Давление пара хлороформа при 40 °С равно $0,492 \cdot 10^5$ Па, а при 50 °С равно $0,713 \cdot 10^5$ Па. Вычислить молярную теплоту испарения хлороформа
5.2.20	Давление пара этиламина при -5,6 °С и +5,8 °С соответственно равно $0,376 \cdot 10^5$ Па и $0,641 \cdot 10^5$ Па. Определить молярную теплоту испарения этиламина

### Задачи 5.3.1–5.3.20

По известным значениям давлений насыщенного пара над жидким веществом  $A$   $p_1$  и  $p_2$  при температурах  $T_1$  и  $T_2$  (табл. 5.5) определите величину мольной энтальпии испарения вещества  $A$ .

Таблица 5.5

Данные для задач 5.3.1.–5.3.20

№ задачи	Вещество $A$	$p_1$ , Па	$T_1$ , К	$p_2$ , Па	$T_2$ , К
5.3.1	Муравьиная кислота	2082	279	3279	289
5.3.2	Ацетон	46188	308	63317	316
5.3.3	Вода	573	273	1600	288
5.3.4	Тетрахлорметан	3865	283	4398	286
5.3.5	Метанол	12697	298	21328	317
5.3.6	Муравьиная кислота	2932	285	3279	289
5.3.7	Ацетон	51720	311	63317	316
5.3.8	Циклогексан	6931,6	285,2	7731,4	287,5
5.3.9	Тетрахлорметан	2465	270	4398	286
5.3.10	Метанол	16396	307	21328	317
5.3.11	Муравьиная кислота	2626	283	3279	289
5.3.12	Ацетон	56186	313	63317	316
5.3.13	Циклогексан	6198,6	382,3	7731,4	287,5
5.3.14	Тетрахлорметан	1319	253,2	4398	286
5.3.15	Метанол	18929	313	21328	317
5.3.16	Муравьиная кислота	2372	281,4	3279	289
5.3.17	Ацетон	37724	303	63317	316
5.3.18	Циклогексан	5798,6	282	7731,4	287,5
5.3.19	Вода	760	278	1600	288
5.3.20	Метанол	6665	283	21328	317

### Задачи 5.4.1–5.4.20

При температуре тройной точки для вещества  $A$  известны молярные энтальпии испарения  $\Delta h^{\text{о, исп}}$  и возгонки  $\Delta h^{\text{о, возг}}$ , а также плотности масс твердого  $\rho^{\text{о, тв}}$  и жидкого  $\rho^{\text{о, ж}}$  вещества. Нормальная температура плавления вещества  $A$  равна  $T$ . Полагая, что молярная энтальпия плавления и температурный коэффициент  $dp/dT$  постоянны, определите температуру плавления вещества при давлении  $p$  (табл. 5.6).

Таблица 5.6

Данные для задач 5.4.1–5.4.20

№ задачи	$A$	$\Delta h^{\text{о, исп}},$ кДж/моль	$\Delta h^{\text{о, возг}},$ кДж/моль	$\rho^{\text{о, тв}},$ кг/м <sup>3</sup>	$\rho^{\text{о, ж}},$ кг/м <sup>3</sup>	$T, \text{ К}$	$p \cdot 10^{-5},$ Па
5.4.1	Zn	121,4	128,4	6914	6920	692,6	200
5.4.2	Cu	320,9	333,9	8410	8370	1356	150
5.4.3	Ag	255,4	266,7	9680	9320	1235	160
5.4.4	K	87,7	89,9	851	830	336,7	170
5.4.5	Bi	174,2	185,0	9350	10240	544,5	180
5.4.6	KF	180,4	206,8	2430	1914	1119	190
5.4.7	I <sub>2</sub>	45,3	60,8	4820	3970	386,7	210
5.4.8	Br <sub>2</sub>	32,2	42,7	3140	2930	266	200
5.4.9	CH <sub>3</sub> COOH	29,7	41,2	1266	1053	289,8	220
5.4.10	NH <sub>3</sub>	24,1	31,8	810	664	195,5	140
5.4.11	Zn	121,4	128,4	6914	6920	692,6	150
5.4.12	Cu	320,9	333,9	8410	8370	1356	160
5.4.13	Ag	255,4	266,7	9680	9320	1235	170
5.4.14	K	87,7	89,9	851	830	336,7	180
5.4.15	Bi	174,2	185,0	9350	10240	544,5	190
5.4.16	KF	180,4	206,8	2430	1914	1119	210
5.4.17	I <sub>2</sub>	45,3	60,8	4820	3970	386,7	200
5.4.18	Br <sub>2</sub>	32,2	42,7	3140	2930	266	220
5.4.19	CH <sub>3</sub> COOH	29,7	41,2	1266	1053	289,8	140
5.4.20	NH <sub>3</sub>	24,1	31,8	810	664	195,5	200

### Задачи 5.5.1–5.5.20

Дана зависимость давлений насыщенного пара над твердым и жидким веществами мольной массы  $M$  (табл. 5.7). Определите координаты тройной точки, значения мольных энтальпий возгонки и испарения этого вещества. Определите теплоту плавления вещества, располагая данными о плотностях массы вещества в твердом  $\rho^{o,тв}$  и жидком  $\rho^{o,ж}$  состояниях при температуре тройной точки. Вычислите мольные энтропию и энергию Гиббса плавления вещества.

Таблица 5.7

Данные для задач 5.5.1–5.5.20

№ задачи	Условия	Давление насыщенного пара над твердым и жидким веществами при разных температурах						
		Над	$T, K$					
5.5.1	$M = 0,046 \text{ кг/моль}$ $\rho^{o,тв} = 1240 \text{ кг/м}^3$ $\rho^{o,ж} = 1290 \text{ кг/м}^3$	Над твердым веществом	$T, K$	277	278	279	280	281
			$p, \text{ Па}$	1530	1706	1879	2092	2372
		Над жидким веществом	$T, K$	279	281	283	285	289
			$p, \text{ Па}$	2120	2372	2626	2880	3352
5.5.2	$M = 0,058 \text{ кг/моль}$ $\rho^{o,тв} = 822 \text{ кг/м}^3$ $\rho^{o,ж} = 812 \text{ кг/м}^3$	Над твердым веществом	$T, K$	252	264	271	281	293
			$p, \text{ Па}$	2666	5332	7998	13330	26660
		Над жидким веществом	$T, K$	303	308	311	313	316
			$p, \text{ Па}$	37724	46188	51720	56186	63317
5.5.3	$M = 0,064 \text{ кг/моль}$ $\rho^{o,тв} = 1600 \text{ кг/м}^3$ $\rho^{o,ж} = 1560 \text{ кг/м}^3$	Над твердым веществом	$T, K$	183	188	196	199	204
			$p, \text{ Па}$	303	626	1980	3000	5260
		Над жидким веществом	$T, K$	204	210	216	230	244
			$p, \text{ Па}$	5260	6880	8280	13328	20800
5.5.4	$M = 0,032 \text{ кг/моль}$ $\rho^{o,тв} = 837 \text{ кг/м}^3$ $\rho^{o,ж} = 825 \text{ кг/м}^3$	Над твердым веществом	$T, K$	229	248	257	267	273
			$p, \text{ Па}$	103	694,5	1333	2966	4786
		Над жидким веществом	$T, K$	283	298	307	313	317
			$p, \text{ Па}$	7200	12697	16396	18929	21328

Продолжение табл. 5.7

№ задачи	Условия	Давление насыщенного пара над твердым и жидким веществами при разных температурах						
5.5.5	$M = 0,034$ кг/моль $\rho^{o,тв} = 1010$ кг/м <sup>3</sup> $\rho^{o,ж} = 980$ кг/м <sup>3</sup>	Над твердым веществом	$T, K$	173	178	182	184	190
			$p, Pa$	7330	11600	16795	19995	31200
		Над жидким веществом	$T, K$	194	200	207	215	220
			$p, Pa$	38000	46655	55986	69476	78000
5.5.6	$M = 0,081$ кг/моль $\rho^{o,тв} = 1625$ кг/м <sup>3</sup> $\rho^{o,ж} = 1610$ кг/м <sup>3</sup>	Над твердым веществом	$T, K$	177	180	182	184	185,5
			$p, Pa$	15500	20100	24060	28659	32992
		Над жидким веществом	$T, K$	180	188	191	194	197
			$p, Pa$	25200	38000	44460	51990	59985
5.5.7	$M = 0,084$ кг/моль $\rho^{o,тв} = 796$ кг/м <sup>3</sup> $\rho^{o,ж} = 788$ кг/м <sup>3</sup>	Над твердым веществом	$T, K$	273	276	277	279	282
			$p, Pa$	3332	4066	4346	4872	5799
		Над жидким веществом	$T, K$	280	282	283	285	288
			$p, Pa$	5500	5799	5960	6260	6700
5.5.8	$M = 0,127$ кг/моль $\rho^{o,тв} = 2970$ кг/м <sup>3</sup> $\rho^{o,ж} = 2850$ кг/м <sup>3</sup>	Над твердым веществом	$T, K$	209	213	216	220	224
			$p, Pa$	22660	29860	35990	45990	59990
		Над жидким веществом	$T, K$	219	227	229	231	233
			$p, Pa$	55400	66650	69800	73000	76000
5.5.9	$M = 0,122$ кг/моль $\rho^{o,тв} = 1105$ кг/м <sup>3</sup> $\rho^{o,ж} = 1095$ кг/м <sup>3</sup>	Над твердым веществом	$T, K$	353	363	373	383	393
			$p, Pa$	34	78	175	362	680
		Над жидким веществом	$T, K$	363	395	400	404	408
			$p, Pa$	187	760	973	1133	1399
5.5.10	$M = 0,152$ кг/моль $\rho^{o,тв} = 985$ кг/м <sup>3</sup> $\rho^{o,ж} = 977$ кг/м <sup>3</sup>	Над твердым веществом	$T, K$	433	438	441	444	448
			$p, Pa$	31320	36000	39300	42600	47450
		Над жидким веществом	$T, K$	446	451	460	470	480
			$p, Pa$	46500	49990	55990	63320	71365

Продолжение табл. 5.7

№ задачи	Условия	Давление насыщенного пара над твердым и жидким веществами при разных температурах						
		Над твердым веществом	$T, K$	248	254	257	259	260
5.5.11	$M = 0,027 \text{ кг/моль}$ $\rho^{0,тв} = 718 \text{ кг/м}^3$ $\rho^{0,ж} = 709 \text{ кг/м}^3$	Над твердым веществом	$p, \text{ Па}$	8000	13800	18200	21200	23330
			$T, K$	260	265	270	278	282
		Над жидким веществом	$p, \text{ Па}$	23330	27200	31900	40300	46200
			$T, K$	260	265	270	278	282
5.5.12	$M = 0,030 \text{ кг/моль}$ $\rho^{0,тв} = 1272 \text{ кг/м}^3$ $\rho^{0,ж} = 1260 \text{ кг/м}^3$	Над твердым веществом	$T, K$	104	107	109	110	112
			$p, \text{ Па}$	9000	14660	20000	22600	29650
		Над жидким веществом	$T, K$	105	114	115	116	117
			$p, \text{ Па}$	17330	35600	38200	42000	46000
5.5.13	$M = 0,018 \text{ кг/моль}$ $\rho^{0,тв} = 918 \text{ кг/м}^3$ $\rho^{0,ж} = 1000 \text{ кг/м}^3$	Над твердым веществом	$T, K$	268	269	270	271	272
			$p, \text{ Па}$	340	386	430	480	533
		Над жидким веществом	$T, K$	272	273	275	278	283
			$p, \text{ Па}$	533	560	620	730	920
5.5.14	$M = 0,0835 \text{ кг/моль}$ $\rho^{0,тв} = 3330 \text{ кг/м}^3$ $\rho^{0,ж} = 2150 \text{ кг/м}^3$	Над твердым веществом	$T, K$	102	103	105	107	115,6
			$p, \text{ Па}$	14000	16100	20100	26600	68650
		Над жидким веществом	$T, K$	111	117	118	119	120
			$p, \text{ Па}$	63980	74000	76000	78000	80000
5.5.15	$M = 0,1275 \text{ кг/моль}$ $\rho^{0,тв} = 1145 \text{ кг/м}^3$ $\rho^{0,ж} = 982 \text{ кг/м}^3$	Над твердым веществом	$T, K$	338	343	347	351	354
			$p, \text{ Па}$	350	530	730	1010	1266
		Над жидким веществом	$T, K$	354	358	364	369	374
			$p, \text{ Па}$	1266	1400	1666	1920	2200
5.5.16	$M = 0,154 \text{ кг/моль}$ $\rho^{0,тв} = 1680 \text{ кг/м}^3$ $\rho^{0,ж} = 1650 \text{ кг/м}^3$	Над твердым веществом	$T, K$	223	237	246	252	253
			$p, \text{ Па}$	133	420	790	1210	1320
		Над жидким веществом	$T, K$	244	253	270	283	286
			$p, \text{ Па}$	1020	1320	2200	3100	3400



Окончание табл. 5.7

№ задачи	Условия	Давление насыщенного пара над твердым и жидким веществами при разных температурах						
5.5.17	$M = 0,174 \text{ кг/моль}$ $\rho^{o, \text{тв}} = 954 \text{ кг/м}^3$ $\rho^{o, \text{ж}} = 948 \text{ кг/м}^3$	Над твердым веществом	$T, \text{ К}$	418	446	460	475	491
			$p, \text{ Па}$	133	630	1300	2600	5332
		Над жидким веществом	$T, \text{ К}$	505	523	552	583	612
			$p, \text{ Па}$	8200	13300	24000	44000	72000
5.5.18	$M = 0,254 \text{ кг/моль}$ $\rho^{o, \text{тв}} = 3960 \text{ кг/м}^3$ $\rho^{o, \text{ж}} = 3900 \text{ кг/м}^3$	Над твердым веществом	$T, \text{ К}$	381	383	386	390	392
			$p, \text{ Па}$	8000	8800	10200	12600	14000
		Над жидким веществом	$T, \text{ К}$	388	392	393	397	401
			$p, \text{ Па}$	12400	14000	14500	16000	17600
5.5.19	$M = 0,052 \text{ кг/моль}$ $\rho^{o, \text{тв}} = 3010 \text{ кг/м}^3$ $\rho^{o, \text{ж}} = 2955 \text{ кг/м}^3$	Над твердым веществом	$T, \text{ К}$	237	240	243	245	249
			$p, \text{ Па}$	39900	48600	58600	66650	86650
		Над жидким веществом	$T, \text{ К}$	248	249	253	254	255
			$p \cdot 10^{-5}, \text{ Па}$	0,834	0,860	0,969	1,00	1,04
5.5.20	$M = 0,044 \text{ кг/моль}$ $\rho^{o, \text{тв}} = 1542 \text{ кг/м}^3$ $\rho^{o, \text{ж}} = 1510 \text{ кг/м}^3$	Над твердым веществом	$T, \text{ К}$	190	196	203	213	220
			$p \cdot 10^{-5}, \text{ Па}$	0,5	0,92	1,7	4,02	6,5
		Над жидким веществом	$T, \text{ К}$	220	226	230	236	242
			$p \cdot 10^{-5}, \text{ Па}$	6,5	7,5	8,2	9,1	10,16

### Задачи 5.6.1–5.6.20

При температуре  $T$  давление насыщенного пара над чистой водой равно  $p$ . Рассчитать и выразить в Па давление насыщенного пара при той же температуре над раствором, содержащим  $m_1$  г воды и  $m_2$  г вещества  $A$  (табл. 5.8). Раствор можно считать идеальным.

Таблица 5.8

Данные для задач 5.6.1–5.6.20

№ задачи	Вещество $A$	$T$ , К	$p$ , мм рт. ст.	$m_1$ , г	$m_2$ , г
5.6.1	Глюкоза $C_6H_{12}O_6$	298	23,75	5	120
5.6.2	Мочевина $(NH_2)_2CO$	298	23,75	5	120
5.6.3	Тиомочевина $CH_4N_2S$	298	23,75	5	120
5.6.4	Глюкоза $C_6H_{12}O_6$	293	17,53	6	120
5.6.5	Мочевина $(NH_2)_2CO$	293	17,53	6	120
5.6.6	Тиомочевина $CH_4N_2S$	293	17,53	6	120
5.6.7	Глюкоза $C_6H_{12}O_6$	288	12,78	4	120
5.6.8	Мочевина $(NH_2)_2CO$	288	12,78	4	120
5.6.9	Тиомочевина $CH_4N_2S$	288	12,78	4	120
5.6.10	Глюкоза $C_6H_{12}O_6$	298	23,75	5	110
5.6.11	Мочевина $(NH_2)_2CO$	298	23,75	5	110
5.6.12	Тиомочевина $CH_4N_2S$	298	23,75	5	110
5.6.13	Глюкоза $C_6H_{12}O_6$	293	17,53	6	110
5.6.14	Мочевина $(NH_2)_2CO$	293	17,53	6	110
5.6.15	Тиомочевина $CH_4N_2S$	293	17,53	6	110
5.6.16	Глюкоза $C_6H_{12}O_6$	288	12,78	4	110
5.6.17	Мочевина $(NH_2)_2CO$	288	12,78	4	110
5.6.18	Тиомочевина $CH_4N_2S$	288	12,78	4	110
5.6.19	Глюкоза $C_6H_{12}O_6$	298	23,75	4	130
5.6.20	Мочевина $(NH_2)_2CO$	298	23,75	4	130

### Задачи 5.7.1–5.7.20

При давлении  $1,013 \cdot 10^5$  Па определить температуру кипения раствора нелетучего вещества (2-й компонент) с мольной долей  $N_2^*$  в веществе  $A$  (растворитель или 1-й компонент раствора). Температура кипения чистого вещества  $A$  равна  $T_1^o$ , а его мольная энтальпия испарения равна  $\Delta h_1^{o, \text{исп}}$  (табл. 5.9).

Таблица 5.9

Данные для задач 5.7.1–5.7.20

№ задачи	Вещество $A$	$T_1^o$ , К	$\Delta h_1^{o, \text{исп}}$ , кДж/моль	$N_2^*$
5.7.1	$C_8H_{10}$ <i>n</i> -ксилол	411,5	36,01	0,01
5.7.2	$CH_4O$ метанол	337,77	35,29	0,01
5.7.3	$C_3H_6O$ ацетон	329,28	29,107	0,01
5.7.4	$C_8H_{10}$ <i>o</i> -ксилол	417,56	36,84	0,01
5.7.5	$C_8H_{10}$ <i>m</i> -ксилол	412,23	36,38	0,01
5.7.6	$C_2H_6O$ этанол	351,47	39,3	0,01
5.7.7	$C_3H_8O$ пропанол	370,35	41,248	0,01
5.7.8	$C_4H_{10}O$ бутанол	390,83	43,17	0,01
5.7.9	$C_5H_{12}$ пентан	309,22	25,797	0,01
5.7.10	$C_6H_{14}$ гексан	341,89	24,872	0,01
5.7.11	$C_8H_{10}$ <i>n</i> -ксилол	411,5	36,01	0,02
5.7.12	$CH_4O$ метанол	337,77	35,29	0,02
5.7.13	$C_3H_6O$ ацетон	329,28	29,107	0,02
5.7.14	$C_8H_{10}$ <i>o</i> -ксилол	417,56	36,84	0,02
5.7.15	$C_8H_{10}$ <i>m</i> -ксилол	412,23	36,38	0,02
5.7.16	$C_2H_6O$ этанол	351,47	39,3	0,02
5.7.17	$C_3H_8O$ пропанол	370,35	41,248	0,02
5.7.18	$C_4H_{10}O$ бутанол	390,83	43,17	0,02
5.7.19	$C_5H_{12}$ пентан	309,22	25,797	0,02
5.7.20	$C_6H_{14}$ гексан	341,89	24,872	0,02

### Задачи 5.8.1–5.8.20

На основании экспериментальных данных (табл. 5.10) о парциальных давлениях паров над системой ( $p_1, p_2$ ) постройте график зависимости парциальных и общего давления ( $p$ ) над системой от мольной доли 2-го компонента  $N_2^*$ . Определите, имеются ли отклонения от закона Рауля (положительные или отрицательные, существенные или незначительные) и вычислите коэффициенты активности каждого компонента раствора при следующих составах  $N_2^* = 0,3; 0,5; 0,7$ .

Таблица 5.10

Данные для задач 5.8.1–5.8.20

№ задачи	Данные для построения графических зависимостей						
5.8.1	Система «вода (1-й компонент) — метанол (2-й компонент)»						
	$N_2^*$	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1
	$p_1 \cdot 10^{-4}$ , Па	0,316	0,273	0,207	0,147	0,087	0,000
	$p_2 \cdot 10^{-4}$ , Па	0,000	0,453	0,813	1,120	1,400	1,687
5.8.2	Система «вода (1-й компонент) — ацетон (2-й компонент)»						
	$N_2^*$	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1
	$p_1 \cdot 10^{-4}$ , Па	0,316	0,267	0,253	0,220	0,149	0,000
	$p_2 \cdot 10^{-4}$ , Па	0,000	1,879	2,253	2,479	2,706	3,056
5.8.3	Система «хлороформ (1-й компонент) — ацетон (2-й компонент)»						
	$N_2^*$	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1
	$p_1 \cdot 10^{-4}$ , Па	0	0,56	1,36	2,44	3,6	4,586
	$p_2 \cdot 10^{-4}$ , Па	3,906	3	1,973	1,093	0,453	0
5.8.4	Система «вода (1-й компонент) — 1,4-диоксан (2-й компонент)»						
	$N_2^*$	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1
	$p_1 \cdot 10^{-4}$ , Па	0,316	0,287	0,260	0,231	0,189	0,000
	$p_2 \cdot 10^{-4}$ , Па	0,000	0,287	0,369	0,407	0,441	0,492

Продолжение табл. 5.10

5.8.5	Система «этанол (1-й компонент) — бензол (2-й компонент)»						
	$N_2^{\text{ж}}$	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1
	$p_1 \cdot 10^{-4}$ , Па	0,596	0,500	0,447	0,407	0,343	0,000
	$p_2 \cdot 10^{-4}$ , Па	0,000	0,600	0,806	0,897	0,949	0,990
5.8.6	Система «ацетон (1-й компонент) — диэтиловый эфир (2-й компонент)»						
	$N_2^{\text{ж}}$	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1
	$p_1 \cdot 10^{-4}$ , Па	3,769	3,132	2,533	1,933	1,200	0,000
	$p_2 \cdot 10^{-4}$ , Па	0,000	2,666	4,399	5,838	7,131	8,611
5.8.7	Система «хлороформ (1-й компонент) — диэтиловый эфир (2-й компонент)»						
	$N_2^{\text{ж}}$	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1
	$p_1 \cdot 10^{-4}$ , Па	1,933	1,48	0,92	0,46	0,165	0
	$p_2 \cdot 10^{-4}$ , Па	0	0,46	1,287	2,666	4,093	5,333
5.8.8	Система «диэтиловый эфир (1-й компонент) — хлороформ (2-й компонент)»						
	$N_2^{\text{ж}}$	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1
	$p_1 \cdot 10^{-4}$ , Па	0	0,165	0,46	0,92	1,48	1,933
	$p_2 \cdot 10^{-4}$ , Па	5,333	4,093	2,666	1,287	0,46	0
5.8.9	Система «ацетон (1-й компонент) — сероуглерод (2-й компонент)»						
	$N_2^{\text{ж}}$	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1
	$p_1 \cdot 10^{-4}$ , Па	4,586	3,866	3,4	3,066	2,533	0
	$p_2 \cdot 10^{-4}$ , Па	0	3,733	5,04	5,666	6,133	6,826
5.8.10	Система «ацетон (1-й компонент) — хлороформ (2-й компонент)»						
	$N_2^{\text{ж}}$	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1
	$p_1 \cdot 10^{-4}$ , Па	4,586	3,6	2,44	1,36	0,56	0
	$p_2 \cdot 10^{-4}$ , Па	0	0,453	1,093	1,973	3	3,906

Продолжение табл. 5.10

5.8.11	Система «ацетон (1-й компонент) — сероуглерод (2-й компонент)»						
	$N_2^*$	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1
	$p_1 \cdot 10^{-4}$ , Па	4,586	3,866	3,4	3,066	2,533	0
	$p_2 \cdot 10^{-4}$ , Па	0	3,733	5,04	5,666	6,133	6,826
5.8.12	Система «ацетон (1-й компонент) — хлороформ (2-й компонент)»						
	$N_2^*$	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1
	$p_1 \cdot 10^{-4}$ , Па	4,586	3,6	2,44	1,36	0,56	0
	$p_2 \cdot 10^{-4}$ , Па	0	0,453	1,093	1,973	3	3,906
5.8.13	Система «хлороформ (1-й компонент) — ацетон (2-й компонент)»						
	$N_2^*$	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1
	$p_1 \cdot 10^{-4}$ , Па	0	0,56	1,36	2,44	3,6	4,586
	$p_2 \cdot 10^{-4}$ , Па	3,906	3	1,973	1,093	0,453	0
5.8.14	Система «диэтиловый эфир (1-й компонент) — ацетон (2-й компонент)»						
	$N_2^*$	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1
	$p_1 \cdot 10^{-4}$ , Па	8,611	7,131	5,838	4,399	2,666	0,000
	$p_2 \cdot 10^{-4}$ , Па	0,000	1,200	1,933	2,533	3,132	3,769
5.8.15	Система «бензол (1-й компонент) — этанол (2-й компонент)»						
	$N_2^*$	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1
	$p_1 \cdot 10^{-4}$ , Па	0,990	0,949	0,897	0,806	0,600	0,000
	$p_2 \cdot 10^{-4}$ , Па	0,000	0,343	0,407	0,447	0,500	0,596
5.8.16	Система «вода (1-й компонент) — метанол (2-й компонент)»						
	$N_2^*$	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1
	$p_1 \cdot 10^{-4}$ , Па	0,316	0,273	0,207	0,147	0,087	0,000
	$p_2 \cdot 10^{-4}$ , Па	0,000	0,453	0,813	1,120	1,400	1,687

Окончание табл. 5.10

5.8.17	Система «вода (1-й компонент) — ацетон (2-й компонент)»						
	$N_2^{\text{ж}}$	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1
	$p_1 \cdot 10^{-4}$ , Па	0,316	0,267	0,253	0,220	0,149	0,000
	$p_2 \cdot 10^{-4}$ , Па	0,000	1,879	2,253	2,479	2,706	3,056
5.8.18	Система «хлороформ (1-й компонент) — ацетон (2-й компонент)»						
	$N_2^{\text{ж}}$	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1
	$p_1 \cdot 10^{-4}$ , Па	0	0,56	1,36	2,44	3,6	4,586
	$p_2 \cdot 10^{-4}$ , Па	3,906	3	1,973	1,093	0,453	0
5.8.19	Система «вода (1-й компонент) — 1,4-диоксан (2-й компонент)»						
	$N_2^{\text{ж}}$	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1
	$p_1 \cdot 10^{-4}$ , Па	0,316	0,287	0,260	0,231	0,189	0,000
	$p_2 \cdot 10^{-4}$ , Па	0,000	0,287	0,369	0,407	0,441	0,492
5.8.20	Система «этанол (1-й компонент) — бензол (2-й компонент)»						
	$N_2^{\text{ж}}$	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1
	$p_1 \cdot 10^{-4}$ , Па	0,596	0,500	0,447	0,407	0,343	0,000
	$p_2 \cdot 10^{-4}$ , Па	0,000	0,600	0,806	0,897	0,949	0,990

### Задачи 5.9.1–5.9.20

При некоторой температуре и давлении (они не используются при решении и тут не указаны) находятся в равновесии жидкая и паровая фазы двухкомпонентной системы, содержащей диэтиловый эфир (1-й компонент) и четыреххлористый углерод (2-й компонент). Масса системы равна  $m$ , кг. Массовые доли  $\text{CCl}_4$  в системе  $\varphi_2$ , паровой  $\varphi_2^{\text{п}}$  и жидкой  $\varphi_2^{\text{ж}}$  фазах приведены в табл. 5.11. Определите, чему равны массы жидкой и паровой фаз.

Таблица 5.11

Данные для задач 5.9.1–5.9.20

№ задачи	$m$ , кг	$\varphi_2$	$\varphi_2^{\text{п}}$	$\varphi_2^{\text{ж}}$
5.9.1	2	0,06	0,04	0,12
5.9.2	3	0,12	0,08	0,20
5.9.3	4	0,16	0,08	0,20
5.9.4	2	0,16	0,12	0,32
5.9.5	3	0,20	0,12	0,32
5.9.6	4	0,24	0,12	0,32
5.9.7	5	0,26	0,12	0,32
5.9.8	2	0,24	0,19	0,46
5.9.9	3	0,28	0,19	0,46
5.9.10	4	0,34	0,19	0,46
5.9.11	2	0,40	0,19	0,46
5.9.12	3	0,36	0,29	0,60
5.9.13	4	0,42	0,29	0,60
5.9.14	5	0,46	0,29	0,60
5.9.15	2	0,52	0,29	0,60
5.9.16	3	0,48	0,42	0,76
5.9.17	4	0,52	0,42	0,76
5.9.18	5	0,56	0,42	0,76
5.9.19	2	0,62	0,42	0,76
5.9.20	3	0,68	0,42	0,76



### Задачи 5.10.1–5.10.20

Известны данные о составах равновесных фаз системы «бензол (1-й компонент) — пропанол (2-й компонент)»: мольные доли 2-го компонента в системе  $N_2$ , в жидкой  $N_2^*$  и паровой  $N_2^u$  фазах при некоторых не используемых при решении и поэтому тут не приведенных температурах и давлении 1 атм. Первоначальная масса системы  $m$  (табл. 5.12). Определите массы равновесных фаз и массы каждого компонента в каждой фазе.

Таблица 5.12

Данные для задач 5.10.1–5.10.20

№ задачи	$m$ , кг	$N_2^*$	$N_2$	$N_2^u$
5.10.1	2	0,030	0,10	0,150
5.10.2	3	0,020	0,08	0,110
5.10.3	4	0,036	0,10	0,190
5.10.4	2	0,040	0,10	0,224
5.10.5	3	0,040	0,14	0,224
5.10.6	4	0,040	0,18	0,224
5.10.7	5	0,060	0,10	0,270
5.10.8	2	0,060	0,14	0,270
5.10.9	3	0,060	0,16	0,270
5.10.10	4	0,060	0,18	0,270
5.10.11	2	0,200	0,30	0,350
5.10.12	3	0,700	0,60	0,530
5.10.13	4	0,700	0,64	0,530
5.10.14	5	0,700	0,58	0,530
5.10.15	2	0,780	0,62	0,580
5.10.16	3	0,780	0,66	0,580
5.10.17	4	0,780	0,72	0,580
5.10.18	5	0,820	0,66	0,620
5.10.19	2	0,820	0,70	0,620
5.10.20	3	0,820	0,74	0,620

### Задачи 5.11.1–5.11 20

На основании приведенных данных о составах жидкой  $N_2^*$  и паровой  $N_2^п$  фаз при различных температурах  $T$  (табл. 5.13) постройте диаграмму фазового состояния системы (табл. 5.14). Обозначьте все поля и характерные точки на диаграмме; ответьте, есть ли отклонения от закона Рауля в поведении жидкой фазы. Расскажите, что происходит в системе первоначального состава  $N_2$  при изменении температуры от  $T_1$  до  $T_2$ .

Таблица 5.13

Данные для построения диаграмм кипения

Система	Состав паровой и жидкой фаз при разных температурах								
Бензол (1-й компонент) — пропанол (2-й компонент)	$T, K$	353	349	346	345	344,5	346	349	355
	$N_2^*$	0	0,03	0,06	0,20	0,41	0,70	0,85	1,0
	$N_2^п$	0	0,15	0,27	0,35	0,41	0,53	0,67	1,0
Бензол (1-й компонент) — метанол (2-й компонент)	$T, K$	404	398	392	390	389	388	389	391
	$N_2^*$	0	0,08	0,20	0,34	0,45	0,67	0,85	1,0
	$N_2^п$	0	0,23	0,41	0,50	0,57	0,57	0,77	1,0
Ацетон (1-й компонент) — трихлорметан (2-й компонент)	$T, K$	327	330	333	336	337	337,4	336	334
	$N_2^*$	0	0,10	0,22	0,43	0,53	0,67	0,83	1,0
	$N_2^п$	0	0,05	0,11	0,28	0,44	0,67	0,91	1,0
Диэтиловый эфир (1-й компонент) — тетрахлорметан (2-й компонент)	$T, K$	307	310	320	330	340	345	348	349
	$N_2^*$	0	0,02	0,11	0,29	0,6	0,8	0,94	1,0
	$N_2^п$	0	0,001	0,04	0,1	0,26	0,5	0,8	1,0

Таблица 5.14

## Данные для задач 5.11.1–5.11.20

№ задачи	1-й компонент	2-й компонент	$N_2$	$T_1$ , К	$T_2$ , К
5.11.1	Бензол	Пропанол	0,1	353	344
5.11.2	Бензол	Метанол	0,8	387	392
5.11.3	Ацетон	Трихлорметан	0,1	328	338
5.11.4	Диэтиловый эфир	Тетрахлорметан	0,2	340	310
5.11.5	Бензол	Пропанол	0,2	344	354
5.11.6	Бензол	Метанол	0,4	400	388
5.11.7	Ацетон	Трихлорметан	0,3	338	330
5.11.8	Диэтиловый эфир	Тетрахлорметан	0,3	350	320
5.11.9	Бензол	Пропанол	0,3	343	348
5.11.10	Бензол	Метанол	0,3	388	400
5.11.11	Ацетон	Трихлорметан	0,2	328	337
5.11.12	Диэтиловый эфир	Тетрахлорметан	0,4	320	350
5.11.13	Бензол	Пропанол	0,6	343	350
5.11.14	Бензол	Метанол	0,2	403	390
5.11.15	Ацетон	Трихлорметан	0,4	338	330
5.11.16	Диэтиловый эфир	Тетрахлорметан	0,5	350	320
5.11.17	Бензол	Пропанол	0,7	352	344
5.11.18	Бензол	Метанол	0,1	392	404
5.11.19	Ацетон	Трихлорметан	0,8	330	338
5.11.20	Диэтиловый эфир	Тетрахлорметан	0,6	310	350

## Задачи 5.12.1–5.12.20

Постройте изобарную диаграмму двухкомпонентной системы (табл. 5.15), если известно, что в твердом состоянии вещества  $A$  и  $B$  нерастворимы друг в друге, а в жидком состоянии они образуют идеальный раствор. Известны также температуры кристаллизации  $T_A^\circ$  и  $T_B^\circ$  и молярные энтальпии плавления  $\Delta h_A^{\text{о,пл}}$  и  $\Delta h_B^{\text{о,пл}}$  чистых веществ  $A$  и  $B$ .

Таблица 5.15

## Данные для задач 5.12.1–5.12.20

№ задачи	1-й компонент			2-й компонент		
	Вещество $A$	$T_A^\circ$ , К	$\Delta h_A^{\text{о,пл}}$ , кДж/моль	Вещество $B$	$T_B^\circ$ , К	$\Delta h_B^{\text{о,пл}}$ , кДж/моль
5.12.1	$\text{C}_6\text{H}_6$	278,7	9,83	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	228,2	9,56
5.12.2	Al	932	6,40	Si	1693	31,20
5.12.3	AgCl	728	13,20	KCl	1055	25,50
5.12.4	NaI	939	22,0	NaF	1260	32,60
5.12.5	Cd	594	6,23	Bi	544	11,05
5.12.6	Sb	903	20,10	Pb	600	4,77
5.12.7	AgBr	697	12,60	KBr	1003	29,0
5.12.8	Ag	1233	11,30	Pb	600	4,77
5.12.9	KCl	1055	25,50	LiCl	887	13,40
5.12.10	Zn	691	7,24	Sn	505	7,20
5.12.11	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	228,2	9,56	$\text{C}_6\text{H}_6$	278,7	9,83
5.12.12	Si	1693	31,20	Al	932	6,40
5.12.13	KCl	1055	25,50	AgCl	728	13,20
5.12.14	NaF	1260	32,60	NaI	939	22,0
5.12.15	Bi	544	11,05	Cd	594	6,23
5.12.16	Pb	600	4,77	Sb	903	20,10
5.12.17	KBr	1003	29,0	AgBr	697	12,60
5.12.18	Pb	600	4,77	Ag	1233	11,30
5.12.19	LiCl	887	13,40	KCl	1055	25,50
5.12.20	Sn	505	7,20	Zn	691	7,24

## Задачи 5.13.1–5.13.20

Постройте диаграмму плавкости системы, природу которой определите по табл. 5.16, по данным о температурах начала кристаллизации ( $T_{\text{нач}}^{\text{кр}}$ ) и окончания кристаллизации ( $T_{\text{кон}}^{\text{кр}}$ ) разных составов данной системы (табл. 5.17).

Подпишите все поля и характерные точки на диаграмме и проанализируйте процесс охлаждения системы первоначального состава  $\varphi_2$ ,  $\varphi'_2$  и  $\varphi''_2$ . Изобразите кривые охлаждения системы этих

трех составов от температуры  $T_1$  до температуры  $T_2$  и поясните, что на каждом участке происходит, сколько фаз находится в равновесии и какие это фазы, чему равно число степеней свободы.

Определите, какие по природе фазы находятся в равновесии, в системе первоначального состава  $\varphi'_2$ , находящейся при температуре  $T_3$ . Определите их состав и массу, если масса всей системы 2 кг.

Таблица 5.16

Данные для задач 5.13.1–5.13.20

№ задачи	Система	$\varphi_2$	$\varphi'_2$	$\varphi''_2$	$T_1$ , К	$T_2$ , К	$T_3$ , К
5.13.1	Cd — Bi	0	0,2	0,61	700	300	500
5.13.2	NaI — NaF	0,2	0,5	1,0	1300	800	1000
5.13.3	Sb — Pb	0	0,3	0,85	950	400	700
5.13.4	Al — Si	0,1	0,6	1,0	1300	700	1200
5.13.5	AgCl — KCl	1	0,6	0,27	900	500	700
5.13.6	Bi — Cd	0	0,1	0,39	700	300	450
5.13.7	NaF — NaI	1	0,3	0,8	1300	800	1000
5.13.8	Pb — Sb	0	0,15	0,6	1000	450	700
5.13.9	Si — Al	0	0,4	0,9	1300	700	1200
5.13.10	KCl — AgCl	0	0,9	0,73	800	500	650
5.13.11	Cd — Bi	0,61	0,9	1,0	700	300	450
5.13.12	NaI — NaF	0	0,6	0,2	1300	800	1000
5.13.13	Sb — Pb	1,0	0,5	0,85	950	400	700
5.13.14	Al — Si	0	0,4	0,1	1300	700	1200
5.13.15	AgCl — KCl	0	0,5	0,27	900	500	700
5.13.16	Bi — Cd	0,39	0,8	1,0	700	300	500
5.13.17	NaF — NaI	0	0,2	0,8	1300	800	1100
5.13.18	Pb — Sb	0,15	0,7	1,0	1000	450	700
5.13.19	Si — Al	1	0,5	0,9	1300	700	1200
5.13.20	KCl — AgCl	0,73	0,3	1,0	1000	500	800

Таблица 5.17

## Данные для построения диаграмм плавкости

Система	Температуры начала и окончания кристаллизации в расплавах разного состава							
Cd — Bi	$\varphi_2$	0	0,1	0,3	0,5	0,61	0,8	1,0
	$T_{\text{нач}}^{\text{кр}}$ , К	594	573	523	463	421	473	544
	$T_{\text{кон}}^{\text{кр}}$ , К	594	421	421	421	421	421	544
NaI — NaF	$\varphi_2$	0	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
	$T_{\text{нач}}^{\text{кр}}$ , К	939	913	899	1033	1126	1205	1260
	$T_{\text{кон}}^{\text{кр}}$ , К	939	899	899	899	899	899	1260
Sb — Pb	$\varphi_2$	0	0,3	0,5	0,7	0,85	0,9	1,0
	$T_{\text{нач}}^{\text{кр}}$ , К	903	833	750	630	519	573	600
	$T_{\text{кон}}^{\text{кр}}$ , К	903	519	519	519	519	519	600
Al — Si	$\varphi_2$	0	0,1	0,3	0,4	0,6	0,8	1,0
	$T_{\text{нач}}^{\text{кр}}$ , К	932	845	1080	1219	1373	1593	1693
	$T_{\text{кон}}^{\text{кр}}$ , К	932	845	845	845	845	845	1693
AgCl — KCl	$\varphi_2$	0	0,2	0,27	0,5	0,7	0,9	1,0
	$T_{\text{нач}}^{\text{кр}}$ , К	728	631	584	760	900	1000	1055
	$T_{\text{кон}}^{\text{кр}}$ , К	728	584	584	584	584	584	1055
NaF — NaI	$\varphi_2$	0	0,2	0,4	0,6	0,8	0,9	1,0
	$T_{\text{нач}}^{\text{кр}}$ , К	1260	1205	1126	1033	899	913	939
	$T_{\text{кон}}^{\text{кр}}$ , К	1260	899	899	899	899	899	939

Система	Температуры начала и окончания кристаллизации в расплавах разного состава							
Pb — Sb	$\varphi_2$	0	0,1	0,15	0,3	0,5	0,8	1,0
	$T_{\text{нач}}^{\text{кр}}$ K	600	573	519	630	750	833	903
	$T_{\text{кон}}^{\text{кр}}$ K	600	519	519	519	519	519	903
Si — Al	$\varphi_2$	0	0,2	0,4	0,6	0,8	0,9	1,0
	$T_{\text{нач}}^{\text{кр}}$ K	1693	1593	1373	1219	970	845	932
	$T_{\text{кон}}^{\text{кр}}$ K	1693	845	845	845	845	845	932
KCl — AgCl	$\varphi_2$	0	0,2	0,3	0,5	0,73	0,86	1,0
	$T_{\text{нач}}^{\text{кр}}$ K	1055	958	900	760	584	660	728
	$T_{\text{кон}}^{\text{кр}}$ K	1055	584	584	584	584	584	728
Bi — Cd	$\varphi_2$	0	0,1	0,39	0,5	0,7	0,9	1,0
	$T_{\text{нач}}^{\text{кр}}$ K	544	513	421	463	523	573	594
	$T_{\text{кон}}^{\text{кр}}$ K	544	421	421	421	421	421	594

### Задачи 5.14.1–5.14.20

На рис. 5.22–5.29 приведено схематичное изображение диаграмм плавкости нескольких систем при атмосферном давлении. Перерисуйте нужную вам диаграмму (табл. 5.18), подпишите все поля и характерные точки на вашем рисунке и проанализируйте процесс охлаждения системы первоначального состава  $N_2$ . Изобразите кривые охлаждения систем составов  $N_2, N'_2, N''_2, N'''_2$  от температуры, соответствующей жидкому состоянию данного состава, до температуры, характерной для твердого состояния данного состава. Поясните, что на каждом участке кривой охлаждения происходит, сколько фаз находится в равновесии, какие это фазы и чему равно число степеней свободы. Укажите тип и определите состав химического соединения.

Таблица 5.18

## Данные для задач 5.14.1–5.14.20

№ задачи	Система	$N_2$	$N'_2$	$N''_2$	$N'''_2$
5.14.1	Mg — Pb	0,1	0,2	0,32	1,0
5.14.2	Mg — Zn	0,46	0,6	0,77	1,0
5.14.3	CuCl — KCl	0,34	0,66	0,8	1,0
5.14.4	Mg — Al	0,56	0,7	0,9	1,0
5.14.5	KCl — CaCl <sub>2</sub>	0	0,2	0,3	0,4
5.14.6	KBr — CuBr	0	0,32	0,5	0,7
5.14.7	AgCl — TlCl	0,4	0,6	0,8	1,0
5.14.8	BaF <sub>2</sub> — BaCl <sub>2</sub>	0,5	0,7	0,8	1,0
5.14.9	Mg — Pb	0,32	0,5	0,73	1,0
5.14.10	Mg — Zn	0,0	0,46	0,6	0,77
5.14.11	CuCl — KCl	0,2	0,34	0,66	1,0
5.14.12	Mg — Al	0,35	0,56	0,8	1,0
5.14.13	KCl — CaCl <sub>2</sub>	0,4	0,63	0,8	1,0
5.14.14	KBr — CuBr	0,32	0,5	0,7	1,0
5.14.15	AgCl — TlCl	0	0,4	0,5	0,6
5.14.16	BaF <sub>2</sub> — BaCl <sub>2</sub>	0	0,32	0,5	0,7
5.14.17	Mg — Pb	0,5	0	0,32	0,73
5.14.18	Mg — Zn	0,1	0,2	0,46	1,0
5.14.19	CuCl — KCl	0	0,34	0,5	0,66
5.14.20	Mg — Al	0	0,2	0,35	0,56



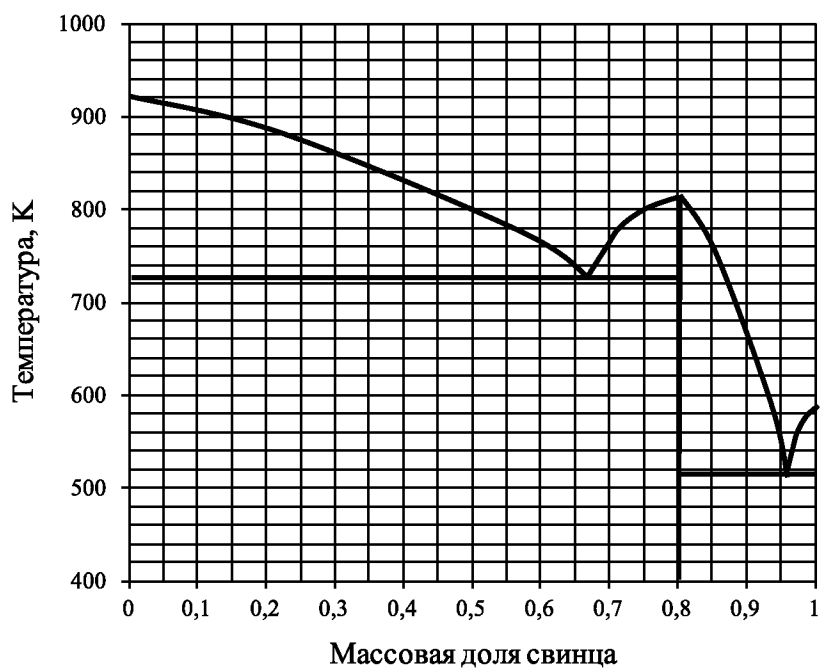


Рис. 5.22. Диаграмма плавкости Mg — Pb

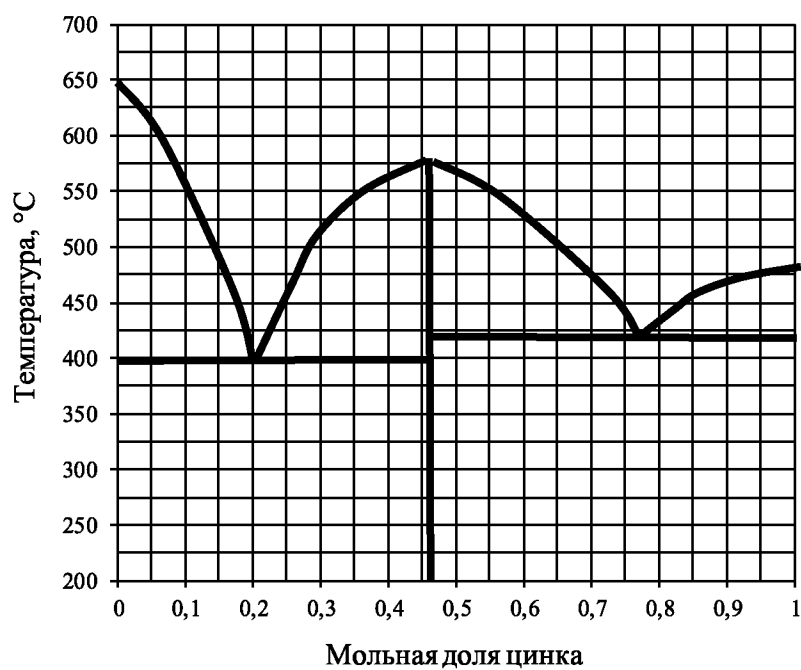


Рис. 5.23. Диаграмма плавкости Mg — Zn

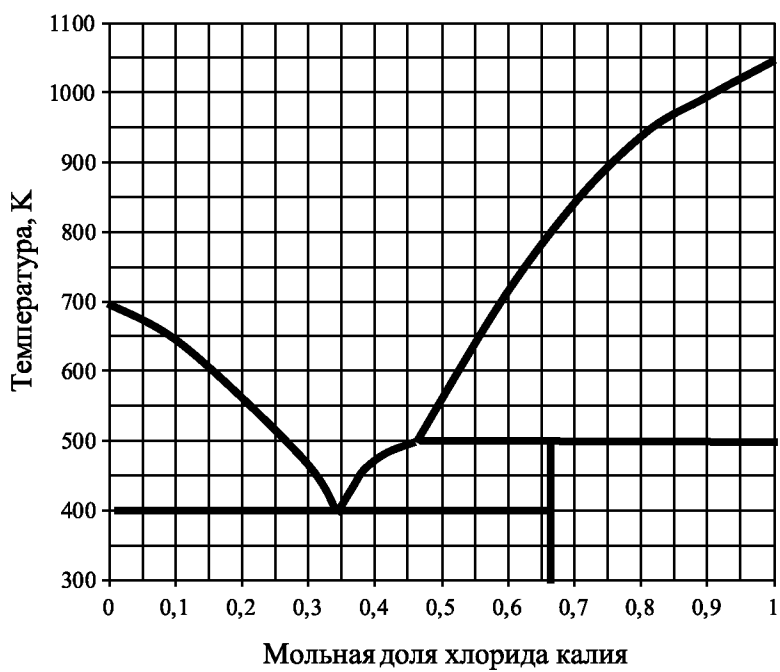


Рис. 5.24. Диаграмма плавкости  $\text{CuCl} - \text{KCl}$

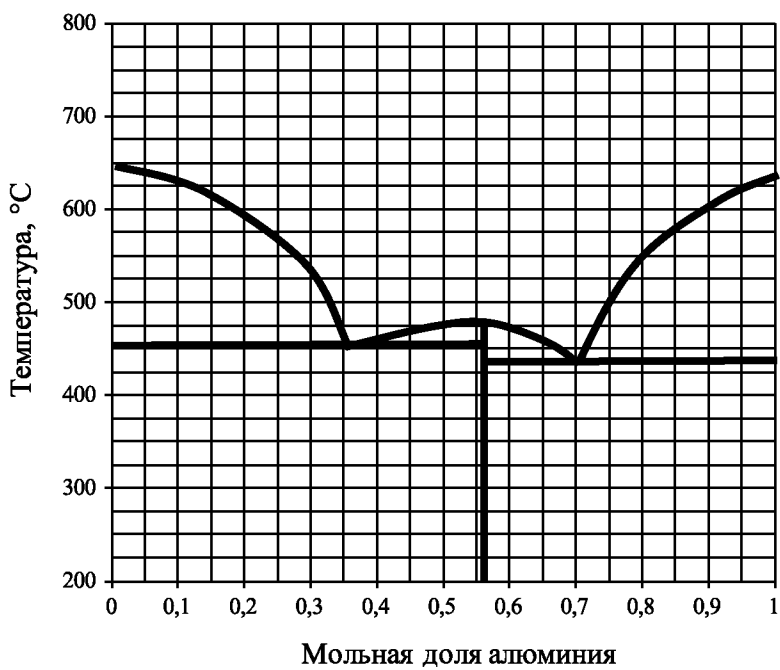


Рис. 5.25. Диаграмма плавкости  $\text{Mg} - \text{Al}$

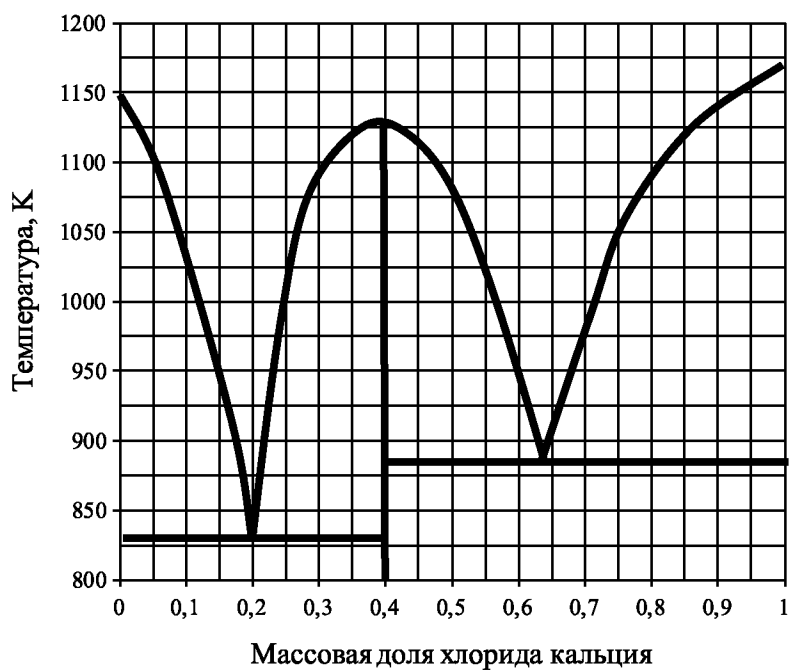


Рис. 5.26. Диаграмма плавкости KCl — CaCl<sub>2</sub>

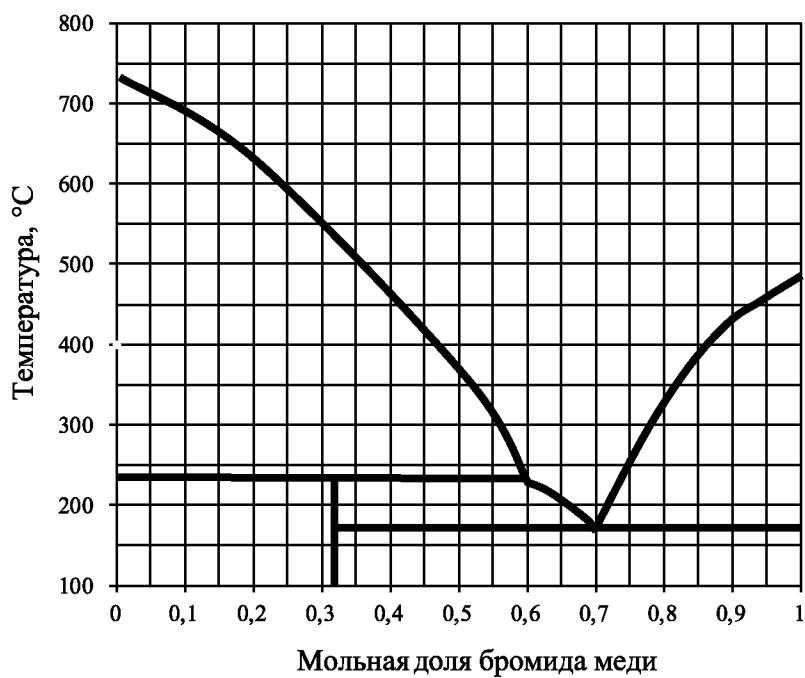


Рис. 5.27. Диаграмма плавкости KBr — CuBr

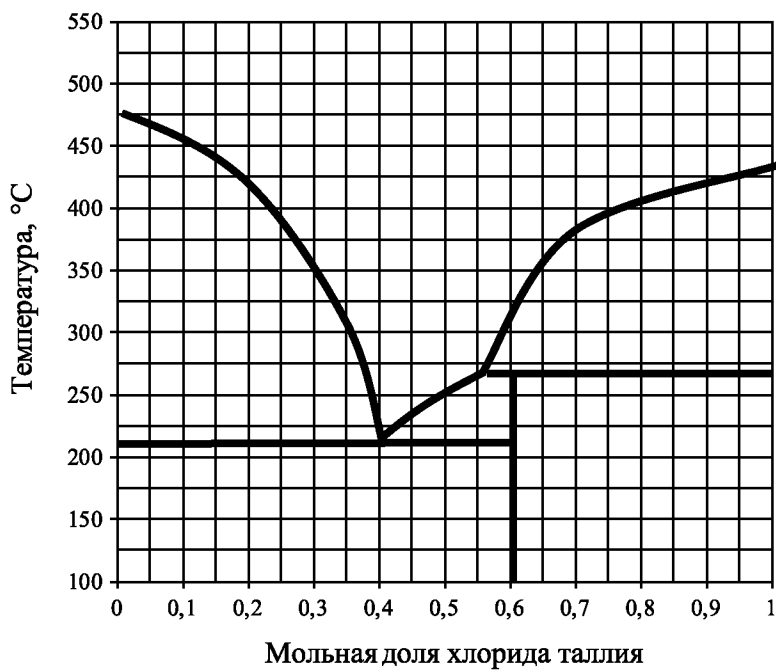


Рис. 5.28. Диаграмма плавкости  $\text{AgCl}-\text{TlCl}$

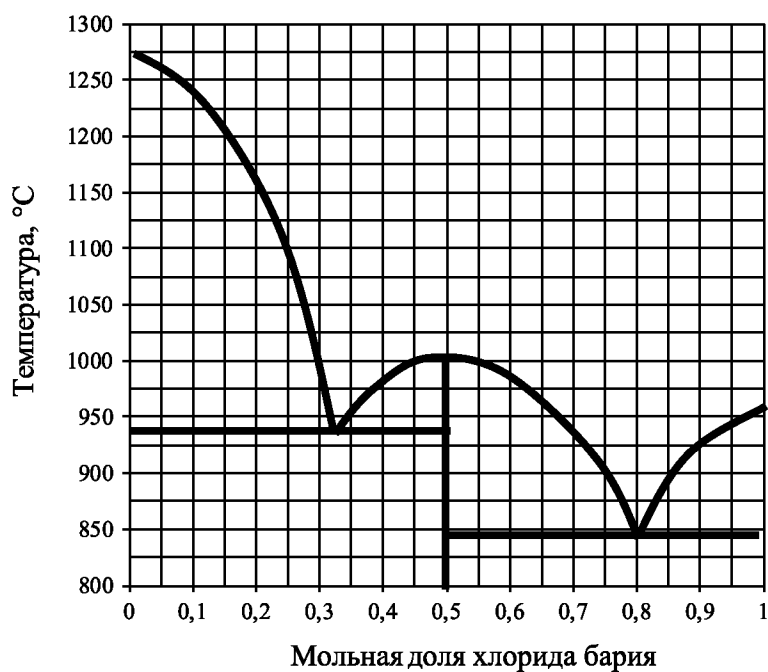


Рис. 5.29. Диаграмма плавкости  $\text{BaF}_2-\text{BaCl}_2$

### Задачи 5.15.1–5.15.20

Перерисуйте нужную вам диаграмму плавкости (табл. 5.18, рис. 5.30–5.41), укажите все области и характерные точки на этой диаграмме. Проанализируйте процесс охлаждения системы первоначального состава  $\varphi_2$ . Изобразите кривые охлаждения системы составов  $\varphi_2$ ,  $\varphi'_2$ ,  $\varphi''_2$  и  $\varphi'''_2$  от температуры, при которой системы в жидком состоянии до температуры, при которой в системе твердое состояние. Поясните, что на каждом участке кривой охлаждения происходит, сколько фаз находится в равновесии, какие это фазы, чему равно число степеней свободы.

Таблица 5.18

Данные для задач 5.15.1–5.15.20

№ задачи	Система	$\varphi_2$	$\varphi'_2$	$\varphi''_2$	$\varphi'''_2$
5.15.1	Fe — Sb	0,1	0,3	0,48	0,95
5.15.2	Fe — Zr	0,05	0,2	0,52	0,96
5.15.3	MgSO <sub>4</sub> — Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,1	0,5	0,74	0,8
5.15.4	Bi — Pb	0,04	0,42	0,7	0,94
5.15.5	Hg — Cd	0,3	0,4	0,64	0,8
5.15.6	Ag — Si	0,02	0,2	0,8	0,96
5.15.7	nC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> I <sub>2</sub> — nC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ClI	0,04	0,3	0,82	0,92
5.15.8	CaSiO <sub>3</sub> — MnSiO <sub>3</sub>	0,3	0,5	0,86	1,0
5.15.9	Hg — Cd	0,2	0,5	0,62	0,92
5.15.10	Cu — Ni	0,2	0,4	0,8	1,0
5.15.11	Bi — Pb	0,04	0,2	0,42	0,8
5.15.12	Co — Cr	0,2	0,47	0,7	1,0
5.15.13	LiCl — AgCl	0,1	0,4	0,7	0,8
5.15.14	Hg — Cd	0,3	0,4	0,64	0,8
5.15.15	nC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> I <sub>2</sub> — nC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ClI	0,06	0,2	0,82	0,9
5.15.16	CaSiO <sub>3</sub> — MnSiO <sub>3</sub>	0,2	0,4	0,86	0,9
5.15.17	MgSO <sub>4</sub> — Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,2	0,4	0,74	0,9
5.15.18	LiCl — AgCl	0,1	0,3	0,6	0,9
5.15.19	Hg — Cd	0,3	0,4	0,64	0,8
5.15.20	Fe — Zr	0,05	0,16	0,52	0,96

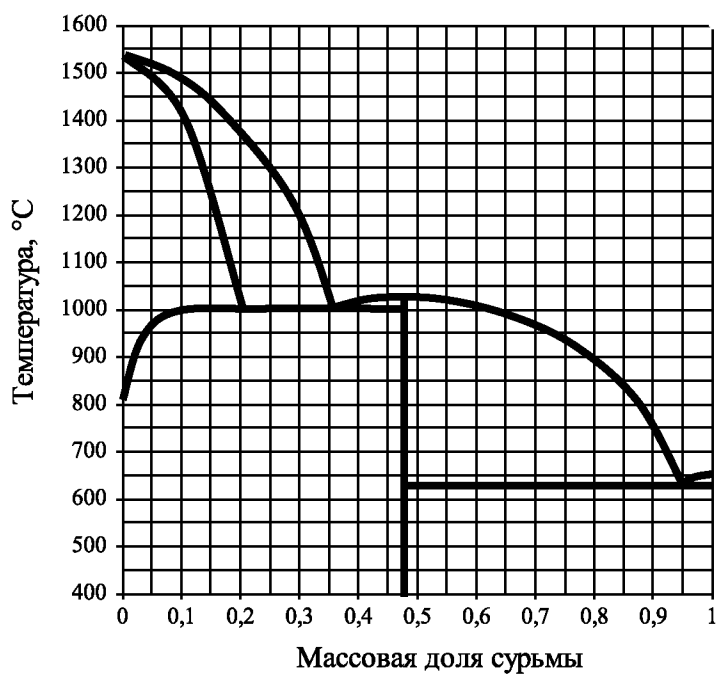


Рис. 5.30. Диаграмма плавкости Fe — Sb

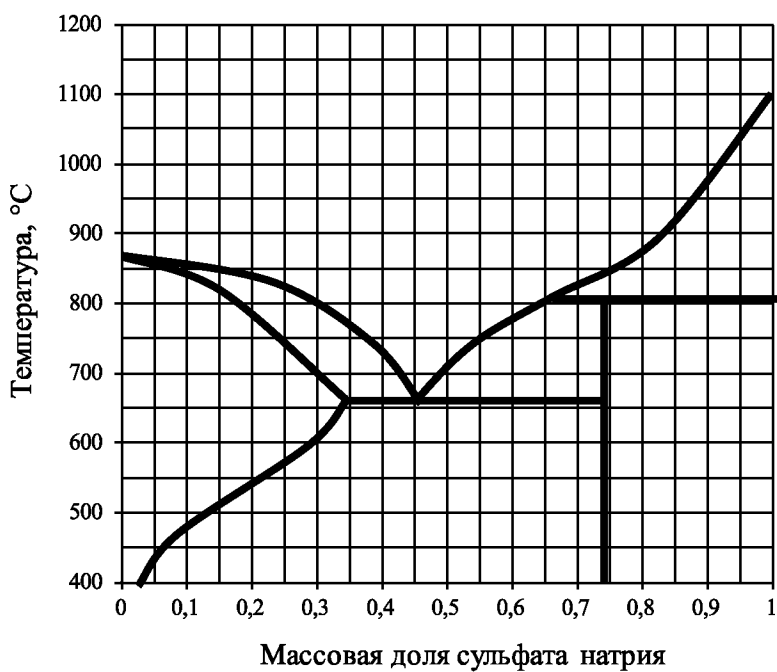


Рис. 5.31 Диаграмма плавкости  $\text{MgSO}_4$  —  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

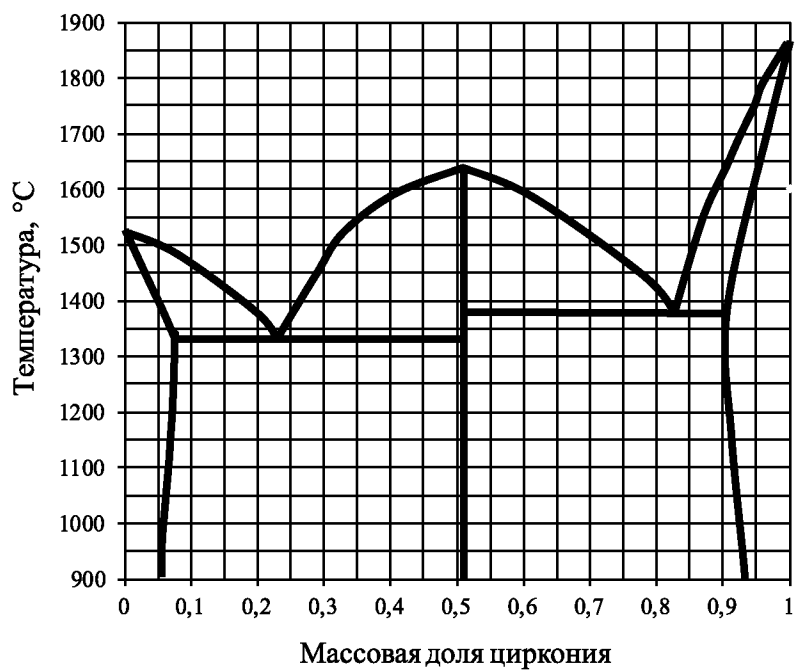


Рис. 5.32. Диаграмма плавкости Fe — Zr

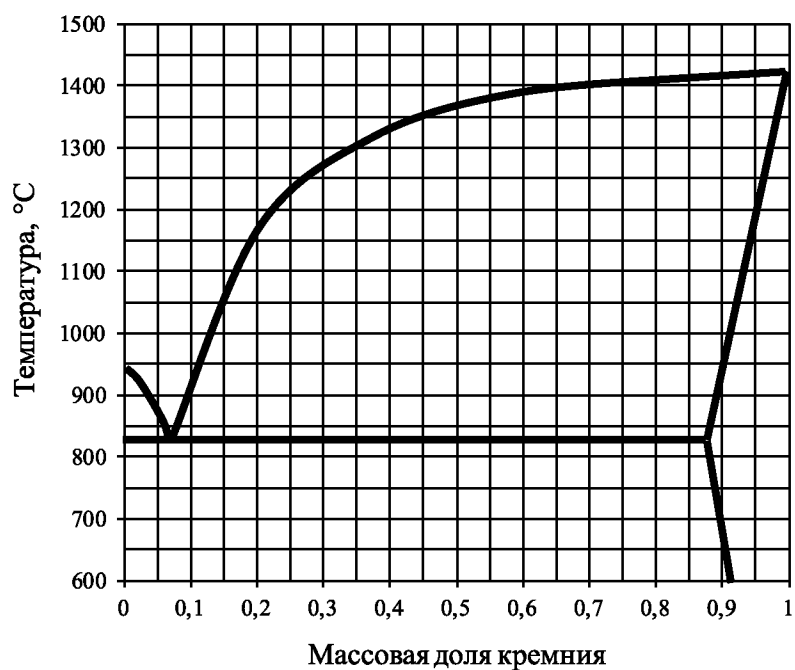


Рис. 5.33. Диаграмма плавкости Ag — Si

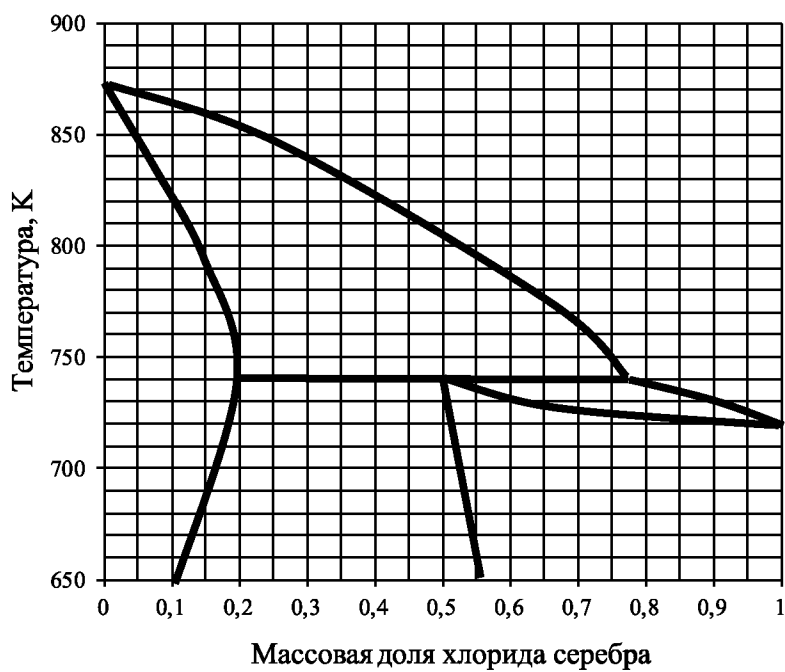


Рис. 5.34. Диаграмма плавкости  $\text{LiCl} - \text{AgCl}$

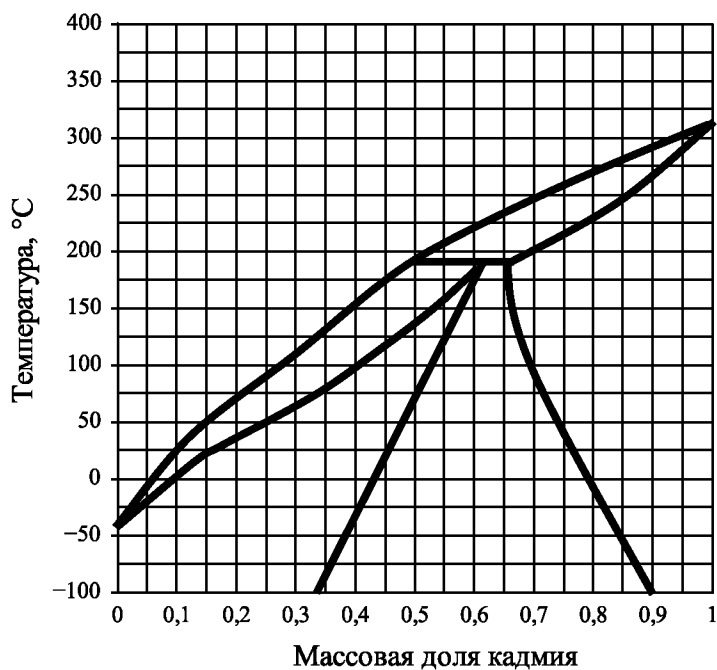


Рис. 5.35. Диаграмма плавкости  $\text{Hg} - \text{Cd}$



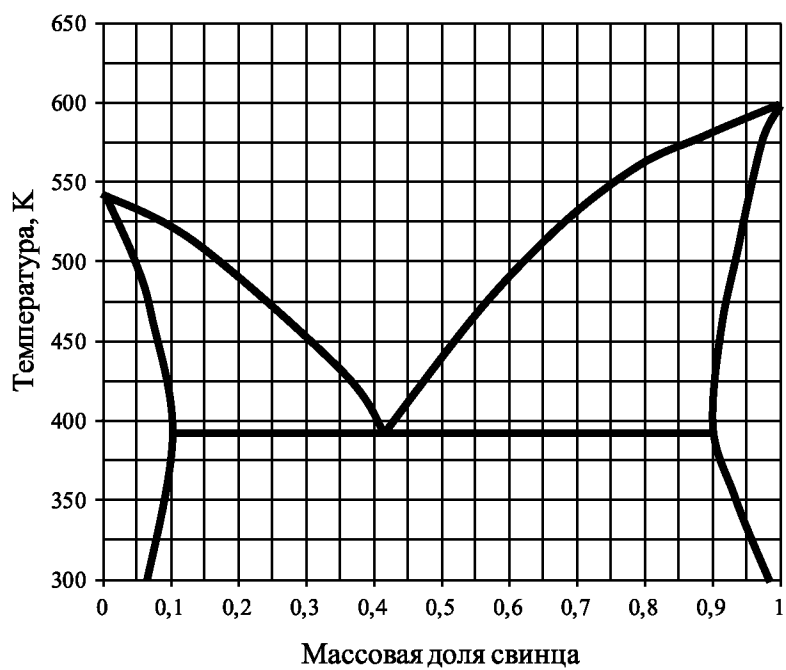


Рис. 5.36. Диаграмма плавкости системы Bi — Pb

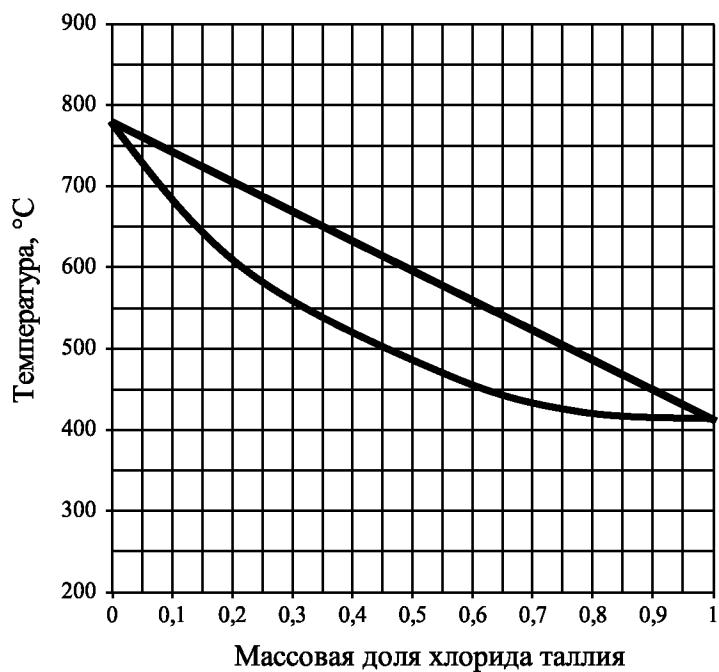


Рис. 5.37. Диаграмма плавкости системы KCl — TlCl

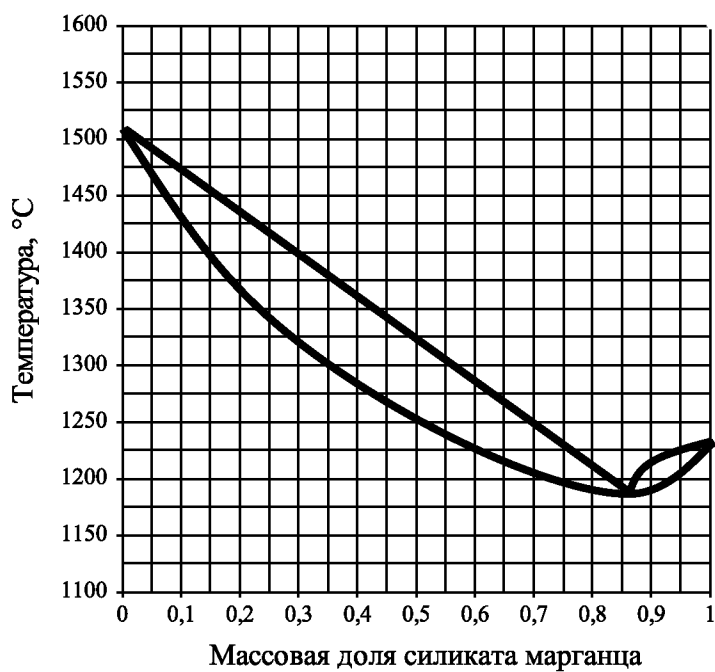


Рис. 5.38. Диаграмма плавкости  $\text{CaSiO}_3$  —  $\text{MnSiO}_3$

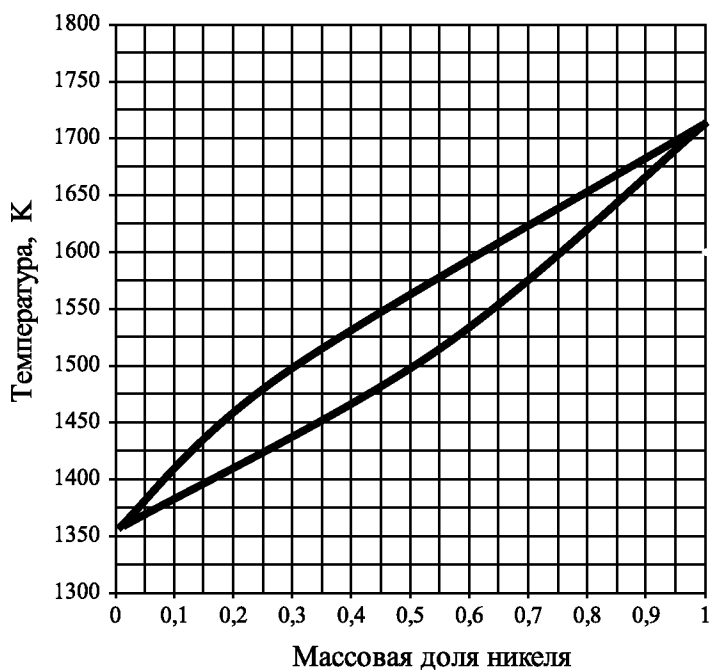


Рис. 5.39. Диаграмма плавкости системы  $\text{Cu}$  —  $\text{Ni}$

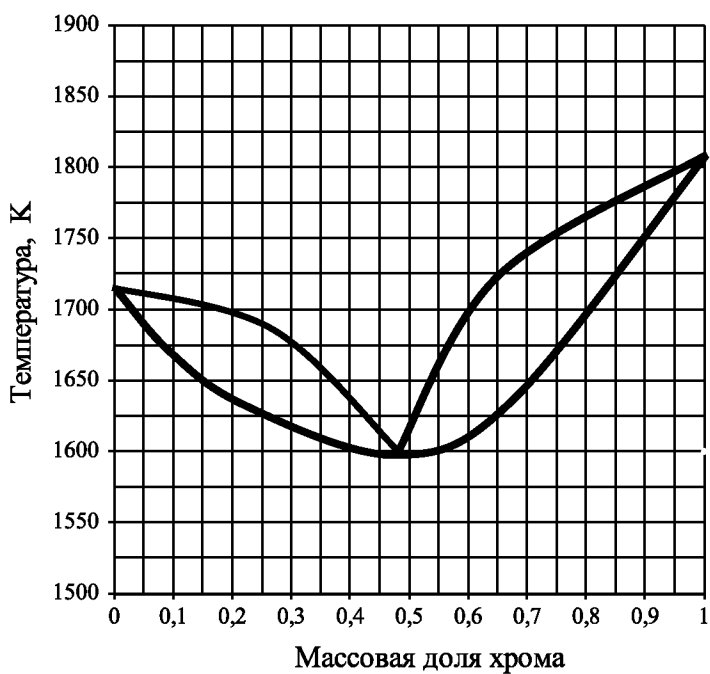


Рис. 5.40. Диаграмма плавкости системы Co — Cr

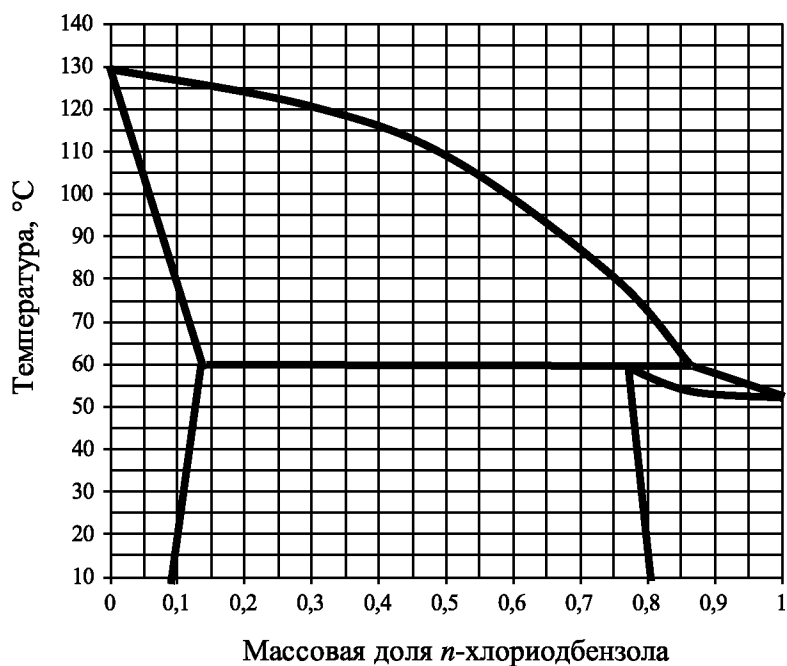


Рис. 5.41. Диаграмма плавкости  $n\text{-C}_6\text{H}_4\text{I}_2$  —  $n\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}$

## СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- Краткий справочник физико-химических величин / под ред. А. А. Равделя и А. М. Пономаревой. М. : ТИР Арис, 2010.
- Ипполитов Е. Г. Физическая химия / Е. Г. Ипполитов, А. В. Артемов, В. В. Батраков. М. : Изд. центр «Академия», 2005.
- Карякин Н. В. Основы химической термодинамики : учеб. пособие для вузов / Н. В. Карякин. М. : Изд. центр «Академия», 2003.
- Еремин В. В. Основы физической химии : учеб. пособие : в 2 ч. / В. В. Еремин, С. И. Каргов, И. А. Успенская, Н. Е. Кузьменко, В. В. Лунин. М. : БИНОМ ; Лабораторий знаний, 2013.
- Бажин Н. М. Термодинамика для химиков / Н. М. Бажин, В. А. Иванченко, В. Н. Пармон. М. : Химия ; КолосС, 2004.
- Савиткин Н. И. Физическая химия : сб. вопросов и задач / Н. И. Савиткин [и др.]. Ростов н/Д : Феникс, 2014.
- Киселева Е. В. Сборник примеров и задач по физической химии / Е. В. Киселева, Г. С. Каретников, И. В. Кудряшов. М. : Высш. шк., 1983.
- Стромберг А. Г. Сборник задач по химической термодинамике / А. Г. Стромберг, Х. А. Лельчук, А. И. Картушинская. М. : Высш. шк., 1985.
- Казанская А. С. Расчеты химических равновесий : сб. примеров и задач / А. С. Казанская, В. А. Скобло. М. : Высш. шк., 1974.
- Домашнее задание по курсу «Физическая химия» : в 2 ч. : метод. пособие для самостоятельной работы студентов / Л. А. Брусницына, В. И. Двойнин, Е. И. Степановских. Екатеринбург : Изд-во УГТУ-УПИ, 2003.
- Степановских Е. И. Расчет равновесного состава идеальной газовой системы : метод. указания для самостоятельной работы по курсу физической химии / Е. И. Степановских, А. А. Софронов, Л. А. Брусницына, Л. Н. Маскаева. Екатеринбург : Изд-во УГТУ-УПИ, 2004.

*Брусницына Л. А.* Физическая и коллоидная химия. Задачи : учеб. пособие / Л. А. Брусницына, Е. И. Степановских, Т. В. Виноградова. Екатеринбург : УГТУ-УПИ, 2009.

*Булатов Н. К.* Физическая химия. Опыт решения задач на российских студенческих олимпиадах : учеб. пособие / Н. К. Булатов, Е. И. Степановских. Екатеринбург : УГТУ-УПИ, 2008.

*Степановских Е. И.* Физическая химия : примеры решения задач : учеб.-метод. пособие / Е. И. Степановских, Л. А. Брусницына Т. А. Алексеева. Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2013.

## Термодинамические свойства соединений

$\Delta h_{\text{обр},298}^{\circ}$  — стандартные молярные изменения энтальпии при образовании данного вещества из простых веществ, термодинамически устойчивых при 101,325 кПа (1 атм) и при выбранной температуре 298 К;

$s_{298}^{\circ}$  — стандартная молярная энтропия чистого вещества при 298 К.

Изобарная молярная теплоемкость вещества при температуре  $T$  выражается уравнениями, Дж/(моль · К):  $c_p^{\circ}(T) = a + bT + cT^2 + c'T^{-2}$ .

Вещество	$\Delta h_{\text{обр},298}^{\circ}$ , кДж/моль	$S_{298}^{\circ}$ , Дж/(моль · К)	Коэффициенты уравнения $c_p^{\circ}(T) = a + bT + cT^2 + c'T^{-2}$			
			$a$	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^6$	$c' \cdot 10^{-5}$
Простые вещества и неорганические соединения						
H <sub>2</sub> (г)	0	130,52	27,28	3,26	—	0,5
N <sub>2</sub> (г)	0	191,5	27,88	4,27	—	—
O <sub>2</sub> (г)	0	205,04	31,46	3,39		–3,77
Cl <sub>2</sub> (г)	0	222,98	37,03	0,67	—	–2,85
S <sub>2</sub> (г)	128,37	228,03	36,11	1,09		–3,51
CO (г)	–110,53	197,55	28,41	4,1	—	—
CO <sub>2</sub> (г)	–393,51	213,66	41,14	9,04	—	–8,54
H <sub>2</sub> O (ж)	–285,83	69,95	39,02	76,64	11,96	—
H <sub>2</sub> O (г)	–241,81	188,72	30,00	10,71		0,33
HCl (г)	–92,31	186,79	26,53	4,6	—	1,09
H <sub>2</sub> S (г)	–20,6	205,70	29,37	15,4	—	—
NH <sub>3</sub> (г)	–45,94	192,66	29,80	25,48	—	–1,67
NO (г)	91,26	210,64	29,58	3,85	—	–0,59
NO <sub>2</sub> (г)	34,19	240,06	41,16	11,33	—	–7,02

Продолжение таблицы

Вещество	$\Delta h_{\text{обр},298}^{\circ}$ , кДж/моль	$S_{298}^{\circ}$ , Дж/(моль · К)	Коэффициенты уравнения $c_p^{\circ}(T) = a + bT + cT^2 + c'T^{-2}$			
			$a$	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^6$	$c' \cdot 10^{-5}$
N <sub>2</sub> O (г)	82,01	219,83	45,69	8,62	—	–8,53
N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (г)	11,11	304,35	83,89	39,75	—	–14,90
SO <sub>2</sub> (г)	–296,9	248,07	46,19	7,87	—	–7,70
SO <sub>3</sub> (г)	–395,85	256,69	64,98	11,75	—	–16,37
SO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (г)	–363,17	311,29	87,91	16,15	—	–14,23
<b>Органические соединения</b>						
CH <sub>4</sub> (г) метан	–74,85	186,27	14,32	74,66	–17,43	—
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (г) ацетилен	226,75	200,82	20,44	66,65	–26,48	
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (г) этан	–84,67	229,49	5,75	175,11	–57,85	—
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (г) этилен	52,3	219,45	11,32	122,01	–37,9	—
C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> (г) пропadiен	192,13	243,93	13,05	175,31	–71,17	
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (г) пропан	–103,85	269,91	1,72	270,75	–94,48	—
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> (г) пропен	20,41	266,94	12,44	188,38	–47,60	—
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> (г) бутадиен	110,16	278,74	8,08	273,22	–111,75	—
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> (г) 1-бутен	–0,13	305,6	21,47	258,4	–80,84	—
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> (г) цис-2-бутен	–5,69	300,83	8,56	269,08	82,98	—
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> (г) транс-2-бутен	–11,17	296,45	8,38	307,54	–148,26	—
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> (г) бутан	–126,15	310,12	18,23	303,56	–92,65	—
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> (г) изобутан	–134,52	294,64	9,61	344,79	–128,83	—
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> (г) 1-пентен	–20,92	345,81	7,48	424,0	–232,1	
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> (г) пентан	–146,44	348,95	6,90	425,93	–154,39	
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> (ж) пентан	–173,33	262,85	172,90	—	—	—
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (ж) бензол	49,03	173,26	59,50	255,01	—	—

Продолжение таблицы

Вещество	$\Delta h_{\text{обр},298}^{\circ}$ , кДж/моль	$S_{298}^{\circ}$ , Дж/(моль · К)	Коэффициенты уравнения $c_p^{\circ}(T) = a + bT + cT^2 + c'T^{-2}$			
			$a$	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^6$	$c' \cdot 10^{-5}$
$C_6H_6$ (г) бензол	82,93	269,20	-21,09	400,12	-169,87	
$C_6H_{10}$ (г) циклогексен	-40,17	310,45	105,02	—	—	
$n-C_6H_{12}$ (г) 1-гексен	-41,67	384,64	8,63	514,63	-282,0	
$C_5H_9 \cdot CH_3$ (г) метилциклопентан	-106,69	339,9	-50,14	638,0	-365,0	
$C_6H_{12}$ (г) <i>транс</i> -2-гексен	-84,05	315,0	8,32	487,0	—	—
$C_6H_{12}$ (ж) циклогексан	-156,23	204,35	156,48	—	—	—
$C_6H_{12}$ (г) циклогексан	-123,14	298,24	-51,71	598,77	-230,00	—
$C_6H_{14}$ (ж) гексан	-198,82	296,02	194,93	—	—	—
$C_6H_{14}$ (г) гексан	-167,19	388,40	8,66	505,85	-184,43	—
$C_7H_8$ (ж) толуол	12,01	220,96	59,62	326,98	—	—
$C_7H_8$ (г) толуол	50,00	320,66	-21,95	476,85	-190,33	—
$C_7H_{16}$ (ж) гептан	-224,54	328,79	138,91	—	—	—
$C_7H_{16}$ (г) гептан	-187,78	427,90	10,00	587,14	-215,56	—
$o-C_8H_{10}$ (ж) <i>о</i> -ксилол	-24,43	246,02	187,86	—	—	—
$o-C_8H_{10}$ (г) <i>о</i> -ксилол	19,00	352,75	0,04	504,59	-193,55	—
$m-C_8H_{10}$ (ж) <i>м</i> -ксилол	-25,42	252,17	183,26	—	—	—
$m-C_8H_{10}$ (г) <i>м</i> -ксилол	17,24	357,69	-11,30	526,64	-204,76	—
$n-C_8H_{10}$ (ж) <i>п</i> -ксилол	-24,43	247,69	183,68	—	—	—



Продолжение таблицы

Вещество	$\Delta h_{\text{обр},298}^{\circ}$ , кДж/моль	$S_{298}^{\circ}$ , Дж/(моль · К)	Коэффициенты уравнения $c_p^{\circ}(T) = a + bT + cT^2 + c'T^{-2}$			
			$a$	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^6$	$c' \cdot 10^{-5}$
$n\text{-C}_8\text{H}_{10}$ (г) $n$ -ксилол	17,95	352,42	−10,67	521,03	−200,66	—
$\text{C}_8\text{H}_{10}$ (ж) этилбензол	−12,48	255,35	186,58	—	—	—
$\text{C}_8\text{H}_{10}$ (г) этилбензол	29,79	360,45	−15,61	548,82	−220,37	—
$\text{C}_8\text{H}_{18}$ (г) октан	−208,45	466,73	6,91	741,9	−397,27	—
$\text{C}_{12}\text{H}_{26}$ (г) додекан	−286,69	622,54	14,19	844,82	593,08	—
$\text{C}_7\text{H}_{14}$ (г) метилциклогексан	−154,77	343,34	135,02	—	—	—
$\text{C}_7\text{H}_{16}$ (г) гептан	−187,78	427,90	10,00	587,14	−215,56	
$\text{C}_7\text{H}_{16}$ (г) 2,3-диметилпентан	45,6	910,2	12,3	775,0	−848,0	
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_3\text{H}_7$ (г) пропилбензол	7,82	400,58	−29,95	742,07	−452,3	
$\text{C}_9\text{H}_{12}$ (г) (кумол) изопропилбензол	3,93	388,57	−38,4	772,46	−482,99	
$\text{C}_9\text{H}_{20}$ (г) нонан	−229,03	505,68	8,73	578,7	487,56	
$\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_3\text{H}_7)_2$ (г) $n$ -диизопропил- бензол	5,67	679,0	97,8	88,0	−541,0	
$\text{C}_{12}\text{H}_{26}$ (г) додекан	−286,69	622,54	14,19	844,82	593,08	
$\text{CH}_3\text{OH}$ (ж) метанол	−238,57	126,78	81,6	—	—	—
$\text{CH}_3\text{OH}$ (г) метанол	−201,00	239,76	15,28	105,2	−34,04	—
$\text{CH}_3\text{CHO}$ (г) ацетальдегид	−166,0	264,20	13,00	153,5	−53,70	
$\text{НСООН}$ (ж) муравьиная к-та	−424,76	128,95	99,04	—	—	—

*Продолжение таблицы*

Вещество	$\Delta h_{\text{обр},298}^{\circ}$ , кДж/моль	$S_{298}^{\circ}$ , Дж/(моль · К)	Коэффициенты уравнения $c_p^{\circ}(T) = a + bT + cT^2 + c'T^{-2}$			
			$a$	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^6$	$c' \cdot 10^{-5}$
НСООН (г) муравьиная к-та	–378,80	248,77	19,40	112,80	–47,50	—
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O (г) диметиловый эфир	–184,05	267,06	16,18	183,90	–58,70	
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ОН (ж) этанол	–276,98	160,67	111,96	—	—	—
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ОН (г) этанол	–234,80	281,38	10,99	204,70	–74,20	—
CH <sub>3</sub> COOH (ж) уксусная кислота	–484,09	159,83	122,43	—	—	—
CH <sub>3</sub> COOH (г) уксусная кислота	–434,84	282,5	14,82	196,7	–77,7	—
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O (ж) ацетон	–248,11	200,44	125,0	—	—	—
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O (г) ацетон	–217,57	294,93	22,47	201,80	–63,50	—
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ОН (ж) 1-пропанол	–304,55	192,88	148,60	—	—	—
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ОН (г) 1-пропанол	–257,53	324,80	13,10	277,50	–98,44	—
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ОН (ж) бутанол	–325,56	225,73	183,26	—	—	—
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ОН (г) бутанол	–274,43	363,17	14,68	358,10	–129,00	—
CCl <sub>4</sub> (ж) тетрахлорметан	–132,84	216,19	131,70	—	—	—
CCl <sub>4</sub> (г) тетрахлорметан	–100,42	310,12	59,36	97,00	–49,57	—
CHCl <sub>3</sub> (ж) трихлорметан	–132,21	202,92	116,30	—	—	—
CHCl <sub>3</sub> (г) трихлорметан	–101,25	295,64	29,50	148,90	–90,70	—
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (ж) дихлорметан	–124,26	178,66	100,00	—	—	—

*Продолжение таблицы*

Вещество	$\Delta h_{\text{обр},298}^{\circ}$ , кДж/моль	$S_{298}^{\circ}$ , Дж/(моль · К)	Коэффициенты уравнения $c_p^{\circ}(T) = a + bT + cT^2 + c'T^{-2}$			
			$a$	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^6$	$c' \cdot 10^{-5}$
$\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (г) дихлорметан	–95,39	270,24	22,09	111,30	–46,36	—
$\text{CH}_3\text{OH}$ (ж) метанол	–238,57	126,78	81,6	—	—	—
$\text{CH}_3\text{OH}$ (г) метанол	–201,00	239,76	15,28	105,2	–34,04	—
$\text{CH}_3\text{CHO}$ (г) ацетальдегид	–166,0	264,20	13,00	153,5	–53,70	
$\text{HCOOH}$ (ж) муравьиная к-та	–424,76	128,95	99,04	—	—	—
$\text{HCOOH}$ (г) муравьиная к-та	–378,80	248,77	19,40	112,80	–47,50	—
$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ (г) диметиловый эфир	–184,05	267,06	16,18	183,90	–58,70	
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (ж) этанол	–276,98	160,67	111,96	—	—	—
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (г) этанол	–234,80	281,38	10,99	204,70	–74,20	—
$\text{CH}_3\text{COOH}$ (ж) уксусная кислота	–484,09	159,83	122,43	—	—	—
$\text{CH}_3\text{COOH}$ (г) уксусная кислота	–434,84	282,5	14,82	196,7	–77,7	—
$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ (ж) ацетон	–248,11	200,44	125,0	—	—	—
$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ (г) ацетон	–217,57	294,93	22,47	201,80	–63,50	—
$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ (ж) 1-пропанол	–304,55	192,88	148,60	—	—	—
$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ (г) 1-пропанол	–257,53	324,80	13,10	277,50	–98,44	—
$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ (ж) бутанол	–325,56	225,73	183,26	—	—	—
$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ (г) бутанол	–274,43	363,17	14,68	358,10	–129,00	—

*Окончание таблицы*

Вещество	$\Delta h_{\text{обр},298}^{\circ}$ , кДж/моль	$s_{298}^{\circ}$ , Дж/(моль · К)	Коэффициенты уравнения $c_p^{\circ}(T) = a + bT + cT^2 + c'T^{-2}$			
			$a$	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^6$	$c' \cdot 10^{-5}$
CCl <sub>4</sub> (ж) тетрахлорметан	–132,84	216,19	131,70	—	—	—
CCl <sub>4</sub> (г) тетрахлорметан	–100,42	310,12	59,36	97,00	–49,57	—
CHCl <sub>3</sub> (ж) трихлорметан	–132,21	202,92	116,30	—	—	—
CHCl <sub>3</sub> (г) трихлорметан	–101,25	295,64	29,50	148,90	–90,70	—
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (ж) дихлорметан	–124,26	178,66	100,00	—	—	—
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (г) дихлорметан	–95,39	270,24	22,09	111,30	–46,36	—

## **НОВЫЕ ИЗДАНИЯ ПО ДИСЦИПЛИНЕ «ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ» И СМЕЖНЫМ ДИСЦИПЛИНАМ**

*Дерябин, В. А.* Физическая химия дисперсных систем : учеб. пособие для вузов / В. А. Дерябин, Е. П. Фарафонтова ; под науч. ред. Е. А. Кулешова. — М. : Издательство Юрайт, 2018.

*Конюхов, В. Ю.* Физико-химические основы полиграфического производства : учебник для прикладного бакалавриата / В. Ю. Конюхов, С. Х. Папикян. — 2-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2018.

*Кудряшева, Н. С.* Физическая и коллоидная химия : учебник и практикум для прикладного бакалавриата / Н. С. Кудряшева, Л. Г. Бондарева. — 2-е изд., перераб. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2018.

*Ломоносов, М. В.* Об истории и литературе. Избранное / М. В. Ломоносов. — М. : Издательство Юрайт, 2017.

*Семериков, И. С.* Физическая химия. Строительные материалы : учеб. пособие для вузов / И. С. Семериков, Е. С. Герасимова. — 2-е изд. — М. : Издательство Юрайт, 2018.

Физическая и коллоидная химия. В 2 ч. Часть 1. Физическая химия : учебник для академического бакалавриата / под ред. В. Ю. Конюхова. — 2-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2018.

Физическая и коллоидная химия. В 2 ч. Часть 2. Коллоидная химия : учебник для академического бакалавриата / под ред. В. Ю. Конюхова. — 2-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2018.

Физическая химия. Курсовые работы : учеб. пособие для академического бакалавриата / под науч. ред. В. Ф. Маркового; отв. ред. Е. И. Степановских. — М. : Издательство Юрайт, 2018.

Физическая химия: расчетные работы. В 2 ч. : учеб. пособие для академического бакалавриата / под науч. ред. В. Ф. Маркового; под ред. Е. И. Степановских. — М. : Издательство Юрайт, 2018.

**Наши книги можно приобрести:**

**Учебным заведениям и библиотекам:**  
в отделе по работе с вузами  
тел.: (495) 744-00-12, e-mail: [vuz@urait.ru](mailto:vuz@urait.ru)

**Частным лицам:**  
список магазинов смотрите на сайте [urait.ru](http://urait.ru)  
в разделе «Частным лицам»

**Магазинам и корпоративным клиентам:**  
в отделе продаж  
тел.: (495) 744-00-12, e-mail: [sales@urait.ru](mailto:sales@urait.ru)

**Отзывы об издании присылайте в редакцию**  
e-mail: [red@urait.ru](mailto:red@urait.ru)

**Новые издания и дополнительные материалы доступны**  
в электронной библиотечной системе «Юрайт»  
[biblio-online.ru](http://biblio-online.ru)

*Учебное издание*

**Степановских Елена Ивановна,  
Виноградова Татьяна Владимировна,  
Брусницына Людмила Александровна,  
Алексеева Татьяна Анатольевна**

## **ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ: РАСЧЕТНЫЕ РАБОТЫ Часть 2**

Учебное пособие для СПО

Формат 60×90<sup>1</sup>/<sub>16</sub>.  
Печать цифровая. Усл. печ. л. 9,88.

**ООО «Издательство Юрайт»**  
111123, г. Москва, ул. Плеханова, д. 4а.  
Тел.: (495) 744-00-12. E-mail: [izdat@urait.ru](mailto:izdat@urait.ru), [www.urait.ru](http://www.urait.ru)