

Учреждение образования
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Кафедра физической и коллоидной химии

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

**Программа, методические указания и контрольные задания
по разделу «Фазовое равновесие» для студентов специальностей
1-48 01 01 «Химическая технология неорганических веществ,
материалов и изделий», 1-48 01 02 «Химическая технология
органических веществ, материалов и изделий»,
1-48 02 01 «Биотехнология», 1-47 02 01 «Технология
полиграфических производств», 1-54 01 03 «Физико-химические
методы и приборы контроля качества продукции»,
1-57 01 01 «Охрана окружающей среды и рациональное
использование природных ресурсов»
заочной формы обучения**

Минск 2011

УДК 544(075.8)

ББК 24.5я7

Ф50

Рассмотрены и рекомендованы к изданию редакционно-издательским советом университета

Составители:

Г. П. Дудчик, А. И. Клындюк, Е. А. Чиждова

Рецензент

кандидат технических наук, доцент кафедры технологии стекла и керамики *Е. М. Дятлова*

Физическая химия : программа, методические указания и контрольные задания по разделу «Фазовое равновесие» для студентов специальностей 1-48 01 01 «Химическая технология неорганических веществ, материалов и изделий», 1-48 01 02 «Химическая технология органических веществ, материалов и изделий», 1-48 02 01 «Биотехнология», 1-47 02 01 «Технология полиграфических производств», 1-54 01 03 «Физико-химические методы и приборы контроля качества продукции», 1-57 01 01 «Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов» заочной формы обучения / сост. : Г. П. Дудчик, А. И. Клындюк, Е. А. Чиждова. – Минск : БГТУ, 2011. – 74 с.

ISBN 978-985-530-082-4.

Изложены основы термодинамики фазового равновесия – одного из важнейших разделов курса физической химии. Рассмотрены диаграммы состояния одно- и двухкомпонентных систем типа «жидкость – пар» и «жидкость – твердое тело» и их возможности для термодинамического описания фазовых превращений веществ. Приведены примеры решения задач различного уровня сложности. Предлагается три многовариантных задания для самостоятельной работы студентов и контроля их знаний в семестре.

Издание содержит программу изучаемого раздела.

УДК 544(075.8)

ББК 24.5я7

ISBN 978-985-530-082-4

© УО «Белорусский государственный технологический университет», 2011

ПРЕДИСЛОВИЕ

Все современные химические технологии, как правило, связаны с системами, состоящими из нескольких фаз и содержащими несколько компонентов. В таких системах, помимо химических превращений, возможны разнообразные фазовые переходы: испарение, плавление, кристаллизация, растворение, распределение вещества между двумя несмешивающимися растворителями (экстракция) и др.

Чтобы предсказывать и рассчитывать условия получения необходимых целевых продуктов с заранее заданными свойствами, инженеру-технологу необходимо уметь управлять процессами фазовых переходов, знать закономерности поведения исследуемых многофазных (гетерогенных) систем. Поиск закономерностей начинается с эксперимента: проводятся непосредственные измерения параметров, которые определяют состояние системы (температуры, давления и концентрации веществ в каждой фазе). Полученные экспериментальные данные используются для построения диаграмм состояния. Диаграмма состояния системы представляет собой графическое выражение взаимосвязи между параметрами, характеризующими систему; это наглядное представление закономерностей, по которым изменяются свойства системы. С помощью диаграмм состояния инженер-технолог получает практически полную информацию об исследуемом объекте и проводит технологический процесс в нужном направлении.

Однако анализ диаграмм состояния невозможно провести без знания термодинамической теории фазового равновесия. В основе этой теории лежит известное правило фаз Гиббса – фундаментальный закон термодинамической систематизации равновесий в гетерогенных системах. Правило фаз Гиббса – одно из важнейших применений термодинамики к описанию фазовых превращений вещества. Оно позволяет интерпретировать самые разнообразные случаи фазовых переходов и теоретически, не проводя экспериментального исследования системы, предсказывать особенности поведения любого вещества или смеси веществ при нагревании, охлаждении, изменении давления и химического состава отдельных фаз.

Задача настоящего пособия – облегчить усвоение основ разработанного Уиллардом Гиббсом термодинамического метода анализа фазовых превращений, показать возможности его применения для интерпретации фазовых диаграмм состояния одно- и двухкомпонентных систем и по результатам выполнения предложенных контрольных

заданий оценить уровень самостоятельной работы студентов. Пособие предназначено для студентов заочного факультета, получающих инженерное образование в области химической технологии неорганических и органических веществ, биотехнологии, технологии полиграфических производств, охраны окружающей среды и рационального использования природных ресурсов, сертификации (оценки ответственности установленным требованиям) продукции.

В каждом разделе пособия дан основной теоретический материал, необходимый для выполнения заданий второй контрольной работы по дисциплине «Физическая химия», и разобраны типовые примеры, показывающие возможности применения термодинамической теории фазовых превращений к решению практических задач.

Правило, по которому выбирается нужный вариант задачи в контрольной работе, описано в предисловии к методическим указаниям [1]. Каждую задачу следует решать в той последовательности, которая соответствует перечисленным в условии задачи заданиям и вопросам. Принимается только рукописный вариант контрольной работы, а не выполненный на компьютере с последующей распечаткой. Диаграммы состояния систем должны быть нарисованы карандашом на миллиметровой бумаге, на осях диаграммы необходимо указывать наименование, обозначение и размерность соответствующих параметров состояния системы. В решениях задач следует приводить все промежуточные расчеты, позволяющие проследить ход решения. Анализ диаграмм состояния должен быть проведен в развернутой форме, позволяющей видеть логику рассуждений студента.

В заключительной части контрольной работы требуется привести полный список использованной литературы с указанием заглавия, авторов (составителей), места и года издания.

Перечень основных учебных пособий и справочных изданий, необходимых для усвоения учебного материала по фазовым равновесиям и выполнения второй контрольной работы по дисциплине «Физическая химия», приведен в конце методических указаний. Особое внимание следует обратить на раздел 3 учебного издания [2].

1. ПРОГРАММА РАЗДЕЛА «ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМАХ» ДИСЦИПЛИНЫ «ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ»

Основные понятия и определения. Правило фаз Гиббса

Понятия фазы, составляющего вещества системы, числа независимых компонентов. Термодинамические критерии фазового равновесия и направленности самопроизвольных фазовых переходов в гетерогенных системах. Правило фаз Гиббса для системы, в которой не протекают химические реакции. Понятие вариантности (числа независимых компонентов) системы, его физический смысл. Классификация гетерогенных систем по числу компонентов и по вариантности.

Фазовые равновесия в однокомпонентных системах, составленных из одного чистого вещества

Типы фазовых равновесий в однокомпонентной системе, составленной из одного чистого вещества. Дифференциальное уравнение Клапейрона – Клаузиуса в общем виде, его вывод, анализ и применение для рассмотрения фазовых равновесий жидкость – твердое тело, жидкость – газ и твердое тело – газ. Описание фазовых равновесий в однокомпонентной системе с помощью правила фаз Гиббса. Диаграмма состояния однокомпонентной системы. Диаграмма состояния воды.

Интегрирование уравнения Клапейрона – Клаузиуса для процессов сублимации и испарения вещества. Графическое представление температурной зависимости давления насыщенного пара чистого вещества в координатах «логарифм давления – обратная температура». Определение тепловых эффектов сублимации и испарения вещества по экспериментальным данным зависимости давления насыщенного пара от температуры.

Растворы неэлектролитов

Идеальные и реальные растворы неэлектролитов. Идеальные растворы с точки зрения характера межмолекулярного взаимодействия

компонентов раствора. Энергия Гиббса, энтальпия, энтропия, внутренняя энергия смешения при образовании идеальных растворов. Зависимость давления насыщенного пара над двухкомпонентными идеальными растворами от состава раствора (закон Рауля).

Реальные растворы. Энергетические, энтропийные и объемные эффекты при образовании реальных растворов. Давление насыщенного пара над реальными растворами, положительные и отрицательные отклонения от закона Рауля, графическое выражение зависимости давления насыщенного пара над реальными растворами от состава раствора. Закон Генри для предельно разбавленных реальных растворов.

Фазовые равновесия в двухкомпонентных системах

Особенности построения диаграмм состояния двухкомпонентных систем, способ выражения состава на диаграммах состояния двухкомпонентных систем. Изобарические и изотермические диаграммы состояния двухкомпонентных систем. Правило фаз Гиббса для двухкомпонентных систем. Понятия фигуративной точки системы и фазовой точки на диаграмме. Правило рычага и его применение для расчета масс (количеств) сосуществующих фаз.

Изотермическая и изобарическая диаграммы состояния типа «жидкость – пар» в системах, образующих идеальные растворы.

Первый закон Коновалова. Изотермическая и изобарическая диаграммы состояния типа «жидкость – пар» в системах, образующих реальные растворы с положительными и отрицательными отклонениями от закона Рауля. Азеотропные смеси. Второй закон Коновалова. Применение правила фаз Гиббса для описания фазовых равновесий в рассматриваемых системах.

Разделение компонентов жидких смесей путем перегонки. Первый и второй законы Коновалова как основа для разделения жидких летучих смесей. Однократное испарение. Простая (фракционная) перегонка. Разделение жидких летучих смесей путем ректификации.

Диаграммы плавкости двухкомпонентных систем: с простой эвтектикой, с образованием устойчивого химического соединения, с образованием неустойчивого химического соединения, в системах с неограниченной и в системах с ограниченной растворимостью компонентов в твердой фазе. Понятие о кривых охлаждения. Построение диаграмм плавкости по кривым охлаждения. Применение правила фаз Гиббса для описания фазовых равновесий в этих системах.

2. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ. ПРАВИЛО ФАЗ ГИББСА

Для успешного овладения учебным материалом по термодинамике фазовых равновесий необходимо хорошо усвоить фундаментальные понятия, лежащие в основе метода описания свойств гетерогенных систем и закономерностей фазовых превращений веществ. Такими понятиями являются: фаза, гомогенная система, гетерогенная система, независимый компонент, число независимых компонентов (k), число степеней свободы, или вариантность системы (f), фигуративная и фазовая точки на диаграмме состояния системы. Смысл этих понятий рассмотрен в учебном пособии [2]. На некоторых из них мы остановимся подробнее.

Любую систему можно подвергнуть трем типам воздействий:

1) *механическое* воздействие, при котором изменяется давление (объем) системы;

2) *тепловое* воздействие, приводящее к изменению температуры системы;

3) *химическое* воздействие, заключающееся в изменении относительного содержания какого-либо вещества в одной или нескольких фазах системы.

Поэтому классическими физико-химическими параметрами, с помощью которых выражаются свойства равновесных макроскопических гомогенных и гетерогенных систем, являются давление (P), объем (V), температура (T) и химический состав каждой отдельной фазы системы. Давление и объем являются, как известно, взаимосвязанными величинами, однако давление в эксперименте определить намного проще, чем объем, поэтому в подавляющем большинстве случаев параметрами термодинамической системы являются P , T и состав фаз.

Состав отдельной равновесной фазы часто называют фазовым составом, подразумевая под ним концентрацию каждого отдельного вещества в данной фазе. Удобнее всего фазовый состав выражать в молярных долях i -го компонента. Молярная доля x_i – это отношение количества молей n_i данного i -го компонента к общему количеству молей $\sum n_i = n$ всех компонентов:

$$x_i = \frac{n_i}{\sum n_i}. \quad (2.1)$$

Часто молярную долю выражают в молярных процентах:

$$x_i = \frac{n_i}{\sum n_i} \cdot 100 \% \quad (2.2)$$

Значение x_i для фаз, в которых содержится два или более компонентов, очевидно, меньше 1 (или 100 мол. %).

Термодинамические соотношения, которые выражают количественную взаимосвязь параметров состояния отдельных фаз равновесной системы – P , T и x_i , называются *уравнениями состояния*. Следует иметь в виду, что для каждой фазы справедливо одно и то же уравнение состояния, которое не совпадает с уравнениями состояния других фаз. Поэтому для фазы можно дать и такое определение: *фаза – это совокупность гомогенных частей системы, для которых справедливо одно и то же уравнение состояния*.

Уравнения состояния позволяют дать полное термодинамическое описание системы, однако, за редким исключением, они не могут быть выведены теоретически. Их можно получить экспериментально – путем непосредственных измерений давления, температуры и концентрации веществ в каждой фазе равновесной системы. Полученные экспериментальные данные используются для построения диаграмм состояния гетерогенных систем. Диаграмма состояния, или фазовая диаграмма, – это графически выраженная количественная взаимосвязь между P , T и составом равновесных фаз. Такая фазовая диаграмма, связывающая между собой три параметра, строится в трех координатах и представляет собой достаточно сложную объемную фигуру даже для двухкомпонентной системы, не говоря уже о системах, содержащих три и более компонентов. Однако очень часто построение и описание фазовых диаграмм существенно упрощается, т. к., в зависимости от поставленных целей, системы изучаются в изобарических ($P = \text{const}$) или изотермических ($T = \text{const}$) условиях. Для двухкомпонентных систем изобарическая диаграмма состояния выполняется на плоскости в координатах «температура – состав», изотермическая – в координатах «давление – состав».

Точка на диаграмме, которая выражает давление (или температуру) и состав данной фазы, называется *фазовой точкой*. Точка на диаграмме, которая выражает давление (или температуру) и состав всей системы в целом, называется *фигуративной точкой системы*.

Если система в определенном состоянии является гомогенной (однофазной), то понятия *фазовая точка* и *фигуративная точка* сов-

падают по смыслу, т. к. в этом случае совпадают по смыслу понятия *система* и *фаза*. Однако для гетерогенной системы фигуративная точка не может выразить состав фазы, поскольку число фаз в такой системе не менее двух, и для каждой из них на диаграмме существует своя фазовая точка при заданных значениях P (или T).

Рассмотрим смысл понятия *число степеней свободы системы* f , которое является ключевым при интерпретации и применении правила фаз Гиббса к анализу гетерогенных равновесий:

$$f = k - \phi + 2, \quad (2.3)$$

где k – число независимых компонентов системы; ϕ – число фаз системы; 2 – два внешних параметра, которые влияют на состояние системы (давление и температура).

Термодинамическое состояние системы характеризуется совокупностью численных значений параметров P и T , которые одинаковы во всех фазах равновесной системы, и молярных долей всех веществ в каждой фазе, которые, в отличие от P и T , в общем случае различаются между собой. Для каждой фазы существует свое уравнение состояния, т. е. функциональная связь между этими параметрами. Отсюда следует, что на основе знания численных значений одних параметров можно рассчитать значения других для каждой фазы и, следовательно, получить полную информацию о состоянии системы в целом. Это очевидное утверждение является принципиальным при рассмотрении правила фаз Гиббса. Среди всей совокупности параметров, дающих представление о состоянии системы, выбираются такие – их называют независимыми, – с помощью которых по уравнениям состояния можно рассчитать все другие переменные. Независимые параметры выбираются из соображений удобства: это те переменные, значения которых легко поддаются изменениям в соответствующих экспериментах, т. е. они играют роль аргументов в уравнениях состояния, их можно изменять произвольно, по выбору экспериментатора. Хотя при этом диапазон изменений численных значений независимых переменных должен быть таким, чтобы не нарушилось фазовое состояние исследуемой системы, т. е. число и вид (природа) фаз.

Таким образом, *число степеней свободы* f – это наименьшее число независимых переменных, численные значения которых достаточно знать для того, чтобы дать полное термодинамическое описание состояния системы.

Другое определение числа степеней свободы: f – это число переменных равновесной системы, которые можно изменять произвольно,

в некоторых границах их значений, не нарушая при этом числа и природы фаз.

Проиллюстрируем сказанное на конкретных примерах.

Пример 2.1. В замкнутом сосуде, сообщающемся с устройствами для измерения давления и температуры, находится чистая жидкая уксусная кислота под давлением своего насыщенного пара. Уксусная кислота является достаточно летучей жидкостью, при $t = 30^\circ\text{C}$ давление ее насыщенного пара составляет 20 мм рт. ст., а температура кипения $t_{\text{кип}}$ равна 118°C . Требуется рассчитать число степеней свободы данной двухфазной системы в интервале температур от $t = 30^\circ\text{C}$ до $t_{\text{кип}} = 118^\circ\text{C}$ и пояснить полученный результат.

Решение. В исследуемой системе имеет место двухфазное равновесие:



Поскольку система представляет собой чистое индивидуальное вещество, она имеет постоянный состав ($x_i = 1$), и, следовательно, для ее описания требуется знать значения только двух параметров состояния – температуры и давления насыщенного пара. Температура испаряющейся жидкости и давление ее насыщенного пара ($P_{\text{нас}}$) всегда связаны между собой однозначной зависимостью, которая определяется природой вещества. Чаще всего эту зависимость аппроксимируют логарифмической функцией $P_{\text{нас}}$ вида:

$$\ln P_{\text{нас}} = A - \frac{B}{T}, \quad (2.5)$$

где A и B – параметры, определяемые при экспериментальном исследовании температурной зависимости давления насыщенного пара над жидкостью и связанные с термодинамическими характеристиками процесса испарения – теплотой испарения $\Delta H_{\text{исп}}^\circ$ и изменением энтропии $\Delta S_{\text{исп}}^\circ$:

$$A = \frac{\Delta S_{\text{исп}}^\circ}{R}; \quad B = \frac{\Delta H_{\text{исп}}^\circ}{R}. \quad (2.6)$$

Система состоит из одного чистого вещества, значит, $k = 1$.

Число фаз: $\phi = 2$. По правилу фаз Гиббса (2.3), $f = 1 - 2 + 2 = 1$. Таким образом, испарение чистой жидкости – уксусной кислоты является *моновариантным равновесием*. Экспериментатору достаточно

знать значение только одного из двух параметров состояния равновесной двухфазной системы, чтобы дать ее однозначное термодинамическое описание, потому что второй параметр принципиально может быть найден на основании первого по зависимости (2.5). Остается только выбрать независимый и зависимый параметры. Независимым параметром следует считать температуру, т. к. она легко поддается изменениям и измерениям в опытах по исследованию процессов испарения. Зная значения T , A и B , по уравнению (2.5) легко рассчитать давление насыщенного пара над уксусной кислотой и получить полную информацию о равновесии (2.4) испарения уксусной кислоты.

Данное моновариантное равновесие можно интерпретировать и следующим образом: результат $f=1$ означает, что, имея испаряющуюся жидкость, экспериментатор может произвольно, исходя из поставленных в опыте задач, изменять значение одного из параметров, а именно температуры. Вслед за изменениями температуры в строгом соответствии с уравнением (2.5) будет изменяться значение давления насыщенного пара над уксусной кислотой, но при этом число и природа фаз исследуемой системы останутся неизменными, т. е. равновесие (2.4) не нарушится. Следует только иметь в виду, что произвольное изменение независимой переменной всегда ограничено верхним и нижним разумными пределами. В нашем случае температура не может быть ниже температуры плавления уксусной кислоты и выше ее критической температуры, при которой исчезает различие между жидкостью и насыщенным паром.

Замечание к примеру 2.1. Аналогичными двухфазными моновариантными равновесиями являются процессы сублимации (твердое тело \rightleftharpoons пар) и плавления (твердое тело \rightleftharpoons жидкость) чистого вещества.

Для зависимости давления насыщенного пара от температуры над твердым веществом справедливы уравнения вида (2.5) и (2.6), в которых

$$A = \frac{\Delta S_{\text{субл}}^{\circ}}{R}; B = \frac{\Delta H_{\text{субл}}^{\circ}}{R}. \quad (2.7)$$

Параметры процесса плавления связаны между собой уравнением Клапейрона – Клаузиуса:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{T_{\text{пл}} \Delta V_{\text{пл}}}, \quad (2.8)$$

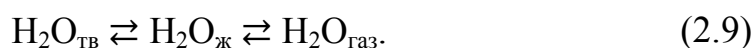
где производная dP/dT выражает взаимосвязь между двумя переменными, характеризующими процесс плавления; $\Delta H_{\text{пл}}$ – теплота

плавления чистого вещества; $T_{\text{пл}}$ – температура, при которой твердая и жидкая фазы находятся в равновесии; $\Delta V_{\text{пл}}$ – изменение молярного объема вещества при его плавлении.

Для процесса сублимации $f = 1$ означает, что по величине температуры (независимый параметр) легко определить давление насыщенного пара над твердым веществом. Для процесса плавления в качестве независимого параметра выбирается не температура, а давление, т. е. рассматривается влияние внешнего давления на температуру плавления вещества, а не наоборот. В этом случае $f = 1$ означает возможность определения температуры плавления при любом заданном давлении над веществом.

Пример 2.2. При давлении $P = 4,58$ мм рт. ст. и температуре $t = 0,0^\circ\text{C}$ в равновесии находятся три фазы чистой воды: кристаллическая (лед), жидкая вода и насыщенный водяной пар. Рассчитать число степеней свободы системы и пояснить полученный результат.

Решение. В исследуемой системе имеет место трехфазное равновесие:



Так же как и в предыдущем примере, параметрами, характеризующими исследуемую систему, по-прежнему являются давление и температура, а состав фаз не входит в их число потому, что мы имеем две фазы одного и того же постоянного молекулярного состава ($\text{H} : \text{O} = 2 : 1$).

Число независимых переменных f системы рассчитывается по правилу фаз Гиббса (2.3): $f = 1 - 3 + 2 = 0$. Равновесие в трехфазной системе, построенной из чистой воды, является *инвариантным равновесием*. Число степеней свободы, равное нулю во всех подобных системах, означает, что для их термодинамического описания экспериментатору не потребуется произвольно задавать значение ни одного из двух параметров состояния. Причина заключается в том, что три фазы любого чистого вещества могут находиться в равновесии при одном-единственном сочетании давления и температуры, которое целиком определяется только природой вещества, не может быть выражено каким-либо соотношением между $P_{\text{тр.т}}$ и $T_{\text{тр.т}}$ и не может быть изменено человеком. Для воды эти величины указаны в условии примера 2.2. Особое состояние вещества, описываемое равновесием (2.9), принято называть тройной точкой чистого вещества. Координаты тройной точки $P_{\text{тр.т}}$ и $T_{\text{тр.т}}$ являются важной характеристикой вещества и приводятся в справочных таблицах.

Результат $f = 0$ для тройной точки также означает, что при изменении давления или температуры (или обоих параметров одновременно) равновесие (2.9) нарушится: исчезнут либо одна, либо две фазы. Другими словами, чистое вещество в своей тройной точке не имеет ни одной степени свободы.

Замечание к примерам 2.1 и 2.2. Если количественные соотношения между давлением и температурой, характеризующими состояние чистого вещества, изобразить графически, то полученные зависимости образуют на плоскости три линии, сходящиеся в одной точке (тройная точка). Каждой отдельной линии соответствует двухфазное моновариантное равновесие: твердое тело \rightleftharpoons жидкость (линия плавления), твердое тело \rightleftharpoons пар (линия сублимации) и жидкость \rightleftharpoons пар (линия испарения). Совокупность линий, выражающих в графической форме связь между параметрами состояния плавящегося, сублимирующего и испаряющегося чистого вещества, а также три области, ограничиваемые данными линиями, образуют диаграмму состояния однокомпонентной системы, составленной из одного чистого вещества. Типичная диаграмма состояния такой однокомпонентной системы в координатах P – T представлена на рис. 3.3 в учебном издании [2] и на рис. 3.1 данного пособия.

Пример 2.3. Исследуются растворы, получаемые при смешении двух неограниченно растворимых друг в друге летучих жидкостей – воды и уксусной кислоты. Давление поддерживается постоянным и равным 1 атм. При температуре $t = 110^\circ\text{C}$ имеется раствор с молярной долей кислоты, равной 80 мол. %, находящийся в равновесии со своим насыщенным паром. Рассчитать число степеней свободы системы и пояснить полученный результат.

Решение. Исследуемая система является двухкомпонентной ($k = 2$) и двухфазной ($\phi = 2$). Известно (см., например, раздел 3.7 в пособии [2]), что в подобных двухкомпонентных системах составы двух равновесных фаз в общем случае не совпадают. Для таких гетерогенных равновесий справедливо неравенство $x_i \neq y_i$, где x_i – молярный состав раствора, y_i – молярный состав его насыщенного пара. Поэтому для термодинамического описания такой системы необходимо знать три параметра: температуру T , при которой находятся в равновесии раствор и его насыщенный пар; молярный состав раствора по любому из двух компонентов (x_i); молярный состав насыщенного пара по любому из двух компонентов (y_i).

Поскольку величина давления, при котором находится раствор, известна и поддерживается постоянной, система исследуется

в изобарических ($P = \text{const}$) условиях и давление не входит в число переменных параметров системы.

В подобных случаях правило фаз Гиббса (2.3) записывается следующим образом:

$$f = k - \phi + 1, \quad (2.10)$$

где 1 – один изменяющийся внешний параметр (температура).

Выражение (2.10) справедливо также и для описания систем, исследуемых в изотермических ($T = \text{const}$) условиях. В этом случае переменным по величине внешним параметром в (2.10) является давление.

Рассчитаем по уравнению (2.10) вариантность нашей системы: $f = 2 - 2 + 1 = 1$. Система *моновариантна*.

Чтобы выяснить смысл полученного результата, обсудим, какая связь существует между тремя параметрами (T , x_i и y_i), характеризующими раствор кислоты, находящийся в равновесии со своим насыщенным паром. Прежде всего обратим внимание на то, что внешнее давление, при котором находится двухфазная система, равно стандартному – 1 атм. По определению, температура, при которой давление насыщенного пара над жидкостью достигает величины внешнего давления, называется температурой кипения жидкости ($T_{\text{кип}}$). В нашем случае $P_{\text{внеш}} = P^\circ = 1$ атм, что соответствует *нормальной температуре кипения* жидкости ($T_{\text{н.кип}}$). Следовательно, в условии примера указана величина $T_{\text{н.кип}}$ раствора, содержащего 80 мол. % уксусной кислоты и 20 мол. % воды.

При экспериментальном изучении подобных двухкомпонентных систем установлено, что между составом кипящего раствора и его температурой кипения существует однозначная связь, которую количественно можно выразить функцией $T_{\text{кип}} = T_{\text{кип}}(x_i)$. Аналогичная связь существует между температурой кипения раствора и составом его насыщенного пара: $T_{\text{кип}} = T_{\text{кип}}(y_i)$. Наглядным выражением этих зависимостей являются две линии, образующие изобарическую диаграмму состояния двухкомпонентной системы, составленной из двух летучих жидкостей, неограниченно растворимых друг в друге. Подобные диаграммы называют диаграммами состояния «жидкость – пар» (рис. 3.10 в пособии [2]). Диаграмма состояния системы $\text{H}_2\text{O} - \text{CH}_3\text{COOH}$ представлена в справочнике [3] на рис. 28.7.

Таким образом, всегда существует принципиальная возможность нахождения величин всех трех переменных, характеризующих гетерогенное равновесие между двухкомпонентным раствором и его насы-

щенным паром. Число степеней свободы, равное единице, говорит о том, что экспериментатору достаточно задать величину одного параметра, чтобы рассчитать два других.

В нашем случае в качестве независимой переменной можно выбрать температуру. По условию она равна 110°C . Из диаграммы состояния системы $\text{H}_2\text{O} - \text{CH}_3\text{COOH}$ [3] следует, что при данной температуре в кипящем растворе содержится 80 мол. % уксусной кислоты (именно эта величина приводится и в условии примера 2.3), а в насыщенном паре содержится 70 мол. % кислоты. Таким образом, величины всех трех переменных однозначно связаны между собой.

При произвольном изменении температуры, например до $t = 102^{\circ}\text{C}$, составы равновесных фаз также изменятся, но эти изменения произойдут не произвольно, а в строгом соответствии с зависимостями $T_{\text{н.кип}} = T_{\text{н.кип}}(x_i)$ и $T_{\text{н.кип}} = T_{\text{н.кип}}(y_i)$. Если обратиться к справочным данным (рис. 28.7 в издании [3]), то окажется, что кипящий при $t = 102^{\circ}\text{C}$ раствор содержит 30 мол. % уксусной кислоты (70 мол. % воды), а насыщенный пар над раствором – 20 мол. % кислоты (80 мол. % воды).

Итак, произвольно задавая значение температуры кипения (независимая переменная $T_{\text{н.кип}}$) смеси уксусной кислоты и воды, экспериментатор с помощью диаграммы состояния системы получает информацию о двух зависимых переменных – составах кипящего раствора (x_i) и его насыщенного пара (y_i).

В качестве независимой переменной необязательно выбирать температуру кипения, можно выбрать состав раствора. В этом случае по заданному составу раствора x_i однозначно находятся две другие (зависимые) переменные: температура кипения раствора $T_{\text{н.кип}}$ и состав его насыщенного пара y_i . Например, раствор, содержащий 60 мол. % уксусной кислоты, при стандартном внешнем давлении имеет нормальную температуру кипения $t_{\text{н.кип.}} = 106^{\circ}\text{C}$ (или $T_{\text{н.кип}} = 379\text{ K}$), в насыщенном паре при этом будет содержаться 47 мол. % кислоты и 53 мол. % воды (рис. 28.7 в справочнике [3]).

Можно дать и следующую интерпретацию данного моновариантного ($f = 1$) изобарического ($P^{\circ} = 1\text{ атм}$) равновесия: исследуя процесс испарения жидких смесей воды и уксусной кислоты при стандартном внешнем давлении, можно нагревать их до температуры кипения, произвольно варьируя один из параметров – концентрацию исходных растворов (x_i). При этом число и природа равновесных фаз исследуемой системы останутся неизменными ($\phi = 2$, раствор и его насыщенный пар). Система сохраняет свою целостность, будут изменяться только значения переменных, характеризующих ее состояние: исходный состав

раствора x_i (произвольно задается экспериментатором), температура кипения $T_{н.кип}$ и состав насыщенного пара y_i (величины, зависящие от x_i).

Пример 2.4. При стандартном давлении $P^\circ = 1$ атм имеется смесь воды и этилового спирта, содержащая 95,57 мас. % спирта. Раствор довели до температуры кипения, равной $78,15^\circ\text{C}$, пропустили насыщенный пар через холодильник, собрали в приемнике образовавшийся конденсат и проанализировали его состав. Оказалось, что содержание обоих компонентов в конденсате совпадает с их содержанием в исходном растворе: 95,57 мас. % $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и 4,43 мас. % H_2O . Пояснить результат перегонки жидкой водно-спиртовой смеси указанного состава и рассчитать число степеней свободы кипящего раствора, находящегося в равновесии со своим насыщенным паром.

Р е ш е н и е. Известно, что достаточно большое число двухкомпонентных систем, образованных летучими жидкостями, неограниченно растворимыми друг в друге, образуют так называемые *азеотропные (нераздельнокипящие) смеси* (см. раздел 3.7 в издании [2]). Принципиальной особенностью азеотропных смесей, отличающей их от смесей всех других произвольных составов в данной системе, является одинаковость содержания компонентов в жидкой и паровой фазах:

$$x_i = y_i. \quad (2.11)$$

Равенство (2.11) называется *вторым законом Коновалова*. На изобарических диаграммах состояния «жидкость – пар» фигуративная точка азеотропной системы является экстремальной точкой; в этих точках кривые температурных зависимостей составов раствора и его насыщенного пара соприкасаются, образуя максимум или минимум температуры кипения (рис. 28.8 в справочнике [3]).

Второй закон Коновалова формулируется следующим образом: *экстремумы на кривых температур кипения (при $P = \text{const}$) или кривых общего давления насыщенного пара (при $T = \text{const}$) отвечают такому равновесию раствора и его насыщенного пара, при котором составы обеих фаз одинаковы.*

Водно-спиртовая смесь, содержащая 95,57 мас. % $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и 4,43 мас. % H_2O , является подобной азеотропной системой. Применительно к ней утверждение (2.11) о равенстве составов жидкой (x_i) и паровой (y_i) фаз может быть записано следующим образом:

$$x(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = y(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}), \text{ или } x(\text{H}_2\text{O}) = y(\text{H}_2\text{O}). \quad (2.12)$$

При этом следует иметь в виду, что $x(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) \neq x(\text{H}_2\text{O})$, а $y(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) \neq y(\text{H}_2\text{O})$.

Любая азеотропная смесь представляет собой пример однокомпонентной системы, составленной из двух веществ. Число независимых компонентов k в таких системах рассчитывается по следующему правилу: k равно числу составляющих веществ системы минус число уравнений, связывающих между собой концентрации этих веществ в равновесных фазах.

Число составляющих веществ в азеотропной системе равно двум, при этом для нее справедливо равенство (2.11), поэтому в азеотропной точке $k = 2 - 1 = 1$.

Как известно, 95,57%-ный этанол кипит при постоянной температуре, равной $78,15^{\circ}\text{C}$. При перегонке исходной спиртовой смеси получается конденсат с первоначальным содержанием спирта и воды. Точно так же ведут себя при перегонке чистые жидкости: при сборе их конденсата экспериментатор получает ту же самую жидкость. Другими словами, никакими физическими методами нельзя отличить азеотропную смесь от чистой жидкости, обе системы ведут себя как однокомпонентные, т. е. содержащие одно вещество.

В общем случае принципиальным признаком однокомпонентной системы является равенство составов всех равновесных фаз, независимо от того, составлена ли данная система из одного (чистое вещество), двух (как азеотропная смесь) или даже трех различных веществ (как в случае возгонки хлорида аммония по уравнению $\text{NH}_4\text{Cl}_{\text{тв}} \rightleftharpoons \text{NH}_3_{\text{газ}} + \text{HCl}_{\text{газ}}$). В последнем случае и в твердой, и в газообразной фазах молярное соотношение элементов одинаково: $\text{N} : \text{H} : \text{Cl} = 1 : 4 : 1$.

Рассчитаем число степеней свободы азеотропной смеси этанола и воды. По правилу фаз Гиббса (2.10) для изобарических условий, $f = k - \phi + 1 = 1 - 2 + 1 = 0$. Равновесие двух фаз азеотропной смеси является *нонвариантным равновесием*. Это означает, что одинаковые по составу водно-спиртовой раствор и его насыщенный пар могут существовать в равновесии только при указанном в условии примера соотношении спирта и воды, равном 95,57 мас. % $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и 4,43 мас. % H_2O , и постоянной температуре кипения $78,15^{\circ}\text{C}$.

В общем случае, при заданном давлении, азеотропные смеси образуются при одном-единственном сочетании состава данного раствора и его температуры кипения, численные значения которых никак не связаны между собой и целиком определяются природой системы. Такие системы при фиксированном давлении ($P = \text{const}$) не имеют ни одной степени свободы, или, другими словами, их параметры состояния не могут быть изменены экспериментатором.

3. ОДНОКОМПОНЕНТНЫЕ ГЕТЕРОГЕННЫЕ СИСТЕМЫ

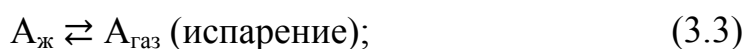
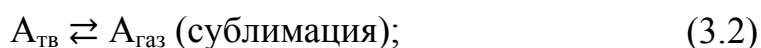
3.1. Диаграмма состояния однокомпонентной гетерогенной системы, составленной из одного чистого вещества

В однокомпонентных системах, составленных из одного индивидуального (чистого) вещества, возможно существование только одной газовой фазы, одной жидкой фазы и нескольких твердых фаз (кристаллические модификации). Однако одновременно в равновесии могут находиться не более трех фаз. Действительно, как следует из правила фаз Гиббса (2.3), число фаз $\phi = k + 2 - f$, или, поскольку $k = 1$, $\phi = 3 - f$. Минимальное значение, которое может в самом общем случае принимать число степеней свободы f , равно нулю. Поэтому *максимальное число фаз в равновесной однокомпонентной системе равно: $3 - 0 = 3$* (при вариантности, равной нулю). Из этих же соображений следует, что *максимальное число степеней свободы, которыми может обладать однокомпонентная система, равно двум*: т. к. минимальное число фаз в системе равно единице, то для однофазной однокомпонентной системы по правилу фаз Гиббса $f = 1 - 1 + 2 = 2$.

Итак, однокомпонентная система может быть однофазной (гомогенной), двух- и трехфазной (гетерогенной) и иметь число степеней свободы, равное соответственно двум, единице и нулю.

Каждая из равновесных фаз в такой системе имеет одинаковый и постоянный состав, который не изменяется при переходе вещества из одной фазы в другую. Как уже отмечалось ранее, это означает, что *состав фаз не является переменной, которая влияет на состояние однокомпонентной системы*. Только два внешних параметра – давление P и температура T – определяют ее термодинамические свойства.

В двухфазной равновесной системе, составленной из индивидуального вещества (обозначим его символом A), возможны следующие фазовые переходы:



$$A_{\text{тв.}\alpha} \rightleftharpoons A_{\text{тв.}\beta} \text{ (полиморфное превращение).} \quad (3.4)$$

Процесс, обратный (3.1), называется кристаллизацией, процессы, обратные (3.2) и (3.3), – конденсацией. Процессы сублимации и испарения часто объединяют под общим названием процессов парообразования.

Газ, находящийся в равновесии с кристаллическим либо жидким веществом, называется насыщенным паром. Давление насыщенного пара ($P_{\text{нас}}$) чистого вещества зависит только от температуры по экспоненциальному закону. Если нанести на график экспериментальные зависимости $P_{\text{нас}} = P_{\text{нас}}(T)$ для чистого вещества, то получатся две экспоненциальные кривые AO и OK (рис. 3.1), имеющие одну общую точку O . Кривая AO соответствует равновесию (3.2), кривая OK – равновесию (3.3).

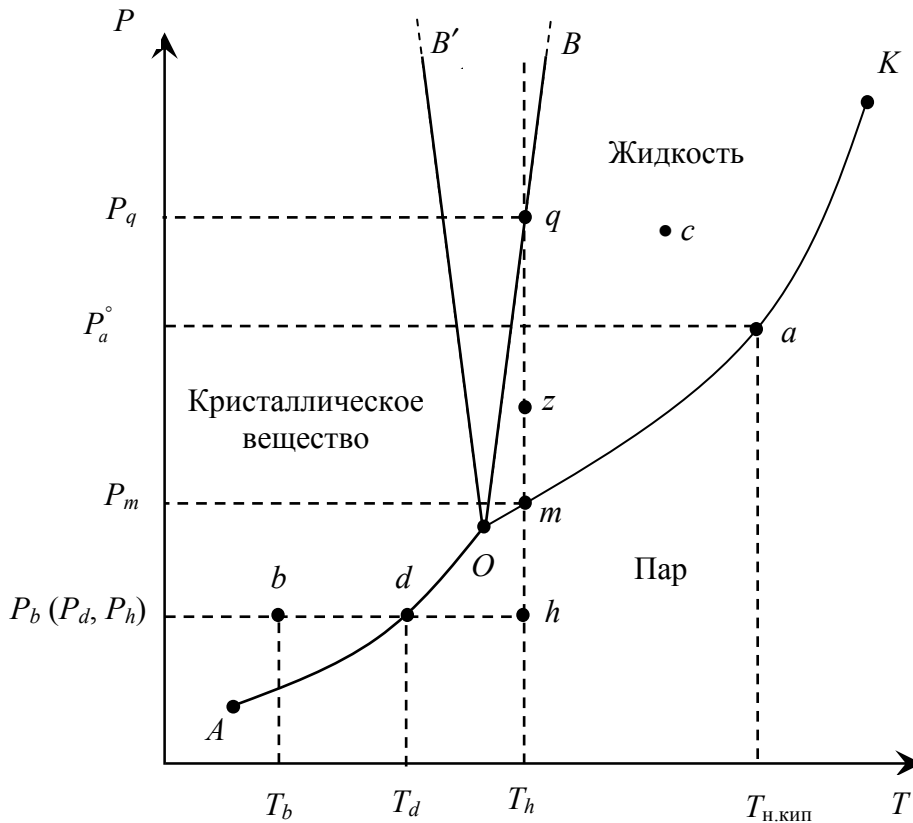


Рис. 3.1. Диаграмма состояния однокомпонентной системы (при отсутствии полиморфных превращений)

Для всех веществ давление насыщенного пара над твердым веществом зависит от температуры сильнее, чем давление насыщенного

пара над жидкостью. Бóльшая крутизна кривой сублимации AO объясняется бóльшей величиной теплоты сублимации вещества по сравнению с теплотой испарения. Подробнее этот вопрос рассмотрен в разделе 3.4 издания [2] и в разделе 3.3 настоящего пособия.

Экспериментальные измерения температуры плавления чистого кристаллического вещества при различном внешнем давлении показывают, что температура плавления подавляющего числа веществ увеличивается с ростом давления по экспоненциальному закону. Кривая OB на рис. 3.1 выражает зависимость $T_{\text{пл}} = T_{\text{пл}}(P)$ и соответствует равновесию (3.1). Эта зависимость представляет собой почти вертикальную (относительно оси температур) линию со слабым положительным наклоном в широком (до сотен атмосфер) интервале изменения давления, т. е. температура плавления чистого вещества очень слабо зависит от давления: чтобы увеличить температуру плавления на 1 К, требуется, в зависимости от природы вещества, повышение давления на десятки и даже сотни атмосфер. Обоснованием такого характера кривой плавления OB является уравнение Клапейрона – Клаузиуса (2.8) для процессов плавления и его термодинамический анализ (раздел 3.4 пособия [2]).

Среди огромного множества веществ, у которых функциональная зависимость $T_{\text{пл}} = T_{\text{пл}}(P)$ является возрастающей, есть несколько редких исключений. К ним относятся H_2O , As , Bi , Ga , Sb . Для этих веществ температура плавления с ростом давления уменьшается, соответственно, кривая плавления имеет отрицательный наклон (линия OB' на рис. 3.1).

В разделе 3.2 влияние давления на температуру плавления чистого вещества рассмотрено подробнее на основе анализа уравнения Клапейрона – Клаузиуса (примеры 3.4, 3.5).

Кривые AO , OK и OB (OB') на рис. 3.1 пересекаются в точке O , которая, как уже отмечалось в разделе 2, называется тройной точкой чистого вещества. Она отвечает такому состоянию вещества, когда в равновесии одновременно находятся три фазы:



Равновесие (3.5) является нонвариантным равновесием. Смысл этого утверждения подробно рассмотрен в примере 2.2.

В общем случае температура тройной точки чистых веществ принимает значения от совсем низких (≈ 14 К для H_2) до столь высоких, что их невозможно с достаточной степенью точности измерить экспериментально, как, например, у алмаза. Давление в тройной точке, как правило, невелико, примерно 10^{-3} атм или еще меньше.

Для воды $P_{\text{тр.т}} = 4,58$ мм рт. ст. (см. примеры 2.2 и 3.5). Одно из наиболее высоких значений $P_{\text{тр.т}}$ имеет диоксид углерода CO_2 – 5,2 атм.

Кривая испарения OK обрывается в критической точке K . В отличие от любой точки на кривой равновесия (3.3) критическая точка соответствует такому состоянию вещества, когда исчезает различие между жидкостью и паром, их свойства становятся тождественными, вещество переходит в особое критическое состояние. Критические параметры несут в себе важную информацию о чистом веществе и приводятся в справочных таблицах.

Линия плавления OB (OB') простирается вверх в область сколь угодно больших давлений.

Если вещество может существовать в нескольких кристаллических модификациях, то для каждого из равновесий (3.4) имеет место своя зависимость температуры полиморфного превращения от давления $T = T(P)$, и рис. 3.1 усложняется.

Рис. 3.1 представляет собой диаграмму состояния однокомпонентной системы при отсутствии полиморфных превращений (3.4). Диаграмма состояния однокомпонентной системы – это графическое выражение взаимосвязи между двумя параметрами (P и T), характеризующими все возможные фазовые равновесия чистого вещества, существующего в одной кристаллической модификации. Подобные диаграммы дают полную информацию о том, какое состояние вещества термодинамически устойчиво при заданных P и T , что произойдет с веществом при изменении давления и температуры в том или ином направлении и т. д. Чтобы научиться получать такую информацию, необходимо уяснить не только смысл тройной точки O и трех линий (AO , OK и OB (OB')), но и трех областей, ограниченных этими линиями.

Области, ограниченные линиями на диаграмме состояния однокомпонентной системы, соответствуют существованию одной фазы, т. е. это области существования гомогенных систем. Над кривой сублимации AO и слева от кривой плавления OB (OB') находится область существования кристаллического вещества, между кривой плавления OB (OB') и кривой испарения OK находится область существования жидкости, под кривой сублимации AO и кривой испарения OK – область существования пара, или газообразной фазы.

Любая точка на диаграмме называется фигуративной точкой системы и дает полное представление о состоянии системы. Например, фигуративная точка a на кривой испарения OK соответствует

равновесному сосуществованию двух фаз чистого вещества – жидкой и парообразной. Пусть давление насыщенного пара в этой системе равно: $P_a^\circ = 1$ атм. Как и в примере 2.3, обозначим соответствующую температуру кипения жидкого вещества символом $T_{н.кип}$ (нормальная температура кипения). Таким образом, точка a соответствует существованию жидкого вещества, кипящего при стандартном давлении. Вариантность такой системы равна единице, смысл этого утверждения подробно рассмотрен в примере 2.1 (раздел 2).

Рассмотрим несколько более сложных примеров чтения диаграммы, представленной на рис. 3.1.

Пример 3.1. Что произойдет, если некоторое количество жидкости (на диаграмме жидкость может быть представлена любой точкой, лежащей в гомогенной области существования жидкости, например фигуративной точкой c) поместить в термостат с температурой $T = T_b$ под давлением P_b ?

Решение. Пересечение двух линий, которые соответствуют численным значениям параметров состояния T_b и P_b , дает фигуративную точку b . Эта точка расположена в гомогенной области диаграммы, отвечающей существованию кристаллической фазы. Таким образом, при заданных условиях жидкость в термостате превратится в твердое вещество, закристаллизуется.

Пример 3.2. Какие фазовые превращения произойдут с веществом, находящимся при температуре T_b и давлении P_b , если его нагреть, не изменяя давления, до температуры T_h ?

Решение. Исходная система характеризуется фигуративной точкой b . При изобарическом ($P_b = \text{const}$) нагревании вещества его фигуративная точка на диаграмме будет перемещаться вдоль гипотетической горизонтальной линии $b d h$. Каждая точка на этой линии однозначно определяет состояние вещества.

На отрезке от точки b до точки d система остается однофазной, все фигуративные точки будут соответствовать кристаллическому состоянию вещества. В точке d при $T = T_d$ горизонтальная линия пересечет кривую сублимации $A O$, или кривую двухфазного равновесия (3.2). Как следует из диаграммы состояния, при температуре T_d и давлении P_d (P_b) кристаллическое вещество может существовать только в равновесии со своим насыщенным паром. В точке d число фаз $\phi = 2$. Определим вариантность этой системы. В данном случае, когда вещество сублимирует при заданном постоянном давлении, только температура является параметром состояния, и для расчета

числа степеней свободы следует применять правило фаз Гиббса (2.10) для изобарических условий: $f = k - \phi + 1$. Тогда $f = 1 - 2 + 1 = 0$. Это означает, что если вещество сублимирует при фиксированном давлении, то вся подводимая к нему теплота расходуется на процесс разрушения кристаллической решетки и перевод вещества в паробразное состояние, поэтому повышение температуры не наблюдается. До тех пор, пока все вещество полностью не перейдет в пар, ни один из двух параметров (P_d и T_d) не изменит своего численного значения. Давление не изменится по условию, а температура – как следствие заданного условия ($P_d = \text{const}$) и необходимости оставаться постоянной в соответствии с правилом фаз Гиббса. Таким образом, если в эксперименте кристаллическое вещество «заставляют» сублимировать, нагревая его при постоянном давлении, то повышение температуры вещества от T_d до T_h , несмотря на подводимую теплоту, не будет зафиксировано до того момента, пока не исчезнут последние следовые количества кристаллической фазы и система не станет однофазной. Другими словами, изобарно-изотермическая сублимация вещества является нонвариантным равновесием, в отличие от сублимации при изменяющихся P и T . Во втором случае, когда на систему не налагается требование постоянства давления, подводимая теплота идет не только на процесс сублимации, но и на повышение температуры вещества. Фигуративная точка такой двухфазной системы будет перемещаться слева направо и вверх по кривой сублимации AO , при этом давление насыщенного пара над кристаллическим веществом будет изменяться в строгом соответствии с температурной зависимостью $P_{\text{нас}} = P_{\text{нас}}(T)$, графическим выражением которой и является кривая AO . Любая точка, лежащая на кривой AO , соответствует двухфазному моновариантному равновесию: $f = k - \phi + 2 = 1 - 2 + 2 = 1$. Термодинамический анализ подобных равновесий дан также в примере 2.1 (раздел 2).

Пример 3.3. Что произойдет с веществом, находящимся в состоянии ненасыщенного пара при температуре T_h и давлении P_b , если его сжать изотермически до давления P_q ?

Р е ш е н и е. Изотермический ($T = \text{const}$) процесс сжатия пара выражается вертикальной линией, выходящей из фигуративной точки h , которая характеризует исходное состояние системы. При повышении давления до величины P_m система становится двухфазной, пар конденсируется, появляется жидкость. Данному равновесию соответствует фигуративная точка m . Число степеней свободы рассчитывается по правилу фаз Гиббса (2.10) для изотермических условий:

$f = k - \phi + 1$. Поэтому $f = 1 - 2 + 1 = 0$. Это значит, что конденсация пара в изотермических условиях является неинвариантным равновесием: пока пар конденсируется в жидкость, ни давление, ни температура не могут измениться, система не имеет ни одной степени свободы. Отметим, что процесс конденсации пара является экзотермическим ($\Delta H < 0$), поэтому во избежание нагревания вещества должен быть обеспечен отвод теплоты из системы. Закончится конденсация пара при том же давлении P_m , при котором она и началась.

После того, как весь пар превратится в жидкость, система станет однофазной и моновариантной: $f = k - \phi + 1 = 1 - 1 + 1 = 1$. Теперь сжатие вещества проявится уже в повышении давления в системе. Фигуративная точка системы (например, точка z) попадает в гомогенную область существования жидкости, и по мере дальнейшего повышения давления фазовое состояние вещества не изменяется. Новая фаза появится при давлении P_q , которому соответствует фигуративная точка q . Начнется кристаллизация жидкости, и равновесие вновь станет неинвариантным: $f = 1 - 2 + 1 = 0$. Несмотря на то, что на систему оказывает давление, его величина P_q не изменится до тех пор, пока вся жидкость не закристаллизуется. После исчезновения последней капли жидкости у системы появится одна степень свободы: $f = 1 - 1 + 1 = 1$. Теперь сжатие вещества проявится в повышении давления. Дальнейшее повышение давления не изменит фазовое состояние вещества, чему соответствует перемещение фигуративной точки q вверх по вертикальной линии в гомогенной области существования кристаллов.

3.2. Применение уравнения Клапейрона – Клаузиуса для описания фазовых равновесий в однокомпонентных системах. Определение энтальпий сублимации, испарения и плавления по уравнению Клапейрона – Клаузиуса

Уравнение Клапейрона – Клаузиуса (2.8), представленное в разделе 2 для процесса плавления, справедливо для всех фазовых превращений вещества – сублимации, испарения и плавления:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{\phi, \pi}}{T_{\phi, \pi} \Delta V_{\phi, \pi}}, \quad (3.6)$$

где производная dP/dT – угловой коэффициент для кривых сублимации, испарения и плавления (или температурный коэффициент давления для фазового перехода); $\Delta H_{\phi, \pi}$ – энтальпия (или тепловой эффект)

перехода 1 моль чистого вещества из одной фазы в другую; $T_{ф.п}$ – температура, при которой две фазы находятся в равновесии; $\Delta V_{ф.п}$ – изменение молярного объема вещества при фазовом превращении.

Как известно, процессы парообразования (сублимация и испарение) протекают с поглощением теплоты ($\Delta H_{\text{парообр}} > 0$) и значительным увеличением молярного объема ($\Delta V_{\text{парообр}} > 0$, т. к. $V_{\text{пар}} \gg V_{\text{ж}}$ и $V_{\text{пар}} \gg V_{\text{тв}}$). Поэтому для процессов парообразования производная $dP/dT > 0$ и кривые AO (сублимация) и OK (испарение) на диаграммах состояния однокомпонентной системы имеют положительный наклон (рис. 3.1). При этом кривая сублимации AO по сравнению с кривой испарения OK имеет более крутой ход, т. к. $\Delta H_{\text{субл}} > \Delta H_{\text{исп}}$ и $(dP/dT)_{\text{субл}} \gg (dP/dT)_{\text{исп}}$.

Процесс плавления также эндотермичен ($\Delta H_{\text{пл}} > 0$), и для подавляющего большинства индивидуальных веществ протекает с увеличением объема ($V_{\text{ж}} > V_{\text{тв}}$ и $\Delta V_{\text{пл}} > 0$). Однако молярный объем веществ при плавлении изменяется незначительно, т. к. $V_{\text{ж}} \approx V_{\text{тв}}$. Небольшая величина $\Delta V_{\text{пл}}$ в знаменателе дроби в правой части уравнения (3.6) соответствует большим численным значениям положительного углового коэффициента $(dP/dT)_{\text{пл}}$. Кроме того, поскольку молярные объемы жидкости и кристалла обнаруживают слабую температурную зависимость, величина $\Delta V_{\text{пл}} = V_{\text{ж}} - V_{\text{тв}}$ в (3.6) практически не зависит от температуры.

Слабую температурную зависимость имеет также и энтальпия плавления веществ $\Delta H_{\text{пл}}$. Поэтому угловой коэффициент $(dP/dT)_{\text{пл}}$ остается практически неизменным даже при значительном изменении значений параметров P и T , и кривая плавления представляет собой почти вертикальную (относительно оси температур) зависимость со слабым положительным наклоном в широком (до сотен атмосфер) интервале изменения давления.

При рассмотрении процесса плавления иногда удобнее исходить не из углового коэффициента $(dP/dT)_{\text{пл}}$, а из обратной ему производной температуры по давлению $(dT/dP)_{\text{пл}}$. Это связано с тем, что из двух параметров, характеризующих процесс плавления, независимым, т. е. тем, которым может управлять экспериментатор, является давление. Температура при этом изменяется как функция давления: $T_{\text{пл}} = T_{\text{пл}}(P)$. И, таким образом, по величине производной $(dT/dP)_{\text{пл}}$ можно количественно проследить влияние давления на температуру плавления вещества. Так же как и угловой коэффициент $(dP/dT)_{\text{пл}}$, производная $(dT/dP)_{\text{пл}}$ положительна, однако, в отличие от первого, очень

мала по величине. Отсюда следует, что даже значительное увеличение давления слабо повышает температуру плавления вещества.

Как уже отмечалось в разделе 3.1, для некоторых веществ, среди которых самым известным является вода, величина $(dP/dT)_{пл}$ отрицательна, чему соответствует отрицательный наклон кривой плавления OB' на рис. 3.1. У этих веществ плотность в кристаллическом состоянии меньше плотности в жидком. При плавлении твердой воды (льда) структура воды становится более компактной, и молярный объем жидкой воды по сравнению с молярным объемом льда уменьшается. Напротив, при замерзании воды происходит увеличение ее объема: $V_{тв} \gg V_{ж}$ и $\Delta V_{пл} < 0$.

Аномальное уменьшение объема вещества при плавлении и приводит к нетипичной зависимости температуры плавления от давления: если для большинства веществ с увеличением давления температура плавления увеличивается, то для воды, у которой ряд других свойств также проявляют аномальный характер, температура плавления при увеличении давления уменьшается (подробнее см. примеры 3.4, 3.5).

При расчетах по уравнению (3.6) следует иметь в виду, что тепловой эффект фазовых переходов $\Delta H_{ф.п}$ и соответствующее изменение объема $\Delta V_{ф.п}$ зависят от температуры, поэтому угловой коэффициент dP/dT для кривых сублимации, испарения и плавления является *переменной величиной*. Однако в нешироком интервале изменения температуры (ΔT) и давления (ΔP) можно принять, что $\Delta H_{ф.п} \approx \text{const}$, $\Delta V_{ф.п} \approx \text{const}$. Тогда имеем приближение:

$$\frac{dP}{dT} \approx \frac{\Delta P}{\Delta T} \approx \frac{\Delta H_{ф.п}}{T_{ф.п} \Delta V_{ф.п}} \approx \text{const}, \quad (3.7)$$

или

$$\frac{dT}{dP} \approx \frac{\Delta T}{\Delta P} \approx \frac{T_{ф.п} \Delta V_{ф.п}}{\Delta H_{ф.п}} \approx \text{const}. \quad (3.8)$$

Очевидно, что приближение (3.7) лучше всего работает для процесса плавления.

Значение $\Delta H_{ф.п}$ в уравнении Клапейрона – Клаузиуса выражается в джоулях на моль (Дж/моль, или Дж · моль⁻¹), $\Delta V_{ф.п}$ – в кубических метрах на моль (м³/моль, или м³ · моль⁻¹), давление P – в паскалях (Па) или ньютонах на квадратный метр (Н/м², или Н · м⁻²).

На практике давление удобнее измерять и представлять в атмосферах (атм) или миллиметрах ртутного столба (мм рт. ст.), поэтому полезно помнить соотношения между различными единицами измерения давления:

$$1 \text{ атм} = 1,01325 \cdot 10^5 \text{ Па (Н} \cdot \text{м}^{-2}\text{)} = 760 \text{ мм рт. ст.}; \quad (3.9)$$

$$1 \text{ мм рт. ст.} = 133,3 \text{ Па (Н} \cdot \text{м}^{-2}\text{)}. \quad (3.10)$$

Пример 3.4. Нормальная (при $P^\circ = 1 \text{ атм}$) точка плавления $T_{\text{н.пл}}$ воды (льда) равна 0°C . Молярная энтальпия плавления льда при этой температуре равна $6,0024 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, молярные объемы льда и жидкой воды в этом состоянии равны соответственно $19,6344 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ и $18,0036 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$. Рассчитать изменение давления, которое потребуется для понижения температуры плавления льда на 1 К .

Решение. Рассчитываем изменение молярного объема при плавлении льда:

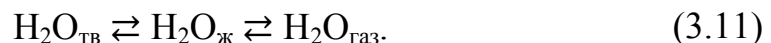
$$\begin{aligned} \Delta V_{\text{пл}} &= V_{\text{ж}} - V_{\text{тв}} = 18,0036 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1} - \\ &- 19,6344 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1} = -1,6308 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}. \end{aligned}$$

Воспользуемся приближением (3.7) для определения величины dP/dT :

$$\begin{aligned} \frac{dP}{dT} &= \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{T_{\text{пл}} \Delta V_{\text{пл}}} = \frac{6002,4 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}}{273,15 \cdot (-1,6308 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1})} = \\ &= -13,47 \cdot 10^6 \text{ Па} \cdot \text{К}^{-1} = (-13,47 \cdot 10^6 \text{ Па} \cdot \text{К}^{-1}) / (1,01325 \cdot 10^5 \text{ Па} \cdot \text{атм}^{-1}) = \\ &= -133 \text{ атм} \cdot \text{К}^{-1}. \end{aligned}$$

Таким образом, для *понижения* точки плавления льда на 1 К необходимо *увеличить* давление на 133 атм . Обратная величина dT/dP равна $-1/133 \text{ К} \cdot \text{атм}^{-1} = -0,0075 \text{ К} \cdot \text{атм}^{-1}$. Это значит, что повышение давления на 1 атм понижает точку плавления льда всего на $0,0075 \text{ К}$.

Пример 3.5. В тройной точке воды в равновесии находятся три фазы:



Давление насыщенного пара воды в тройной точке равно $4,58 \text{ мм рт. ст.}$ Используя данные предыдущего примера, рассчитать температуру плавления воды $T_{\text{тр.т}}$ в тройной точке.

Р е ш е н и е. В условии предыдущего примера 3.4 даны параметры нормальной точки плавления воды: $P^\circ = 1 \text{ атм}$, $t_{\text{н.пл}} = 0^\circ\text{С}$. Значение производной dT/dP равно $-0,0075 \text{ К} \cdot \text{атм}^{-1}$.

Выразим давление в тройной точке в атмосферах:

$$P_{\text{тр.т}} = \frac{4,58 \text{ мм рт. ст.}}{760 \text{ мм рт. ст.} \cdot \text{атм}^{-1}} = 6,03 \cdot 10^{-3} \text{ атм.}$$

Обозначим параметры нормальной точки плавления воды через P_1 и T_1 , а параметры тройной точки воды – через P_2 и T_2 . Тогда изменение давления ΔP при переходе вещества из нормальной точки плавления в тройную равно:

$$\Delta P = P_{\text{тр.т}} - P^\circ = P_2 - P_1.$$

Изменение температуры ΔT при переходе воды из нормальной точки плавления в тройную равно:

$$\Delta T = T_{\text{тр.т}} - T_{\text{н.пл}} = T_2 - T_1.$$

В соответствии с приближением (3.8) запишем:

$$-0,0075 \text{ К} \cdot \text{атм}^{-1} = \frac{dT}{dP} = \frac{\Delta T}{\Delta P} = \frac{T_2 - T_1}{P_2 - P_1}.$$

Из последнего соотношения находим значение $T_2 = T_{\text{тр.т}}$:

$$\begin{aligned} T_2 - T_1 &= \frac{dT}{dP} \cdot (P_2 - P_1); \quad T_2 = T_1 + \frac{dT}{dP} \cdot (P_2 - P_1) = \\ &= 273,15 \text{ К} + (-0,0075 \text{ К} \cdot \text{атм}^{-1}) \cdot (6,03 \cdot 10^{-3} \text{ атм} - 1 \text{ атм}) = \\ &= 273,15 \text{ К} + (-0,0075 \text{ К} \cdot \text{атм}^{-1}) \cdot (-0,994 \text{ атм}) = \\ &= 273,15 \text{ К} + 0,01 \text{ К} = 273,16 \text{ К}. \end{aligned}$$

Итак, в тройной точке $T_{\text{тр.т}} = 273,16 \text{ К} = 0,01^\circ\text{С}$. Это значит, что температура, при которой в равновесии находятся плавящийся лед, вода и насыщенный водяной пар при давлении 4,58 мм рт. ст., и температура плавления льда при стандартном давлении 1 атм, равная $0,0^\circ\text{С}$, различаются очень незначительно – всего на одну сотую градуса. Обратим также внимание на то, что в соответствии с отрицательным значением $dT/dP = -0,0075 \text{ К} \cdot \text{атм}^{-1}$ *понижение* давления примерно на 1 атм (от стандартного до давления в тройной точке) действительно приводит к *увеличению* температуры плавления воды (кривая OB' на рис. 3.1).

Пример 3.6. Как изменится нормальная температура кипения воды при уменьшении давления на 1 мм рт. ст.?

При расчетах иметь в виду следующие данные: молярная энтальпия испарения воды ΔH_{373}° при $P^\circ = 1$ атм и $T_{н.кип.} = 373,15$ К равна $40,646$ кДж \cdot моль $^{-1}$. При этих условиях молярный объем $V_{ж}$ жидкой воды равен $18,78$ см 3 \cdot моль $^{-1}$, молярный объем $V_{пар}$ водяного пара – $30,199$ л \cdot моль $^{-1}$.

Решение. Рассчитаем изменение молярного объема в процессе испарения воды $\Delta V_{исп} = V_{пар} - V_{ж}$, предварительно выразив молярные объемы $V_{пар}$ и $V_{ж}$ в кубических метрах:

$$\begin{aligned}\Delta V_{исп} &= 30,199 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1} - 18,78 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1} = \\ &= 30,18 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}.\end{aligned}$$

По уравнению (3.7) рассчитываем величину dP/dT :

$$\begin{aligned}\frac{dP}{dT} &= \frac{\Delta H_{исп}}{T \Delta V_{исп}} = \frac{40\,646 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}}{373,15 \cdot 30,18 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}} = \\ &= 3,609 \cdot 10^3 \text{ Па} \cdot \text{К}^{-1} = \frac{3,609 \cdot 10^3 \text{ Па} \cdot \text{К}^{-1}}{133,3 \text{ Па} \cdot \text{мм рт. ст.}} = \\ &= 27,07 \text{ мм рт. ст.} \cdot \text{К}^{-1}.\end{aligned}$$

Отсюда обратная величина

$$\frac{dT}{dP} = \frac{1}{27,07 \text{ К} \cdot (\text{мм рт. ст.})^{-1}} = 0,037 \text{ К} \cdot (\text{мм рт. ст.})^{-1}.$$

Таким образом, при *понижении* стандартного давления на 1 мм рт. ст. нормальная температура кипения воды *уменьшается* примерно на 0,04 К. Как известно, в высокогорных районах, где атмосферное давление существенно ниже 1 атм, вода закипает при 90°C и еще более низких температурах. В этих случаях к температуре кипения не применим термин «нормальная температура кипения».

Пример 3.7. По экспериментальной зависимости $\ln P_{нас} = f(10^3/T)$ для кристаллического и жидкого гексафторида урана UF_6 , представленной на рис. 3.2, определить энтальпию сублимации $\Delta H_{субл}$ и энтальпию испарения $\Delta H_{исп}$ гексафторида урана UF_6 . По энтальпии сублимации и энтальпии испарения рассчитать энтальпию плавления UF_6 . Величина давления насыщенного пара на графике выражена в атмосферах. Значения обратной температуры $1/T$ для удобства

представления численных данных (тысячные доли единицы) увеличены в 1000 раз и выражены в виде $10^3/T$.

Р е ш е н и е. Предварительно нужно прочитать материал, представленный в примерах 2.1 и 2.2 (раздел 2), теоретический материал раздела 3.1, а также ознакомиться с применением интегральной формы уравнения Клапейрона – Клаузиуса для аналитического определения характеристик процессов парообразования вещества (раздел 3.3, уравнения (3.28)–(3.31) и рис. 3.1 в пособии [2]).

На рис. 3.2 линия AO соответствует процессу сублимации (3.2), линия OK – процессу испарения (3.3) вещества, точка O является тройной точкой, которой соответствует трехфазное равновесие (3.5).

В разделе 2 было отмечено, что в координатах $\ln P - 1/T$ температурная зависимость давления насыщенного пара над кристаллическим и жидким веществами выражается прямой линией – двучленом (2.5), параметры A и B которого связаны с термодинамическими характеристиками процессов сублимации и испарения выражениями (2.6) и (2.7).

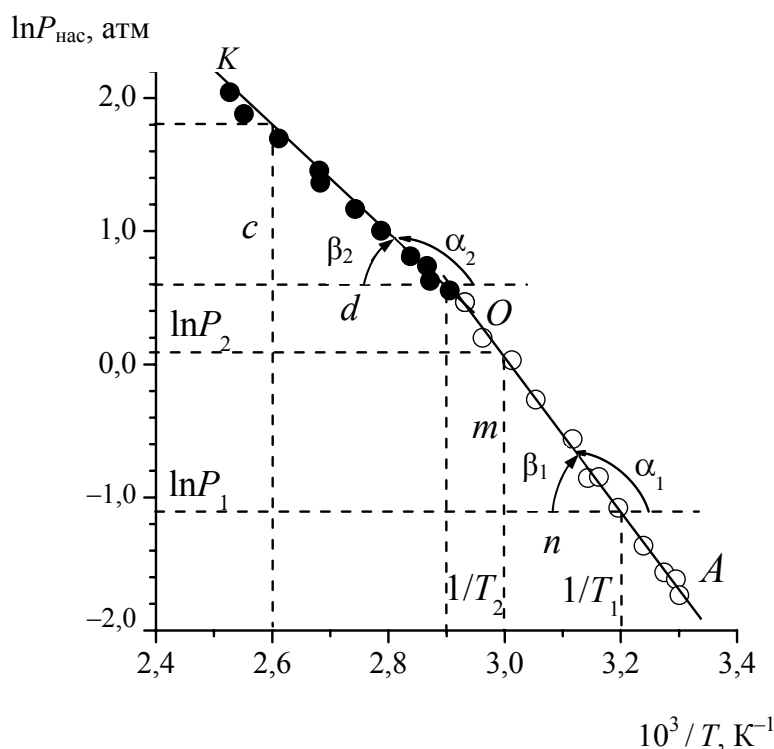


Рис. 3.2. Определение энтальпии сублимации и энтальпии испарения вещества графическим методом с помощью уравнения Клапейрона – Клаузиуса

Уравнение (2.5) можно записать в виде:

$$\ln P_{\text{нас}} = \text{const} - \frac{\Delta H_{\text{ф.п}}^{\circ}}{R} \cdot \frac{1}{T}, \quad (3.12)$$

где $\Delta H_{\text{ф.п}}^{\circ}$ – энтальпия сублимации (испарения) вещества.

Значения $\Delta H_{\text{субл}}$ и $\Delta H_{\text{исп}}$ рассчитываются по формулам:

$$\Delta H_{\text{субл}} = -Rt\alpha_1 = Rtg\beta_1; \quad (3.13)$$

$$\Delta H_{\text{исп}} = -Rt\alpha_2 = Rtg\beta_2. \quad (3.14)$$

В формулах (3.13) и (3.14) α_1 и α_2 – углы, которые образуют с осью обратной температуры $1/T$ прямолинейные зависимости $\ln P_{\text{нас}}$ для процессов сублимации (угол α_1) и испарения (угол α_2).

Углы α_1 и β_1 – смежные, так же как углы α_2 и β_2 . Тангенс острых углов положителен по величине и легко определяется по отношению катетов соответствующих треугольников. На рис. 3.2 катеты треугольника на линии сублимации обозначены символами m и n , на линии испарения – символами c и d .

Таким образом, вначале строим два произвольных прямоугольных треугольника – один с острым углом β_1 на линии сублимации AO , второй с острым углом β_2 на линии испарения OK .

Рассчитываем $\text{tg}\beta_1 = m/n$. Поскольку тангенс острого угла положителен, берутся абсолютные значения катетов m и n с учетом масштаба, в котором построена графическая зависимость $\ln P_{\text{нас}} = f(10^3/T)$.

Противолежащий катет m равен: $\ln P_2 - \ln P_1 = \ln(P_2/P_1)$. Единицы измерения давления сокращаются при делении P_2 на P_1 , отсюда следует два вывода: во-первых, величина $\ln P_2 - \ln P_1$ безразмерна; во-вторых, выбор единиц измерения P и соответствующее этому выбору изменение численных значений давления под знаком логарифма никак не влияет на величину катета m и на величину $\text{tg}\beta_1$. Чаще всего для получения и представления экспериментальных данных по давлению насыщенного пара веществ используют наиболее удобные атмосферы или миллиметры ртутного столба.

При расчете катета n его численное значение необходимо умножить на 10^{-3} для того, чтобы величина $\text{tg}\beta_1$ соответствовала уравнению (3.12) и формуле (3.13), в которых температура представлена в виде простой дроби $1/T$.

$$m = |\ln P_2 - \ln P_1| = |0,10 - (-1,12)| = 1,22;$$

$$n = \left| \frac{10^3}{T_2} - \frac{10^3}{T_1} \right| \cdot 10^{-3} = |3,00 \text{ K}^{-1} - 3,20 \text{ K}^{-1}| \cdot 10^{-3} =$$

$$= |-0,20 \text{ K}^{-1}| \cdot 10^{-3} = 2,0 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}.$$

Получаем: $\text{tg}\beta_1 = m/n = 1,22/(2,0 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}) = 6,10 \cdot 10^3 \text{ K}$.

По формуле (3.13)

$$\Delta H_{\text{субл}} = R \text{tg}\beta_1 = 8,314 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 6,10 \cdot 10^3 \text{ K} =$$

$$= 50\,715 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} = 50,72 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Аналогично рассчитываем энтальпию испарения UF_6 , однако уже по температурной зависимости $\ln P_{\text{нас}}$ над жидкостью, т. е. по прямой ОК:

$$c = |1,80 - 0,60| = 1,20;$$

$$d = |2,90 \text{ K}^{-1} - 2,60 \text{ K}^{-1}| \cdot 10^{-3} = 3,00 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1};$$

$$\text{tg}\beta_2 = c/d = 1,20/(3,00 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}) = 4,00 \cdot 10^3 \text{ K}.$$

По формуле (3.14)

$$\Delta H_{\text{исп}} = R \text{tg}\beta_2 = 8,314 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 4,00 \cdot 10^3 \text{ K} =$$

$$= 33\,256 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} = 33,26 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Как и следовало ожидать, $\Delta H_{\text{субл}} > \Delta H_{\text{исп}}$.

Рассчитываем энтальпию плавления из соотношения $\Delta H_{\text{субл}} = \Delta H_{\text{исп}} + \Delta H_{\text{пл}}$:

$$\Delta H_{\text{пл}} = 50,72 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} - 33,26 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} = 17,46 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

В заключение отметим следующее. Интервал температур, для которого используется зависимость $\ln P_{\text{нас}} = f(1/T)$ над кристаллическим или жидким веществом, не должен быть велик. Только в этом случае можно без ущерба для точности расчетов пренебречь температурной зависимостью энтальпии сублимации и энтальпии испарения и считать, что найденные значения $\Delta H_{\text{субл}}$ и $\Delta H_{\text{исп}}$ постоянны во всем исследуемом интервале температур и давлений.

Пример 3.8. Определить нормальную температуру кипения тетрахлорида метана (четырёххлористого углерода) CCl_4 , если его теплота испарения равна 30,782 кДж/моль, а давление насыщенного пара при температуре $t = 70^\circ\text{C}$ равно 621,0 мм рт. ст.

Решение. Для решения этой задачи необходимо воспользоваться интегральной формой уравнения Клапейрона – Клаузиуса для процессов парообразования вещества, включающего в себя два значе-

ния давления насыщенного пара P_1 и P_2 соответственно для двух температур T_1 и T_2 :

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H_{\text{парообр}}^{\circ}}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = \frac{\Delta H_{\text{парообр}}^{\circ}}{R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}. \quad (3.15)$$

Нормальной температуре кипения $T_{\text{н.кип}}$ соответствует стандартное давление, равное 1 атм, или 101 325 Па. Поскольку в уравнении (3.15) стоит отношение давлений насыщенного пара, не имеет значения, в каких единицах подставлять в это уравнение величины P_1 и P_2 (в миллиметрах ртутного столба, атмосферах или паскалях). Выразим давление в паскалях, учитывая соотношение (3.10):

$$P_1 = 621,0 \text{ мм рт. ст.} \cdot 133,3 \text{ Па} \cdot (\text{мм рт. ст.})^{-1} = 82,78 \cdot 10^3 \text{ Па};$$

$$P_2 = 101 \text{ 325 Па};$$

$$T_1 = 343 \text{ К};$$

$$T_2 = T_{\text{н.кип}} = ?$$

Подставляем численные значения $\Delta H_{\text{исп}}^{\circ}$, P_1 , P_2 и T_1 в уравнение (3.15), получаем:

$$\ln \frac{101 \text{ 325 Па}}{82 \text{ 780 Па}} = \frac{30 \text{ 782 Дж} \cdot \text{моль}^{-1}}{8,314 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}} \cdot \left(\frac{1}{343 \text{ К}} - \frac{1}{T_2} \right).$$

Отсюда находим: $T_2 = T_{\text{н.кип}} = 349,5 \text{ К}$ ($76,5^{\circ}\text{C}$) – нормальная температура кипения CCl_4 .

4. ДВУХКОМПОНЕНТНЫЕ ГЕТЕРОГЕННЫЕ СИСТЕМЫ

4.1. Двухкомпонентные системы, составленные из двух летучих жидкостей, неограниченно растворимых друг в друге. Расчеты по диаграммам состояния с применением правила рычага

Когда две жидкости (обозначим их символами А и В) неограниченно растворимы друг в друге, они образуют двухкомпонентные растворы при любых соотношениях. Примерами таких растворов являются системы вода – этиловый спирт, вода – уксусная кислота. Подобные смеси могут, в зависимости от условий, быть как двухфазными (раствор в равновесии со своим насыщенным паром), так и однофазными (только раствор или только ненасыщенный пар).

Состав жидкой и паровой фаз удобнее всего выражать через молярную или массовую долю компонентов. В разделе 2 были введены следующие обозначения: x_i – молярный состав раствора, y_i – молярный состав пара по i -му компоненту.

Молярные доли двух компонентов в любой фазе связаны между собой простым выражением

$$x_A + x_B = 1, \quad (4.1)$$

из которого следует, что для однозначного определения фазового состава достаточно знать значение молярной доли только одного (любого из двух) компонента.

Помимо состава фаз термодинамическое состояние двухкомпонентных летучих смесей характеризуется значениями температуры и давления. Поэтому в общем случае параметрами состояния рассматриваемых систем являются:

- 1) T, P и x_A (x_B) – когда имеется только раствор;
- 2) T, P и y_A (y_B) – когда имеется только ненасыщенный пар;
- 3) T, P, x_A (x_B) и y_A (y_B) – когда в равновесии находятся раствор и его насыщенный пар.

Однако на практике двухкомпонентные летучие смеси исследуют либо при постоянном давлении ($P = \text{const}$), либо при постоянной температуре ($T = \text{const}$). Соответственно различают два типа диаграмм состояния: «давление – состав» (изотермическая) и «температура – состав» (изобарическая) [2]. Следовательно, число параметров состояния системы уменьшается на единицу, и для изотермических диа-

грамм ими являются давление и состав фаз, для изобарических – температура и состав фаз.

Именно поэтому в подобных случаях правило фаз Гиббса записывается в виде уравнения (2.10), в котором изменяющимся внешним параметром является температура или давление.

Для выполнения задачи № 2 второй контрольной работы вначале необходимо ознакомиться с материалом раздела 3.7 пособия [2], в котором дано описание диаграмм состояния двухкомпонентных систем типа «жидкость – пар» для случая неограниченной взаимной растворимости компонентов в жидкой фазе. После того как будет усвоен смысл всех линий, областей и особых точек на диаграммах, следует научиться «читать» диаграммы состояния. Это значит, что мыслить нужно не точками или областями, которые соответствуют определенным состояниям системы, а *процессами*, т. е. понимать суть фазовых превращений, которые имеют место при *изменении* внешней переменной или исходного состава смеси. Например, по изобарической диаграмме типа «жидкость – пар» описать процесс фазовых превращений при нагревании исходного раствора с известным содержанием компонентов означает: показать, при какой температуре в системе появится новая фаза, назвать эту фазу, определить по диаграмме, каков будет молярный состав равновесных фаз, как он будет изменяться при изменении температуры, при какой температуре возможно исчезновение какой-либо фазы и каков ее состав. Детальное рассмотрение фазовых превращений, протекающих при изобарическом нагревании двухкомпонентного жидкого раствора, проведено для системы, представленной на рис. 3.10 в пособии [2].

При рассмотрении любых фазовых переходов необходимо определять число степеней свободы системы для каждого равновесия и пояснять полученный результат, как это сделано в разделе 2 (примеры 2.3 и 2.4) для двухфазных систем вода – уксусная кислота и вода – этиловый спирт.

Для двухфазных гетерогенных систем требуется также уметь рассчитывать массы (количества) сосуществующих фаз по правилу рычага (рис. 3.9 в пособии [2]) и определять массы (количества) компонентов в каждой фазе.

Пример 4.1. Смесь, полученная при смешении 14 моль азотной кислоты и 6 моль воды, нагрета при постоянном давлении $P^\circ = 1$ атм до температуры $t = 108^\circ\text{C}$. С помощью диаграммы состояния температура – состав системы $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3$ определить, сколько моль воды при $t = 108^\circ\text{C}$ находится в растворе и сколько – в паре?

Решение. Изобарическая ($P^\circ = 1$ атм) диаграмма состояния системы $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3$ приведена на рис. 4.1 по данным справочника [3].

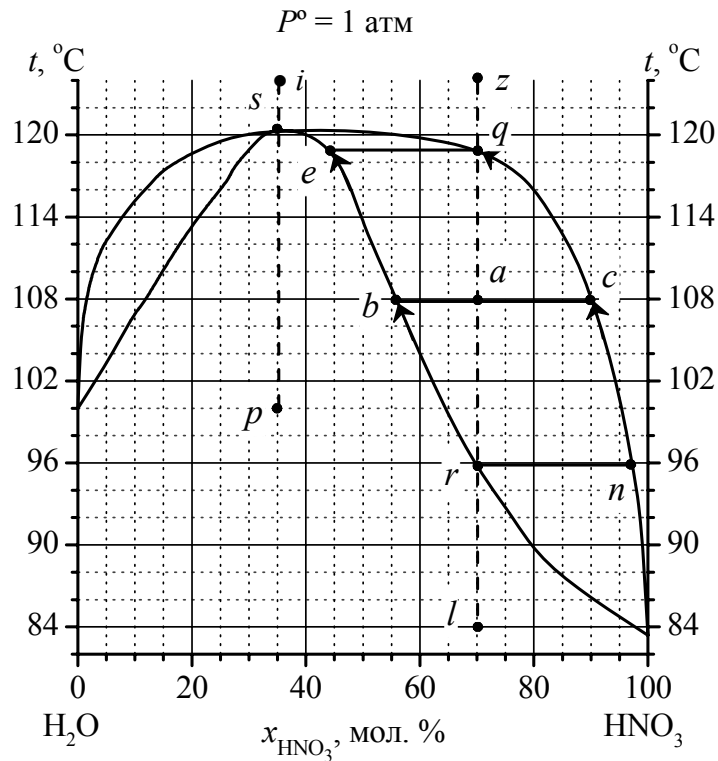


Рис. 4.1. Изобарическая диаграмма состояния системы $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3$

1. Определяем состав системы в целом (т. н. брутто-состав) в молярных долях компонентов, которые обозначим через $x'_{\text{H}_2\text{O}}$ и x'_{HNO_3} .

Количество веществ n_0 (моль) во всей системе равно:

$$n_0 = n(\text{H}_2\text{O}) + n(\text{HNO}_3) = 6 \text{ моль} + 14 \text{ моль} = 20 \text{ моль};$$

$$x'_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{n(\text{H}_2\text{O})}{n_0} \cdot 100\% = \frac{6}{20} \cdot 100\% = 30 \text{ мол. \%};$$

$$x'_{\text{HNO}_3} = \frac{n(\text{HNO}_3)}{n_0} \cdot 100\% = \frac{14}{20} \cdot 100\% = 70 \text{ мол. \%}.$$

2. Находим положение фигуративной точки системы на диаграмме. Для этого определяем точку пересечения изотермы 108°C с вертикальной пунктирной линией, выходящей из оси составов при 70 мол. % HNO_3 . Получаем фигуративную точку a . Точка a находится в области существования двухфазных гетерогенных систем, поэтому здесь имеем две фазы – водный раствор азотной кислоты и насыщенный пар над раствором.

3. Определяем составы сосуществующих фаз. Для этого через точку a проводим ноду bac . Точки пересечения ноды с линиями, ограничивающими гетерогенную область на диаграмме, являются *фазовыми точками*, т. к. указывают состав равновесных фаз.

Фазовая точка b лежит на линии раствора, поэтому состав раствора:

$$x_{\text{HNO}_3} = 56 \text{ мол. \%}; x_{\text{H}_2\text{O}} = 44 \text{ мол. \%}.$$

Фазовая точка c лежит на линии пара, поэтому состав пара:

$$y_{\text{HNO}_3} = 90 \text{ мол. \%}; y_{\text{H}_2\text{O}} = 10 \text{ мол. \%}.$$

4. Рассчитываем количество каждой фазы в молях.

Вначале записываем правило рычага: $n_{\text{р-р}} \cdot ba = n_{\text{пар}} \cdot ac$.

В этом уравнении ba и ac – плечи рычага. Находим длины отрезков ba и ac . Проще и точнее выразить длину каждого отрезка как разность относительного положения фазовых точек b и c и фигуративной точки a при проецировании их на ось составов: точка b – 56, точка a – 70, точка c – 90.

Тогда $ba = 70 - 56 = 14$, $ac = 90 - 70 = 20$. Таким образом, получаем систему уравнений:

$$\begin{cases} 20 = n_{\text{р-р}} + n_{\text{пар}} \\ n_{\text{р-р}} \cdot 14 = n_{\text{пар}} \cdot 20. \end{cases}$$

Решая систему уравнений, находим:

$$n_{\text{р-р}} = 11,765 \text{ моль}; n_{\text{пар}} = 8,235 \text{ моль}.$$

Обратим внимание на то, что чем меньше плечо рычага, тем больше количество фазы, соответствующей этому плечу: $ba < ac$ и $n_{\text{р-р}} > n_{\text{пар}}$.

5. Рассчитываем количество воды в каждой фазе. В растворе содержится 44 мол. % воды, поэтому $n(\text{H}_2\text{O}, \text{р-р}) = n_{\text{р-р}} \cdot x_{\text{H}_2\text{O}} = 11,765 \text{ моль} \cdot 0,44 = 5,176 \text{ моль}$. Состав насыщенного пара по воде равен 10 мол. %, поэтому $n(\text{H}_2\text{O}, \text{пар}) = n_{\text{пар}} \cdot y_{\text{H}_2\text{O}} = 8,235 \text{ моль} \cdot 0,10 = 0,824 \text{ моль}$.

Таким образом, в растворе содержится 5,176 моль H_2O , в насыщенном паре – 0,824 моль H_2O .

После окончания расчетов целесообразно проверить их правильность. По условию задачи в исходной смеси находилось 6 моль воды, поэтому суммарное количество воды в растворе и в насыщенном паре должно быть равно 6 моль. Действительно,

$n(\text{H}_2\text{O}) = n(\text{H}_2\text{O, p-p}) + n(\text{H}_2\text{O, пар}) = 5,176 \text{ моль} + 0,824 \text{ моль} = 6,0 \text{ моль}$. Расчет верен.

Итак, при нагревании до 108°C жидкой смеси, содержащей 6 моль H_2O и 14 моль HNO_3 , в растворе осталось 5,143 моль H_2O , а в насыщенный пар перешло 0,824 моль H_2O .

Пример 4.2. С помощью изобарической диаграммы состояния T – состав системы $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3$ (рис. 4.1) проследить фазовые превращения, которые имеют место при изобарическом повышении температуры исходной жидкой смеси, содержащей 30 мол. % H_2O и 70 мол. % HNO_3 , от 88 до 124°C .

Решение. Фигуративную точку исходной смеси обозначим буквой l . При 88°C система является гомогенной и представляет собой двухкомпонентный раствор. При повышении температуры фигуративная точка системы будет перемещаться вертикально вверх вдоль пунктирной линии на диаграмме. Когда фигуративная точка попадет на линию раствора и займет положение точки r при температуре 96°C , система станет гетерогенной, появится новая паровая фаза. Чтобы определить состав зарождающейся паровой фазы при 96°C , проведем ноду через точку r , получим отрезок rn . Плечом паровой фазы является отрезок rn , плечо раствора равно нулю. Правило рычага для системы, которой соответствует фигуративная точка r , запишется следующим образом: $n_{\text{p-p}} \cdot 0 = n_{\text{пар}} \cdot rn$, откуда следует, что $n_{\text{пар}}/n_{\text{p-p}} = 0/rn$, или $n_{\text{пар}} \ll n_{\text{p-p}}$. Полученное сильное неравенство означает, что при температуре 96°C паровая фаза над раствором только зарождается. Величина 96°C – это температура начала кипения жидкой смеси. В подобных случаях принято говорить, что в системе появляется «первый пузырек» пара. Состав первого пузырька пара выражается фазовой точкой n , лежащей на линии насыщенного пара, и равен 3 мол. % H_2O и 97 мол. % HNO_3 . Состав жидкости выражается фазовой точкой r (которая одновременно является и фигуративной точкой системы) и практически не отличается от состава исходной смеси, равного 30 мол. % H_2O и 70 мол. % HNO_3 , т. к. переход компонентов из раствора в паровую фазу при температуре 96°C только начинается.

При дальнейшем повышении температуры, например до 108°C , фигуративная точка гетерогенной системы перемещается в точку a . Состав жидкой фазы при этом изменяется по линии rb , состав пара – по линии nc (на диаграмме эти линии помечены стрелками). При температуре 108°C раствор имеет состав, который соответствует фазовой точке b : 44 мол. % H_2O и 56 мол. % HNO_3 . Состав пара соответствует

фазовой точке c : 10 мол. % H_2O и 90 мол. % HNO_3 . Правило рычага для системы с фигуративной точкой a записано в примере 4.1.

Обратим внимание на то, что по сравнению с раствором насыщенный пар обогащен азотной кислотой. Это согласуется с *первым законом Коновалова*, т. к. система находится в той области составов (правее азеотропной точки), в которой добавление азотной кислоты к исходной смеси понижает температуру кипения раствора.

При температуре 119°C фигуративной точкой системы является точка q . Точка q все еще находится в гетерогенной области диаграммы состояния. Нодой является отрезок eq . Плечо рычага, которое соответствует жидкой фазе, равно отрезку eq , плечо рычага, которое соответствует паровой фазе, равно нулю. Правило рычага для системы, которой соответствует фигуративная точка q , запишется следующим образом: $n_{\text{р-р}} \cdot eq = n_{\text{пар}} \cdot 0$. Отсюда следует, что $n_{\text{р-р}}/n_{\text{пар}} = 0/eq$ и $n_{\text{р-р}} \ll n_{\text{пар}}$. Физически это означает, что при температуре 119°C исходная жидкая смесь практически целиком перешла в паровую фазу, в системе остались только следовые количества жидкости. Принято говорить, что в подобных системах заканчивается кипение раствора, т. е. остается «последняя капля» жидкости. Состав пара в системе с фигуративной точкой q выражается фазовой точкой q (в подобных пограничных гетерогенных системах положения фигуративной точки и одной из фазовых точек всегда совпадают) и совпадает с составом исходной жидкой смеси: 30 мол. % H_2O и 70 мол. % HNO_3 . Состав последней капли жидкости обозначается фазовой точкой e : 54 мол. % H_2O и 46 мол. % HNO_3 . Исчезновение последних следов жидкости произойдет при повышении температуры на бесконечно малую величину по сравнению с температурой 119°C .

Температура системы с фигуративной точкой z выше 119°C уже на конечную величину. Точка z находится при температуре 124°C в гомогенной области диаграммы состояния, здесь существует только одна фаза – ненасыщенный пар состава 30 мол. % H_2O и 70 мол. % HNO_3 . Разумеется, состав пара не отличается от состава исходной жидкой смеси, т. к. вещество не вводилось в систему и не выводилось из нее в процессе нагревания.

Таким образом, при изобарическом нагревании жидкой смеси, состав которой выражался фигуративной точкой l , от 88 до 124°C фигуративная точка системы перемещалась вверх по вертикальной пунктирной линии $lraqz$, фазовая точка раствора – по линии $lrbe$ (так изменялся состав раствора), а фазовая точка пара – по линии $ncqz$ (так изменялся состав пара). При этом имели место следующие фазовые

переходы: раствор \rightarrow (раствор + насыщенный пар) \rightarrow ненасыщенный пар.

Пример 4.3. С помощью изобарической диаграммы состояния T – состав системы $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3$ (рис. 4.1) проследить фазовые превращения, которые имеют место при изобарическом повышении температуры азеотропного раствора, содержащего 35 мол. % HNO_3 и 65 мол. % H_2O , от 100 до 124°C.

Р е ш е н и е. Фигуративную точку исходной азеотропной смеси обозначим буквой p . При 100°C система является гомогенной и представляет собой раствор двух компонентов. При повышении температуры фигуративная точка системы будет перемещаться вертикально вверх вдоль линии ps на диаграмме. Когда фигуративная точка попадет в точку экстремума s , появится первый пузырек насыщенного пара – азеотропный раствор начнет кипеть. Температура кипения азеотропной смеси $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3$ равна 120,5°C.

Как известно, двухфазные азеотропные смеси отличаются от всех других смесей в двухкомпонентных системах тем, что в них составы жидкой и паровой фаз совпадают в соответствии со *вторым законом Коновалова* (2.11).

В разделе 2 (пример 2.4) проведен подробный термодинамический анализ азеотропных систем и показано, что в азеотропной точке они ведут себя как однокомпонентные ($k = 1$), хотя и содержат два вещества.

Итак, при температуре 120,5°C в равновесии находятся раствор и его насыщенный пар – две фазы одинакового состава. В соответствии со вторым законом Коновалова,

$$x_{\text{HNO}_3} = y_{\text{HNO}_3} = 35 \text{ мол. \% HNO}_3,$$

или

$$x_{\text{H}_2\text{O}} = y_{\text{H}_2\text{O}} = 65 \text{ мол. \% H}_2\text{O}.$$

Вариантность системы в азеотропной точке s рассчитывается по уравнению (2.10) и равна:

$$f = k - \phi + 1 = 1 - 2 + 1 = 0.$$

Отсутствие степеней свободы означает, что до тех пор, пока в равновесии будут находиться азеотропный жидкий раствор и его насыщенный пар, численные значения переменных системы, которыми являются температура и состав сосуществующих фаз, не могут изменяться.

Только после того, как испарится весь раствор и останется одна паровая фаза, содержащая 35 мол. % HNO_3 и 65 мол. % H_2O , система опять станет двухкомпонентной и приобретет две степени свободы:

$$f = k - \phi + 1 = 2 - 1 + 1 = 2.$$

Вариантность, равная двум, например, в системе, характеризующейся фигуративной точкой i , означает, что имея ненасыщенный пар в гомогенной области диаграммы, лежащей выше линии пара, наблюдатель может произвольно изменять и состав пара, и его температуру. Для термодинамического описания такой системы необходимо знать численные значения *двух* переменных – x_i и T , поскольку никакой однозначной связи между этими переменными в данной гомогенной области не существует.

4.2. Диаграммы состояния двухкомпонентных систем типа «твердое тело – жидкость»

В этом разделе рассматриваются диаграммы состояния двухкомпонентных систем, в которых существуют только твердые и жидкие фазы и отсутствуют фазы парообразные. Такие системы называют *конденсированными*.

Компоненты системы А и В могут обладать различной взаимной растворимостью как в твердом, так и в жидком состояниях. Соответственно, диаграммы состояния конденсированных систем имеют различный вид, их принято делить на несколько типов и называть *диаграммами плавкости*. Основные типы диаграмм плавкости рассмотрены в пособии [2]. Мы ограничимся термодинамическим анализом типичной диаграммы плавкости для случая, когда компоненты А и В полностью растворимы в жидком состоянии, т. е. образуют гомогенный расплав при любом соотношении, и совершенно нерастворимы друг в друге в твердом состоянии, т. е. не образуют твердых растворов. Твердые фазы в таких системах являются индивидуальными кристаллическими веществами.

Компоненты А и В могут образовывать одно или несколько химических соединений общего состава A_xB_y . Если химическое соединение A_xB_y устойчиво как в твердом, так и в жидком состояниях при всех исследуемых температурах, т. е. плавится без разложения, то принято говорить о *системе с соединением, которое плавится конгруэнтно*. Конгруэнтное плавление означает, что в точке плавления соединения составы кристаллической и жидкой фаз совпадают, точно

так же, как и при плавлении чистых компонентов А и В (см. диаграмму плавкости на рис. 3.17 в пособии [2]).

Соединение может быть неустойчивым и существовать в виде индивидуального кристаллического вещества при температурах, которые ниже предполагаемой температуры плавления вещества и не превышают так называемую *перитектическую температуру*. При достижении перитектической температуры соединение начинает *плавиться с разложением*, образуя дополнительно две новые фазы – кристаллический компонент А (или В) и расплав, состав которого не совпадает с составом исходного соединения. В подобных случаях говорят о *системах с инконгруэнтно плавящимся химическим соединением* (см. диаграмму плавкости на рис. 3.18 в пособии [2]).

В разделе 3.2 на основе термодинамического анализа уравнения Клапейрона – Клаузиуса показано, что даже значительное увеличение давления слабо изменяет температуру плавления вещества. Следовательно, давление практически не влияет на фазовые равновесия между твердыми и жидкими веществами. Поэтому подобные равновесия изучают в зависимости от температуры при постоянном давлении, а правило фаз Гиббса для двухкомпонентных систем типа «твердое тело – жидкость» записывается как уравнение (2.10):

$$f = k - \phi + 1 = 3 - \phi. \quad (4.2)$$

Из уравнения (4.2) вытекает, что в конденсированных двухкомпонентных системах число равновесных фаз не может быть больше трех.

Пример 4.4. На рис. 4.2 представлена диаграмма плавкости двухкомпонентной системы А – В. Выполнить следующие задания:

1. Определить температуру плавления чистых кристаллических веществ А и В.

2. Указать молярный состав химических соединений, которые образуются в данной системе. Какое из этих соединений плавится без разложения и при какой температуре? Указать температуру, при которой неустойчивое соединение плавится с разложением (инконгруэнтно).

3. Указать смысл всех линий и областей на диаграмме.

4. Указать вид фаз и их состав (в молярных процентах или в виде химической формулы) для систем, обозначенных на диаграмме фигуративными точками E_1, z, s .

5. Указать самую низкую температуру, при которой в системе еще возможно существование жидкой фазы. Указать состав этого распла-

ва. Какие другие фазы и какого состава находятся с ним в равновесии при этой температуре? Назвать фазовые точки этих фаз.

6. Указать температуры начала и конца плавления твердых смесей, содержащих: а) 50 мол. % вещества А; б) 90 мол. % вещества В.

7. Равновесная смесь при температуре 400°C содержит 1 моль вещества В и 9 моль вещества А. Найти состав сосуществующих фаз (в молярных процентах), количество каждой фазы (моль) и количество вещества А в каждой фазе (моль).

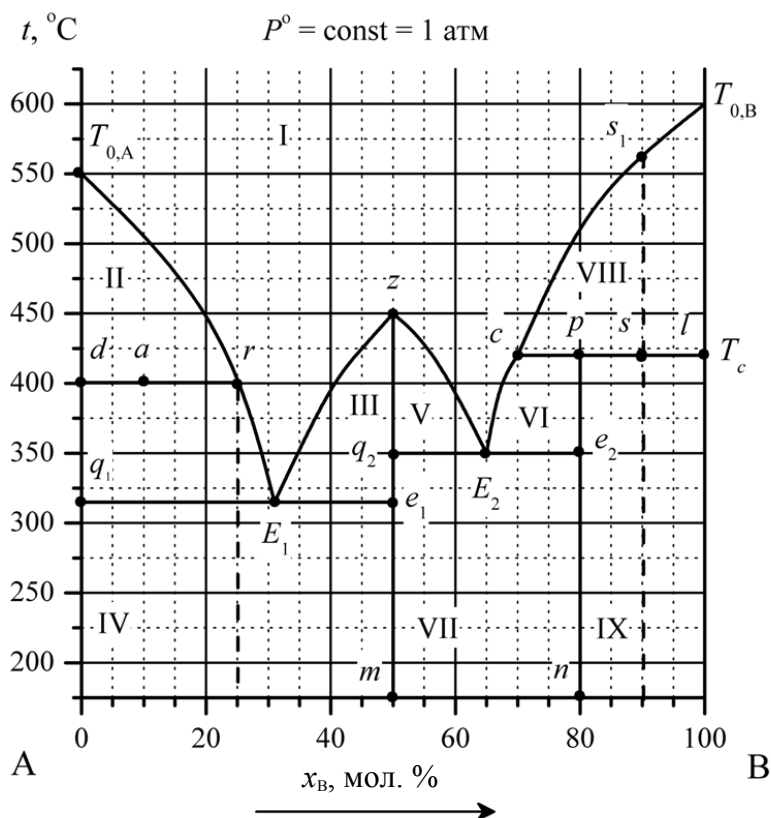


Рис. 4.2. Диаграмма плавкости двухкомпонентной системы А – В

Решение.

1. Компонент А плавится при температуре $T_{0,A} = 550^{\circ}\text{C}$, компонент В – при $T_{0,B} = 600^{\circ}\text{C}$.

2. В системе образуются два химических соединения. Молярный состав первого: 50 мол. % А и 50 мол. % В ($A : B = 1 : 1$). Химическая формула этого соединения АВ. Его существованию в твердой фазе соответствует вертикальная линия zm , а максимум в точке z соответствует его температуре плавления, равной 450°C . Соединение АВ плавится без разложения, т. е. конгруэнтно. Второе соединение имеет молярный состав: 20 мол. % А и 80 мол. % В ($A : B = 1 : 4$),

следовательно, его химическая формула AB_4 . Его существованию в твердой фазе соответствует вертикальная линия pn , которая не заканчивается максимумом, а обрывается в точке p , лежащей на горизонтальной линии $cpsl$. Линия $cpsl$ – это изотерма, или перитектическая температура T_c , выше которой неустойчивое соединение AB_4 не существует, т. к. разлагается в твердой фазе. Таким образом, соединение AB_4 плавится инконгруэнтно при температуре $T_c = 420^\circ\text{C}$.

3. Области на диаграмме: I – расплав; II – расплав + $A_{\text{ТВ}}$; III – расплав + $AB_{\text{ТВ}}$; IV – $A_{\text{ТВ}}$ + $AB_{\text{ТВ}}$; V – расплав + $AB_{\text{ТВ}}$; VI – расплав + $AB_{4,\text{ТВ}}$; VII – $AB_{\text{ТВ}}$ + $AB_{4,\text{ТВ}}$; VIII – расплав + $B_{\text{ТВ}}$; IX – $AB_{4,\text{ТВ}}$ + $B_{\text{ТВ}}$.

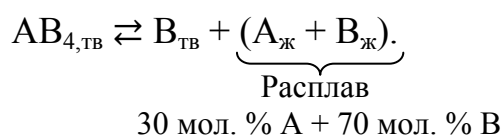
Линии на диаграмме: $T_{0,A}E_1$ – температурная зависимость состава расплава, равновесного с твердой фазой вещества А; E_1z – температурная зависимость состава расплава, равновесного с твердой фазой химического соединения АВ (для исходных смесей, содержащих менее 50 мол. % компонента В); E_2z – температурная зависимость состава расплава, равновесного с твердой фазой химического соединения АВ (для исходных смесей, содержащих более 50 мол. % компонента В); E_2c – температурная зависимость состава расплава, равновесного с твердой фазой химического соединения AB_4 ; $cs_1T_{0,B}$ – температурная зависимость состава расплава, равновесного с твердой фазой вещества В; горизонтальная *эвтектическая линия* $q_1E_1e_1$ – геометрическое место фигуративных точек *инвариантных эвтектических систем*, которые содержат три равновесные фазы: эвтектический расплав постоянного состава E_1 (E_1 – фазовая точка расплава), кристаллическое вещество А (q_1 – фазовая точка твердой фазы вещества А) и кристаллическое химическое соединение АВ (e_1 – фазовая точка твердой фазы вещества АВ); вторая горизонтальная *эвтектическая линия* $q_2E_2e_2$ – геометрическое место фигуративных точек *инвариантных эвтектических систем*, которые содержат три равновесные фазы: эвтектический расплав постоянного состава E_2 (E_2 – фазовая точка расплава), кристаллическое химическое соединение АВ (q_2 – фазовая точка твердой фазы вещества АВ) и кристаллическое химическое соединение AB_4 (e_2 – фазовая точка твердой фазы вещества AB_4); горизонтальная *перитектическая линия* $cpsl$ – геометрическое место фигуративных точек *инвариантных систем*, которые содержат три равновесные фазы: перитектический расплав постоянного состава c (c – фазовая точка перитектического расплава), кристаллическое вещество В (l – фазовая точка твердой фазы вещества В) и кристаллическое неустойчивое химическое соединение AB_4 (p – фазовая точка твердой фазы соединения AB_4), для которого перитекти-

ческая температура T_c – максимальная температура, при которой оно еще может существовать в твердой фазе; вертикальная линия zm соответствует существованию устойчивого химического соединения АВ вплоть до температуры его плавления, обозначенной точкой z ; вертикальная линия pn соответствует существованию неустойчивого химического соединения АВ₄ вплоть до температуры его перитектического плавления с разложением, обозначенной точкой p , при которой вещество АВ₄ исчезает, образуя расплав состава s и твердую фазу компонента В.

4. Точка E_2 – это фигуративная точка гетерогенной системы, которая состоит из трех фаз: эвтектического расплава, состав которого выражается фазовой точкой E_2 , кристаллического устойчивого соединения АВ (его фазовая точка q_2) и кристаллического неустойчивого соединения АВ₄ (его фазовая точка e_2). Состав эвтектического расплава: 35 мол. % А и 65 мол. % В.

Точка z – это точка плавления устойчивого химического соединения АВ. Фигуративная точка z характеризует двухфазную гетерогенную однокомпонентную систему, в которой сосуществуют две фазы: кристаллическое соединение АВ и это же соединение в расплавленном состоянии. Составы твердой и жидкой фаз совпадают, т. е. они *подобны*, что и является переводом термина «конгруэнтный».

Точка s – это фигуративная точка трехфазной гетерогенной системы, которая находится при перитектической температуре T_c и состоит из перитектического расплава (его фазовая точка s), кристаллического неустойчивого соединения АВ₄ (его фазовая точка p) и кристаллического компонента В (его фазовая точка l). Состав перитектического расплава: 30 мол. % А и 70 мол. % В. Из диаграммы видно (сравните положение фазовых точек p и s), что при температуре T_c , когда неустойчивое соединение АВ₄ плавится с разложением в твердой фазе, состав равновесного с ним расплава не совпадает с составом самого соединения. Другими словами, когда АВ₄ плавится, оно находится в равновесии с твердым компонентом В и жидкостью, являющейся не расплавом соединения АВ₄, а просто гомогенной смесью исходных компонентов А и В перитектического состава:

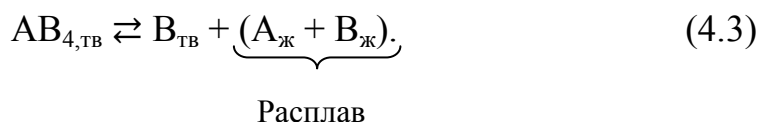


Такое плавление называется инконгруэнтным (составы плавящегося соединения и равновесного с ним расплава не являются *подобными*).

5. Самая низкая температура, при которой в системе еще может существовать жидкая фаза, – это температура 315°C , соответствующая горизонтальной *эвтектической линии* $q_1E_1e_1$. Состав эвтектического расплава при этой температуре выражается фазовой точкой E_1 (69 мол. % А и 31 мол. % В). Эвтектический расплав находится при данной температуре в равновесии с двумя кристаллическими фазами – компонентом А и химическим соединением АВ.

6. а) Твердая смесь, содержащая 50 мол. % В (а следовательно, и 50 мол. % А), является химическим соединением АВ. Температура его плавления 450°C выражается максимумом на диаграмме, обозначенным точкой z . Поэтому соединение АВ начинает и полностью заканчивает плавиться при 450°C , плавление происходит без разложения, т. е. конгруэнтно.

б) Твердая смесь, содержащая 90 мол. % В, отмечена на диаграмме фигуративной точкой s . Она начнет плавиться при перитектической температуре $T_c = 570^{\circ}\text{C}$. При ее плавлении образуются три фазы: расплав перитектического состава (фазовая точка расплава c), содержащий 30 мол. % А и 70 мол. % В, твердая фаза компонента В (фазовая точка l) и твердая фаза инконгруэнтно плавящегося соединения AB_4 (фазовая точка p). Температура будет оставаться постоянной до тех пор, пока не исчезнет «последний кристаллик» соединения AB_4 в соответствии с т. н. *перитектической реакцией*



Равновесие (4.3) имеет место только при перитектической температуре T_c . При нагревании системы выше T_c равновесие (4.3) полностью смещается вправо, и происходит распад неустойчивой твердой фазы $AB_{4,тв}$ на перитектический расплав c и другую твердую фазу – компонент В. Таким образом, при $T > T_c$ в равновесии останутся две фазы – расплав и твердый компонент В. При дальнейшем нагревании фигуративная точка системы будет перемещаться вверх по прямой линии ss_1 , а фазовая точка расплава – по линии cs_1 . Когда фазовая точка расплава при $T = 570^{\circ}\text{C}$ достигнет положения s_1 , в системе исчезнет «последний кристаллик» компонента В. Достаточно повысить температуру на бесконечно малую величину dT , чтобы окончательно исчезла твердая фаза. Следовательно, исходная твердая смесь, содержащая 90 мол. % компонента В, полностью расплавится при температуре 570°C .

7. Этот пункт выполняется в том же порядке, что и при решении примера 4.1.

Определяем состав системы в целом (т. н. брутто-состав) в молярных долях компонентов, которые обозначим через x'_A и x'_B .

Количество веществ n_0 (моль) во всей системе равно:

$$n_0 = n(A) + n(B) = 9 \text{ моль} + 1 \text{ моль} = 10 \text{ моль};$$

$$x'_A = \frac{n(A)}{n_0} \cdot 100\% = \frac{9}{10} \cdot 100\% = 90 \text{ мол. \%};$$

$$x'_B = \frac{n(B)}{n_0} \cdot 100\% = \frac{1}{10} \cdot 100\% = 10 \text{ мол. \%}.$$

Находим положение фигуративной точки системы на диаграмме. Для этого определяем точку пересечения изотермы 400°C с вертикальной пунктирной линией, выходящей из оси составов при 10 мол. % В. Получаем фигуративную точку a . Точка a находится в области II существования двухфазных гетерогенных систем, содержащих расплав и твердый компонент А.

Определяем составы сосуществующих фаз. Для этого через точку a проводим ноду dar . Точки пересечения ноды с линиями, ограничивающими гетерогенную область на диаграмме, являются *фазовыми точками*, т. к. указывают на состав равновесных фаз.

Фазовая точка r лежит на линии расплава, поэтому состав расплава следующий:

$$x_A = 75 \text{ мол. \%}; \quad x_B = 25 \text{ мол. \%}.$$

Фазовая точка d лежит на линии, которая соответствует существованию твердого компонента А, поэтому состав твердой фазы – 100 мол. % компонента А.

Рассчитываем количество каждой фазы в молях.

Вначале записываем правило рычага: $n_{\text{ТВ}} \cdot da = n_{\text{Р-В}} \cdot ar$.

Здесь da и ar – плечи рычага. Находим длины отрезков da и ar . Проще и точнее выразить длину каждого отрезка как разность относительного положения фазовых точек d и r и фигуративной точки a при проецировании их на ось составов: точка d – 0, точка a – 10, точка r – 25. Тогда $da = 10 - 0 = 10$, $ar = 25 - 10 = 15$.

Таким образом, имеем систему уравнений:

$$\begin{cases} 10 = n_{\text{Р-В}} + n_{\text{ТВ}}, \\ n_{\text{Р-В}} \cdot 15 = n_{\text{ТВ}} \cdot 10. \end{cases}$$

Решая систему уравнений, получаем:

$$n_{p-в} = 4,0 \text{ моль}; n_{тв} = 6,0 \text{ моль}.$$

Обратим внимание на то, что чем меньше плечо рычага, тем больше количество фазы, соответствующей этому плечу: $da < ar$ и $n_{p-в} > n_{тв}$.

Рассчитываем количество компонента А в расплаве. В нем содержится 75 мол. % А, поэтому $n(A, p-в) = n_{p-в} \cdot x_A = 4,0 \text{ моль} \cdot 0,75 = 3,0 \text{ моль}$. Твердая фаза включает только компонент А, поэтому $n(A, тв) = 6,0 \text{ моль}$.

Таким образом, в расплаве содержится 3,0 моль компонента А, в твердой фазе – 6,0 моль компонента А.

Выполним проверку (см. пример 4.1). Поскольку в исходной смеси содержалось 9 моль компонента А, то его суммарное количество в обеих равновесных фазах также должно быть равно 9 моль. В самом деле, $3,0 \text{ моль} + 6,0 \text{ моль} = 9,0 \text{ моль}$.

Пример 4.5. На рис 4.3 приведена диаграмма плавкости той же двухкомпонентной системы А – В, что и на рис. 4.2, вместе с кривыми охлаждения ряда расплавов.

Подробно пояснить все фазовые превращения, которые имеют место при охлаждении расплавов, обозначенных на диаграмме точками 1, 2, 3, 4, 5, 6 и 7. Назвать равновесные фазы для каждого отдельного участка кривой охлаждения, рассчитать соответствующее число степеней свободы системы и пояснить полученный результат.

Р е ш е н и е. *Расплав 1.* Является по составу чистым компонентом А, следовательно, это однокомпонентная система, и число степеней свободы f в соответствии с (2.10) равно: $f_{1a} = 1 - 1 + 1 = 1$. Состав индивидуального вещества – величина постоянная, и поэтому не является параметром состояния системы. При $P = \text{const}$ только температура является переменной величиной, определяющей поведение такой системы. Температура расплава может изменяться произвольно по линии $1a$, на что и указывает значение $f = 1$. При достижении температуры плавления (кристаллизации) компонента А, обозначенной точкой a , из расплава начнет кристаллизоваться твердая фаза вещества А, и система станет двухфазной и неинвариантной: $f_{aa} = 1 - 2 + 1 = 0$. Пока в равновесии остаются две фазы, температура не может изменяться, поэтому на кривой охлаждения появляется горизонтальный участок aa – свидетельство неинвариантного равновесия. Когда весь компонент А закристаллизуется и останется одна твердая фаза, система вновь приобретет одну степень свободы: $f_{ab} = 1 - 1 + 1 = 1$. Соответственно участку ab на кривой охлаждения температура твердого вещества А постепенно будет понижаться.

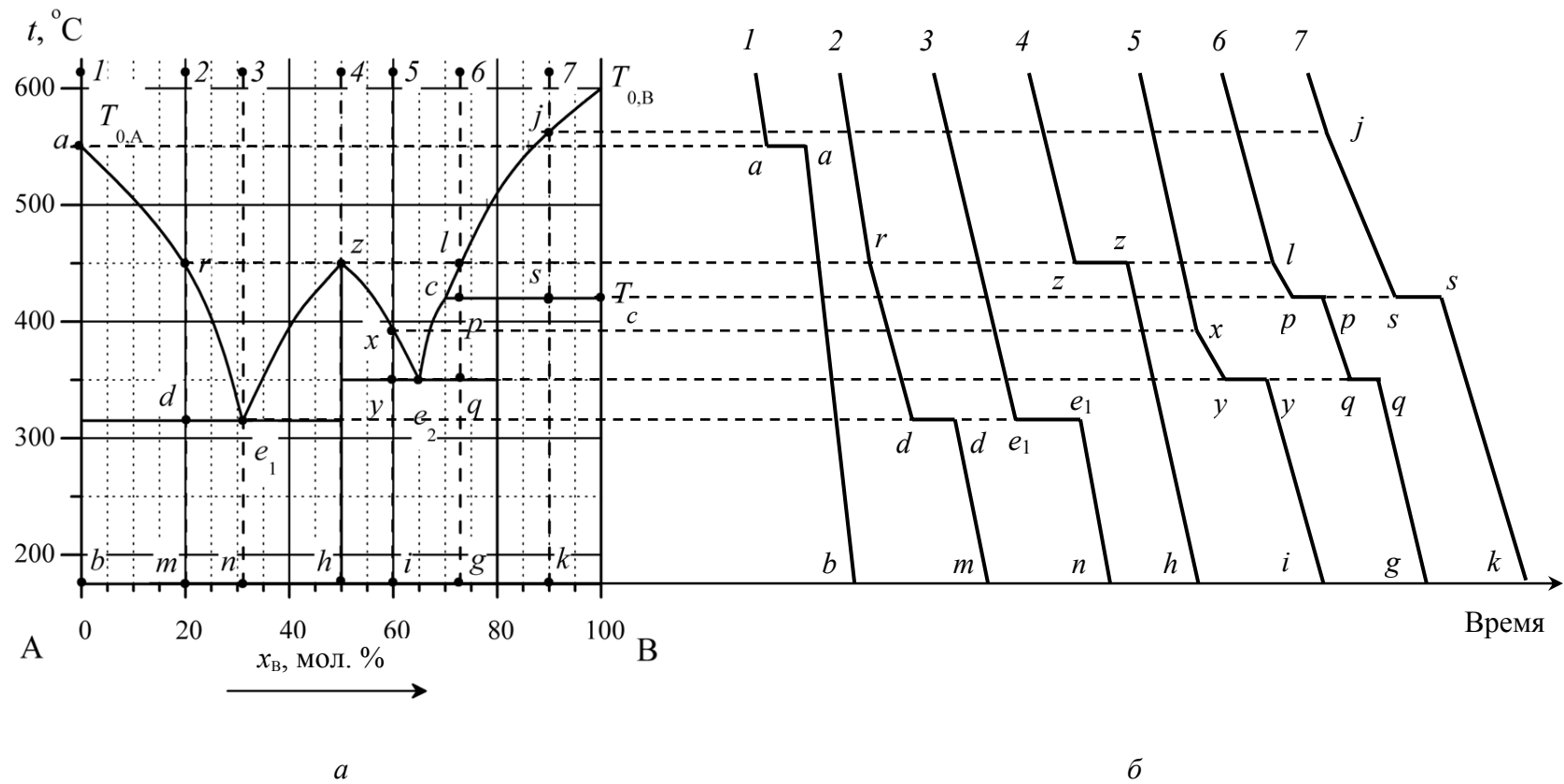
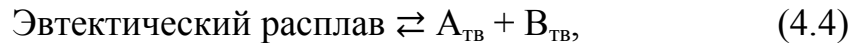


Рис. 4.3. Диаграмма плавкости двухкомпонентной системы А – В (а) и кривые охлаждения расплавов (б)

Расплав 2. Содержит 20 мол. % вещества В. Участок $2r$ на кривой охлаждения – это однофазная двухвариантная система. Число степеней свободы этой системы рассчитываем по уравнению (4.2): $f_{2r} = 3 - \phi = 3 - 1 = 2$. Это означает, что для расплавов, подобных по составу расплаву 2, произвольно, т. е. независимо один от другого, можно (в известных пределах) изменять значения двух параметров – температуры и состава расплава. Двухвариантному равновесию соответствует участок $2r$ на кривой охлаждения. При достижении температуры T_r расплав становится насыщенным по отношению к компоненту А, появляется «первый кристаллик» А, и система становится двухфазной и моновариантной: $f_{rd} = 3 - \phi = 3 - 2 = 1$. На кривой охлаждения этому равновесию соответствует участок rd . В данной системе число и вид фаз остаются неизменными только в том случае, когда произвольно изменяется один из параметров – температура. Состав расплава перестает быть независимым параметром: он может изменяться только в соответствии с изменением температуры, по кривой re_1 на диаграмме. При достижении эвтектической температуры (фигуративная точка d на диаграмме) в системе появляется третья фаза, т. к. расплав становится насыщенным относительно второго компонента – вещества В.

При температуре эвтектики T_{E_1} в системе протекает т. н. *эвтектическая реакция*:



которая при охлаждении идет в прямом направлении, а при нагревании – в обратном. Таким образом, при кристаллизации эвтектической смеси компонентов А и В происходит *одновременное* выпадение кристаллов обеих фаз. Эвтектическое равновесие (4.4) является *инвариантным*: $f_{dd} = 3 - \phi = 3 - 3 = 0$. Это означает, что обе переменные, характеризующие эвтектическую систему, а именно состав эвтектического расплава e_1 и температура эвтектики T_{E_1} , однозначно определяются природой компонентов, образующих систему. На кривой охлаждения *инвариантному* равновесию (4.4) соответствует горизонтальный участок (постоянство температуры) dd . После того как весь эвтектический расплав закристаллизуется, в системе останутся две твердые фазы, и они будут охлаждаться по кривой dm , имея одну степень свободы, что означает возможность произвольного понижения температуры:

$$f_{dm} = 3 - \phi = 3 - 2 = 1.$$

Расплав 3. Это исходно эвтектический расплав. Участок $3e_1$ – охлаждение расплава, $f_{3e_1} = 3 - \phi = 3 - 1 = 2$. Объяснение такое же, как для участка $2r$ на кривой охлаждения 2. При достижении температуры эвтектики T_{E_1} из расплава одновременно начинают кристаллизоваться оба компонента – А и В, система становится трехфазной и неинвариантной. Принципиально особенности ее поведения ничем не будут отличаться от таковых для предыдущей системы (расплав 2). Поэтому об участках e_1e_1 и e_1n можно сказать то же самое, что было сказано выше об участках dd и dm кривой охлаждения 2.

Расплав 4. Является расплавом индивидуального химического соединения АВ. Термодинамически его поведение при охлаждении ничем не отличается от поведения расплава 1 индивидуального компонента А. Этот расплав тоже является однокомпонентной системой. Горизонтальная температурная остановка на участке zz при температуре T_z плавления АВ соответствует неинвариантному процессу кристаллизации АВ: $f_{zz} = 1 - \phi + 1 = 1 - 2 + 1 = 0$.

Расплав 5. Содержит 60 мол. % компонента В. Участок $5x$ на кривой охлаждения 5 аналогичен участку $2r$ на кривой охлаждения 2. При температуре T_x начинается кристаллизация из расплава химического соединения АВ, система становится двухфазной и моноинвариантной, это значит, что вплоть до достижения температуры T_{E_2} второй эвтектики e_2 температура является независимым параметром системы и может изменяться произвольно: $f_{xy} = 3 - \phi = 3 - 2 = 1$. При этом в системе сохраняются две фазы, а состав расплава является зависимой от температуры переменной и изменяется строго по линии xe_2 на диаграмме. Данному равновесию отвечает участок xu на кривой охлаждения 5. При достижении температуры второй эвтектики e_2 (фигуративная точка y) система становится трехфазной, т. к. расплав становится насыщенным относительно второго химического соединения АВ₄. При температуре T_{E_2} , которая существенно ниже перитектической температуры T_c разложения АВ₄ в твердой фазе, вещество АВ₄ кристаллизуется из расплава одновременно с другим соединением – АВ. Здесь имеет место эвтектическая реакция, аналогичная (4.4), различие заключается только в природе кристаллизующихся фаз. Число степеней свободы $f_{yy} = 3 - \phi = 3 - 3 = 0$ означает, что две твердые фазы соединений АВ и АВ₄ могут одновременно кристаллизоваться из расплава одного-единственного состава e_2 и при одной температуре – T_{E_2} . И состав расплава, и температура являются однозначными функциями природы

компонентов, образующих данную систему. Данному равновесию отвечает горизонтальный участок uu на кривой охлаждения 5. После полной кристаллизации эвтектического расплава в системе останутся две твердые фазы и появится одна степень свободы – возможность дальнейшего понижения температуры по линии ui : $f_{yi} = 3 - 2 = 1$.

Расплав 6. Содержит около 73 мол. % В и 27 мол. % А. Участок bl на кривой охлаждения 6 аналогичен участкам $2r$, $3e_1$ и $5x$ кривых охлаждения 2, 3 и 5 соответственно. Когда температура расплава оказывается равной T_l , расплав становится насыщенным по отношению к компоненту В. Участок lp – кристаллизация В, двухфазное моновариантное равновесие, которое термодинамически не отличается от равновесия на участке rd кривой охлаждения 2. Когда фигуративная точка системы перемещается в положение p при температуре T_c , из расплава начинает кристаллизоваться химическое соединение AB_4 . Здесь имеет место т. н. перитектическая реакция (4.3), равновесие которой при понижении температуры смещено влево, в сторону образования AB_4 . Горизонтальный участок pp на кривой охлаждения – свидетельство инвариантного равновесия (4.3): $f_{pp} = 3 - 3 = 0$. Состав расплава, из которого идет кристаллизация обоих веществ, и температура не могут измениться до тех пор, пока не исчезнет «последний кристаллик» компонента В. После этого система станет двухфазной, приобретет одну степень свободы, и температура начнет понижаться в соответствии с участком pq : $f_{pq} = 3 - 2 = 1$. Участок qq – инвариантное трехфазное равновесие, аналогичное равновесию на участке uu кривой охлаждения 5, участок qg – моновариантное охлаждение двух кристаллических фаз, аналогичное равновесию на участке ui кривой охлаждения 5.

Расплав 7. Содержит 90 мол. % В. Участок $7j$ – бивариантное охлаждение расплава, аналогичное равновесию на участках $2r$, $3e_1$, $5x$ и $6l$ кривых охлаждения 2, 3, 5 и 6 соответственно. Участок js – моновариантное равновесие расплава и кристаллизующегося из него компонента В, аналогичное равновесию на участке lp кривой охлаждения 6. Участок ss соответствует перитектическому инвариантному равновесию (4.3) и аналогичен температурной остановке на участке pp кривой охлаждения 6. Однако, в отличие от предыдущего расплава, при температуре T_c результатом т. н. перитектической реакции является исчезновение расплава. Остаются две твердые фазы – В и AB_4 , которые далее охлаждаются моновариантно в соответствии с участком sk : $f_{sk} = 3 - 2 = 1$. Это означает, что две твердые вышеназванные фазы

являются термодинамически устойчивыми при всех температурах ниже перитектической.

Замечание к примеру 4.5. Диаграммы состояния конденсированных систем строятся на основании экспериментальных данных по зависимости между температурой и составом расплавов, равновесных с кристаллическими фазами. Наиболее общим способом определения температурного равновесия между твердыми и жидкими фазами является метод термического анализа, основанный на получении кривых *время – температура*. Эти кривые называются кривыми охлаждения. Метод кривых время – температура основан на том, что пока в охлаждаемой системе не происходит никаких фазовых превращений, температура падает практически с постоянной скоростью. Процессы кристаллизации вещества являются экзотермическими, т. е. идут с выделением теплоты. Поэтому появление из расплава твердой фазы замедляет падение температуры, и на кривых охлаждения наблюдаются изломы, меняется наклон линий падения температуры – они становятся более пологими. При одновременной кристаллизации из расплава двух фаз количество выделяющейся теплоты таково, что температура вообще перестает падать – появляются горизонтальные участки неинвариантного равновесия трех фаз. Следовательно, всякий излом или температурная остановка на кривой охлаждения свидетельствуют о начале какого-то фазового превращения. Изучая кривые охлаждения ряда расплавов различных составов, можно построить диаграмму состояния исследуемой системы.

5. КОНТРОЛЬНАЯ РАБОТА

Задача 1

Дана зависимость давления насыщенного пара над твердым телом и жидкостью от температуры, известны температура тройной точки ($T_{\text{тр.т}}$, К) и изменение молярного объема вещества в процессе плавления ($\Delta V_{\text{пл}}$, $\text{м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$) при $T = T_{\text{тр.т}}$ (табл. 5.1).

1. Построить график зависимости $P = f(T)$, обозначить на графике тройную точку и линии, соответствующие процессам сублимации и испарения. Определить из графика давление в тройной точке.

2. Построить график зависимости $\ln P = f(1/T)$, определить графически теплоты сублимации и испарения вещества.

3. При помощи закона Гесса рассчитать теплоту плавления вещества.

4. Используя уравнение (3.15), рассчитать температуру кипения вещества при давлении, равном 101 325 Па (1 атм).

5. Рассчитать значение температурного коэффициента давления dP/dT при температуре тройной точки для процесса плавления.

Полагая, что $dP/dT = \text{const}$, определить изменение давления по сравнению с давлением в тройной точке, необходимое для повышения температуры плавления вещества на 1 К.

6. Рассчитать температуру плавления вещества при давлении, равном P_1 (табл. 5.1).

Полученную точку нанести на график зависимости $P = f(T)$ и соединить прямой линией с тройной точкой (данная линия является линией плавления).

Обозначить на диаграмме состояния области, соответствующие существованию вещества в кристаллическом, жидком и газообразном состояниях.

7. Нанести на диаграмму состояния чистого вещества фигуративные точки систем, характеризующихся следующими значениями параметров T и P :

– точка a , $T_{\text{тр.т}}$, $P_{\text{тр.т}}$;

– точка b , T_1 , $P_{\text{тр.т}}$;

– точка c – лежит на кривой сублимации или испарения при T_1 (табл. 5.1).

Рассчитать число степеней свободы систем и пояснить полученные результаты.

Исходные данные для задачи 1

Вариант	Состояние				Вещество, условия
	твердое		жидкое		
	T, K	P, kPa	T, K	P, kPa	
1	2	3	4	5	6
1	386,7	0,203	433,0	3,34	Салициловая кислота $C_6H_4(OH)COOH$ $\Delta V_{пл} = 11,0 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ $P_1 = 3,34 \text{ кПа}$ $T_1 = 415 \text{ К}$
	400,0	0,456	440,0	4,15	
	410,0	0,811	450,0	5,67	
	420,0	1,52	455,0	6,97	
	425,0	2,03	460,0	8,32	
	433,0	3,34	466,4	10,7	
2	224,3	0,131	265,7	5,37	Бром Br_2 $\Delta V_{пл} = 4,1 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ $P_1 = 13,2 \text{ кПа}$ $T_1 = 280 \text{ К}$
	240,3	0,669	270,0	6,81	
	248,0	1,33	275,0	8,74	
	256,2	2,66	278,0	10,2	
	265,7	5,37	282,0	13,0	
3	143,0	2,33	159,0	11,2	Хлороводород HCl $\Delta V_{пл} = 5,9 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ $P_1 = 58,2 \text{ кПа}$ $T_1 = 145 \text{ К}$
	148,0	4,15	167,0	19,7	
	152,0	6,18	175,0	32,4	
	156,0	9,12	180,0	45,6	
	159,0	11,2	183,0	55,6	
4	255,8	0,122	289,8	1,33	Уксусная кислота CH_3COOH $\Delta V_{пл} = 9,4 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ $P_1 = 9,12 \text{ кПа}$ $T_1 = 310 \text{ К}$
	263,1	0,203	302,9	2,50	
	270,0	0,355	316,0	4,22	
	279,3	0,669	324,7	6,52	
	289,8	1,33	336,0	9,19	
5	227,2	0,132	279,6	5,05	Циклогексан C_6H_{12} $\Delta V_{пл} = 5,6 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ $P_1 = 10,1 \text{ кПа}$ $T_1 = 250 \text{ К}$
	247,6	0,669	284,0	6,08	
	257,1	1,33	287,7	7,52	
	268,0	2,66	293,0	9,19	
	279,6	5,05	298,5	10,7	
6	77,5	1,33	90,7	12,8	Метан CH_4 $\Delta V_{пл} = 2,7 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ $P_1 = 26,3 \text{ кПа}$ $T_1 = 80 \text{ К}$
	81,2	2,66	92,0	13,7	
	85,3	5,33	95,0	18,2	
	87,9	7,99	97,5	21,5	
	90,7	12,8	100,0	26,2	

Продолжение табл. 5.1

1	2	3	4	5	6
7	253,0	0,132	281,0	2,63	Муравьиная кислота
	260,0	0,274	290,0	3,65	НСООН
	264,0	0,486	293,0	4,42	$\Delta V_{пл} = 5,3 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$
	268,0	0,669	297,0	5,38	$P_1 = 13,2 \text{ кПа}$
	275,0	1,32	305,0	8,00	$T_1 = 300 \text{ К}$
	281,0	2,63	317,0	13,3	
8	175,4	0,112	199,8	2,05	Диоксид серы
	180,0	0,192	205,0	2,89	SO ₂
	186,0	0,490	210,0	4,20	$\Delta V_{пл} = 3,3 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$
	190,0	0,668	215,0	6,08	$P_1 = 13,2 \text{ кПа}$
	196,2	1,33	218,4	7,99	$T_1 = 210 \text{ К}$
	199,8	2,05	226,1	13,3	
9	233,1	0,132	250,1	1,12	Тетрахлорметан
	228,0	0,196	255,0	1,47	CCl ₄
	233,1	0,294	264,9	2,50	$\Delta V_{пл} = 4,0 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$
	240,0	0,535	277,4	4,51	$P_1 = 10,1 \text{ кПа}$
	243,1	0,669	285,4	6,16	$T_1 = 240 \text{ К}$
	250,1	1,12	296,1	9,19	
10	175,0	0,669	195,0	6,08	Аммиак
	181,0	1,33	199,0	7,99	NH ₃
	187,0	2,66	201,0	9,32	$\Delta V_{пл} = 6,3 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$
	190,0	3,75	203,0	10,9	$P_1 = 13,2 \text{ кПа}$
	195,0	6,08	205,0	13,3	$T_1 = 200 \text{ К}$
11	113,7	0,182	139,2	2,79	Фосфин
	120,0	0,405	145,0	3,93	PH ₃
	125,0	0,760	150,0	5,05	$\Delta V_{пл} = 2,3 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$
	130,0	1,12	155,0	6,81	$P_1 = 13,2 \text{ кПа}$
	132,0	1,49	160,0	8,32	$T_1 = 160 \text{ К}$
	135,0	2,03	165,0	10,7	
	139,2	2,79	170,0	13,3	
12	325,0	0,203	353,0	1,01	Нафталин
	330,0	0,304	359,0	1,33	C ₁₀ H ₁₀
	340,0	0,507	375,0	2,66	$\Delta V_{пл} = 18,7 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$
	345,0	0,709	383,0	4,01	$P_1 = 8,11 \text{ кПа}$
	349,0	0,862	392,0	5,33	$T_1 = 360 \text{ К}$
	353,0	1,01	403,0	7,99	

Продолжение табл. 5.1

1	2	3	4	5	6
13	155,0	0,132	172,3	1,53	Хлор
	160,0	0,274	179,7	2,77	Cl ₂
	166,3	0,719	188,5	5,33	$\Delta V_{\text{пл}} = 3,5 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$
	170,0	1,17	194,0	7,99	$P_1 = 13,2 \text{ кПа}$
	172,3	1,53	201,3	13,3	$T_1 = 185 \text{ К}$
14	237,0	0,132	285,0	2,63	1,4-диоксан
	250,0	0,324	290,0	3,04	1,4-C ₄ H ₈ O ₂
	260,0	0,618	298,0	4,15	$\Delta V_{\text{пл}} = 10,2 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$
	265,0	0,927	307,0	5,57	$P_1 = 8,11 \text{ кПа}$
	272,0	1,32	310,0	6,30	$T_1 = 270 \text{ К}$
	279,0	1,98	315,0	7,50	
	285,0	2,63	318,0	8,31	
15	225,0	1,32	259,0	18,2	Циановодород
	233,0	2,63	267,0	26,3	HCN
	242,0	5,37	275,0	38,5	$\Delta V_{\text{пл}} = 6,0 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$
	247,0	8,00	283,0	55,7	$P_1 = 101 \text{ кПа}$
	254,0	13,3	290,0	73,0	$T_1 = 290 \text{ К}$
	259,0	18,2	299,0	101	
16	236,0	0,132	279,0	5,17	Бензол
	253,0	0,669	285,0	6,48	C ₆ H ₆
	257,0	0,990	286,0	7,30	$\Delta V_{\text{пл}} = 10,3 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$
	261,0	1,33	288,0	8,00	$P_1 = 13,2 \text{ кПа}$
	270,0	2,65	295,0	10,6	$T_1 = 260 \text{ К}$
	279,0	5,17	299,0	13,2	
17	346,0	1,32	386,0	12,5	Йод
	358,0	2,63	390,0	13,7	I ₂
	370,0	5,37	400,0	18,2	$\Delta V_{\text{пл}} = 5,4 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$
	378,0	8,00	410,0	25,3	$P_1 = 48,6 \text{ кПа}$
	382,0	10,1	420,0	35,1	$T_1 = 430 \text{ К}$
	386,0	12,5	433,0	49,1	
18	312,0	0,304	327,0	2,16	Гидроксиламин
	315,0	0,507	330,0	2,84	NH ₂ OH
	318,0	0,795	335,0	4,20	$\Delta V_{\text{пл}} = 7,0 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$
	320,2	1,01	337,6	5,33	$P_1 = 13,2 \text{ кПа}$
	325,0	1,68	343,0	7,99	$T_1 = 340 \text{ К}$
	327,0	2,16	350,5	13,3	

1	2	3	4	5	6
19	375,0	0,203	394,7	1,01	Бензойная кислота
	380,0	0,304	405,1	1,52	C_6H_5COOH
	385,0	0,456	419,7	2,77	$\Delta V_{пл} = 4,2 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$
	390,0	0,679	430,0	4,05	$P_1 = 7,09 \text{ кПа}$
	392,0	0,832	435,6	5,14	$T_1 = 430 \text{ К}$
	394,7	1,01	445,8	7,52	

Задача 2

В табл. 5.2 приведены составы жидкости (x_A , мол. %) и насыщенного пара (y_A , мол. %), находящихся в равновесии в двухкомпонентной системе А – В при различных температурах и постоянном давлении ($P = 101\,325 \text{ Па}$ (1 атм)).

1. Используя данные табл. 5.2, построить изобарическую ($P = \text{const}$) диаграмму состояния двухкомпонентной системы А – В в координатах «температура – состав» (T - x -диаграмму). Пояснить (письменно) смысл фазовых областей, линий и особых точек на этой диаграмме.

2. При помощи диаграммы состояния проследить фазовые превращения, имеющие место при изобарическом нагревании жидкой смеси, содержащей a мол. % вещества А при температуре T_a (табл. 5.3), до температуры, при которой эта жидкость полностью перейдет в пар. Указать температуру начала кипения жидкой смеси a и состав первого пузырька пара, температуру исчезновения последней капли раствора и ее состав.

3. Пар, содержащий b мол. % вещества В, изобарически охлаждаются от температуры T_b (табл. 5.3). Указать температуру начала конденсации пара и состав первой капли жидкости, температуру окончания конденсации и состав последнего пузырька пара.

4. Смесь из c моль вещества А и d моль вещества В нагрета при постоянном давлении ($P = 101\,325 \text{ Па}$) до температуры T_e (табл. 5.3). Определить, сколько моль вещества А будет находиться при этой температуре в растворе, а сколько – в паре.

5. Рассчитать вариантность следующих систем:

а) азеотропная смесь компонентов А и В при температуре азеотропа;

б) смесь из c моль вещества А и d моль вещества В при температуре T_e ;

в) пар, содержащий b мол. % вещества В, находящийся при температуре T_b ;

г) компонент А в точке его кипения при $P = 101\,325$ Па.

Пояснить полученные результаты.

Таблица 5.2

Исходные данные для задачи 2

Вариант	Состав фаз, мол. %		T, K	Состав фаз, мол. %		T, K
	x_A	y_A		x_A	y_A	
1	2	3	4	5	6	7
1	А – HNO_3 (азотная кислота), В – H_2O (вода)					
	0,0	0,0	373,0	38,3	38,3	393,0
	13,9	2,1	382,4	48,5	73,0	389,1
	17,5	4,2	384,8	54,7	85,0	383,8
	18,3	5,1	385,3	65,1	94,2	375,9
	22,5	9,0	387,8	71,9	97,2	369,1
	27,7	16,0	390,5	76,5	98,8	365,0
	34,1	25,9	392,4	81,6	99,3	361,4
	37,4	36,5	392,9	100,0	100,0	356,4
2	А – HF (фтороводород), В – H_2O (вода)					
	0,0	0,0	373,0	44,4	63,3	381,7
	5,0	0,8	374,6	50,3	81,0	374,7
	9,2	1,8	375,8	56,0	92,2	363,9
	18,9	6,4	379,8	60,0	94,5	355,0
	22,8	10,6	381,4	64,7	97,1	345,0
	27,9	17,8	383,3	69,8	98,7	334,1
	34,4	32,0	385,0	79,8	99,2	318,1
	35,8	35,8	385,4	87,9	99,5	306,5
	39,7	47,5	384,4	100,0	100,0	292,5
3	А – H_2O (вода), В – N_2H_4 (гидразин)					
	0,0	0,0	386,5	54,6	66,6	391,6
	11,0	6,3	389,0	59,9	76,7	389,6
	18,3	13,0	390,3	68,3	88,0	386,6
	23,9	17,3	391,2	73,8	93,4	383,3
	28,4	22,6	391,8	80,8	97,3	379,8
	32,6	25,9	392,2	84,7	98,6	377,5
	36,7	34,1	392,7	89,3	99,3	375,8
	41,5	41,5	393,1	95,5	99,9	374,1
	51,7	62,1	392,1	100,0	100,0	373,0

Продолжение табл. 5.2

1	2	3	4	5	6	7
4	А – H ₂ O (вода), В – HCOOH (муравьиная кислота)					
	0,0	0,0	373,6	71,7	81,4	378,0
	10,5	6,4	375,7	74,9	84,3	377,6
	16,6	11,2	377,6	79,3	88,1	376,9
	24,1	17,4	379,0	83,5	90,7	376,3
	28,5	23,1	380,1	86,6	93,2	375,6
	41,5	41,5	381,0	89,0	94,9	375,2
	53,3	58,1	380,5	93,3	96,9	374,5
	58,8	66,1	379,9	97,4	98,9	373,7
	66,2	75,8	379,0	100,0	100,0	373,0
5	А – H ₂ O (вода), В – 1,4-C ₄ H ₈ O ₂ (1,4-диоксан)					
	0,0	0,0	374,3	67,6	56,6	361,0
	4,3	9,0	370,2	75,6	60,0	361,4
	12,0	21,8	365,7	84,2	63,4	362,4
	20,0	28,0	363,1	88,7	69,6	363,5
	32,2	41,1	361,4	92,7	74,9	365,0
	42,5	47,2	361,0	95,5	81,3	367,0
	52,5	52,5	360,8	97,9	87,5	370,3
62,6	55,0	360,9	100,0	100,0	373,0	
6	А – транс-C ₂ H ₄ Cl ₂ (транс-дихлорэтан), В – CH ₃ OH (метанол)					
	0,0	0,0	337,6	56,0	73,3	315,4
	0,7	5,1	336,4	76,9	76,9	314,9
	2,1	13,8	333,9	88,6	79,0	315,3
	5,8	30,4	329,5	96,5	83,0	316,1
	11,2	45,2	325,3	98,7	90,6	317,8
	18,7	53,8	321,1	99,6	94,4	319,0
	34,3	68,0	317,3	100,0	100,0	321,3
7	А – H ₂ O (вода), В – <i>i</i> -C ₄ H ₉ OH (изобутанол)					
	0,0	0,0	381,1	95,4	67,1	362,5
	13,5	40,1	370,7	97,8	67,3	363,1
	17,2	44,6	369,0	98,6	71,4	364,5
	39,7	62,6	363,3	99,1	78,2	366,4
	56,9	66,1	362,5	99,3	83,7	368,1
	60,5	66,7	362,4	99,6	88,8	369,8
	63,8	66,9	362,4	99,7	93,1	371,1
67,0	67,0	362,2	100,0	100,0	373,0	

1	2	3	4	5	6	7
8	А – CS ₂ (сероуглерод), В – CH ₃ COCH ₃ (ацетон)					
	0,0	0,0	329,2	44,8	59,8	312,8
	1,9	8,3	327,0	53,6	62,7	312,3
	4,8	18,5	324,4	66,1	66,1	312,1
	13,4	35,1	319,6	78,9	70,5	312,3
	18,6	44,3	317,0	88,0	76,0	313,5
	29,1	52,8	314,4	96,8	88,6	316,5
	38,0	57,4	313,3	100,0	100,0	319,3
9	А – цис-C ₂ H ₄ Cl ₂ (цис-дихлорэтан), В – CH ₃ OH (метанол)					
	0,0	0,0	337,6	51,3	60,9	325,0
	2,9	8,9	336,3	57,1	63,4	324,8
	4,8	13,7	334,8	65,1	65,1	324,5
	7,0	18,7	333,6	77,4	67,6	324,9
	13,6	33,1	331,0	91,6	74,0	325,9
	19,6	39,1	329,0	98,6	84,0	328,4
	25,9	45,4	327,5	99,6	87,3	329,3
	36,5	53,9	326,1	99,8	93,9	330,8
42,6	57,6	325,4	100,0	100,0	333,3	
10	А – CHCl ₃ (хлороформ), В – CH ₃ OH (метанол)					
	0,0	0,0	337,5	45,9	58,0	327,0
	4,0	10,2	336,0	55,7	61,9	326,7
	6,5	15,4	335,0	63,6	63,6	326,5
	9,5	21,5	333,9	75,3	68,4	326,7
	14,6	30,4	332,3	85,5	73,0	327,4
	19,6	37,8	330,8	93,7	81,2	329,3
	28,7	47,2	328,9	97,0	87,5	330,9
38,3	54,0	327,7	100,0	100,0	334,2	
11	А – CH ₃ OH (метанол), В – CCl ₄ (тетрахлорметан)					
	0,0	0,0	353,1	58,6	61,0	330,7
	2,8	31,0	342,4	63,0	63,0	330,6
	5,0	39,5	339,8	81,7	65,5	331,1
	5,7	42,0	338,7	88,3	70,0	331,9
	9,0	48,5	334,4	93,4	80,1	333,4
	12,0	56,0	332,2	96,8	90,0	335,4

Продолжение табл. 5.2

1	2	3	4	5	6	7
11	27,0	57,5	331,0	98,8	94,2	336,4
	44,0	58,5	330,8	100,0	100,0	337,7
12	А – CH_3OH (метанол), В – C_6H_6 (бензол)					
	0,0	0,0	353,1	64,0	64,0	330,6
	2,8	31,0	342,4	81,7	65,5	331,1
	5,0	39,5	339,8	88,3	70,0	331,9
	5,7	42,0	338,7	93,4	80,1	333,4
	9,0	48,5	334,4	94,5	82,2	334,2
	12,0	56,0	332,2	96,8	90,0	335,4
	27,0	57,5	331,0	98,8	94,2	336,4
	44,0	58,5	330,8	100,0	100,0	337,7
13	А – $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ (толуол), В – CH_3COOH (уксусная кислота)					
	0,0	0,0	391,0	31,3	46,7	377,9
	0,8	7,1	388,5	42,8	50,2	377,7
	3,0	12,9	386,4	57,1	57,1	377,4
	7,0	19,5	383,5	68,7	63,1	377,6
	9,8	25,3	381,8	78,1	68,1	378,1
	13,4	29,5	380,6	88,5	76,4	378,8
	19,4	36,0	379,6	95,2	86,7	380,5
	25,3	41,8	378,6	100,0	100,0	383,5
14	А – H_2O (вода), В – $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}$ (циклопентанон)					
	0,0	0,0	402,2	51,3	75,8	367,8
	6,7	32,6	394,4	54,4	76,3	367,7
	12,8	52,0	386,6	76,3	76,3	367,6
	14,9	58,0	383,2	90,3	76,6	367,7
	21,1	68,6	375,7	92,5	77,6	368,0
	30,9	73,3	370,9	97,4	81,7	369,4
	39,9	75,3	368,8	100,0	100,0	373,0
15	А – H_2O (вода), В – $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ (пиридин)					
	0,0	0,0	388,3	89,2	76,0	367,4
	8,2	27,6	382,0	91,4	76,5	367,5
	13,0	51,6	373,0	93,0	77,0	367,7
	29,0	63,4	368,7	94,0	77,5	367,9
	43,7	66,9	367,7	96,4	78,0	368,3
	51,6	71,1	367,0	97,9	80,8	369,2
	66,9	72,9	366,5	98,4	82,5	370,1

Продолжение табл. 5.2

1	2	3	4	5	6	7
15	74,9	74,9	366,0	99,7	94,2	372,6
	85,7	75,5	367,0	100,0	100,0	373,0
16	А – CH ₃ OCH ₃ (диметиловый эфир), В – CHCl ₃ (хлороформ)					
	0,0	0,0	334,3	48,9	54,9	336,8
	10,0	6,7	335,7	59,4	68,0	335,8
	20,0	15,0	336,8	69,6	79,2	334,2
	30,0	27,5	337,3	79,5	88,0	332,7
	35,0	35,0	337,5	89,7	94,7	331,0
	39,9	41,6	337,4	100,0	100,0	329,3
17	А – C ₃ H ₇ OH (пропанол), В – H ₂ O (вода)					
	0,0	0,0	373,0	43,2	43,2	360,8
	1,0	11,0	368,0	50,0	45,2	360,9
	2,0	21,6	365,0	60,0	49,2	361,3
	6,0	35,1	362,3	70,0	55,1	362,0
	10,0	37,2	361,5	80,0	64,1	363,5
	20,0	39,2	361,1	90,0	77,8	365,8
	30,0	40,4	360,9	96,0	90,0	368,0
40,0	42,4	360,8	100,0	100,0	370,3	
18	А – CCl ₄ (тетрахлорметан), В – C ₃ H ₇ OH (пропанол)					
	0,0	0,0	370,2	68,3	78,2	346,9
	5,8	25,3	363,8	81,8	81,8	346,4
	14,1	45,0	357,5	85,1	83,1	346,6
	30,0	63,3	351,3	95,0	89,5	347,2
52,2	73,9	347,7	100,0	100,0	349,8	
19	А – CCl ₄ (тетрахлорметан), В – <i>i</i> -C ₃ H ₇ OH (изопропанол)					
	0,0	0,0	355,4	49,4	57,0	341,5
	4,4	14,6	351,9	59,5	59,5	341,3
	10,4	28,3	348,7	75,8	67,5	341,9
	15,8	34,5	346,7	85,4	73,5	342,6
	23,5	43,3	344,8	94,6	84,2	344,4
	31,7	49,7	343,1	98,9	94,0	347,8
37,7	53,1	342,3	100,0	100,0	349,8	
20	А – CH ₃ OH (метанол), В – CH ₃ COOC ₂ H ₅ (этилацетат)					
	0,0	0,0	350,1	56,6	64,0	335,6
	5,6	18,1	345,3	65,5	65,5	335,4
	18,1	38,4	340,1	81,0	77,9	335,5

Продолжение табл. 5.2

1	2	3	4	5	6	7
20	31,1	49,2	337,7	93,9	90,3	336,3
	40,3	55,7	336,6	100,0	100,0	337,7
21	А – <i>i</i> -C ₃ H ₇ OH (изопропанол), В – H ₂ O (вода)					
	0,0	0,0	373,0	33,1	56,5	353,8
	0,2	3,6	371,9	46,0	59,4	353,4
	0,8	14,7	368,3	58,4	63,6	353,1
	1,4	21,0	366,2	69,1	69,1	353,0
	2,0	27,0	363,8	77,0	74,0	353,1
	2,5	34,0	362,0	81,0	77,0	353,3
	4,9	46,6	356,8	88,7	85,0	353,8
	8,4	50,2	355,6	93,2	90,1	354,2
	16,3	53,0	354,4	100,0	100,0	355,4
22	А – CH ₃ COOH (уксусная кислота), В – C ₈ H ₁₈ (октан)					
	0,0	0,0	398,7	68,7	68,7	378,7
	3,9	23,0	392,4	77,4	70,4	378,9
	13,6	45,4	386,2	83,8	71,8	379,3
	26,5	57,1	382,2	95,4	80,8	382,8
	42,0	63,5	379,9	98,1	89,0	386,1
59,5	67,6	378,8	100,0	100,0	391,0	
23	А – C ₆ H ₁₄ (гексан), В – C ₂ H ₅ OH (этанол)					
	0,0	0,0	351,3	66,5	66,5	331,0
	1,0	9,5	349,0	72,5	67,0	331,3
	2,0	19,5	346,2	76,5	67,5	331,5
	8,0	42,0	338,9	89,8	71,0	332,2
	15,2	53,2	334,8	95,5	74,5	333,2
	24,5	60,5	332,4	99,0	84,0	336,5
	45,2	64,0	331,4	99,4	93,5	339,7
58,8	65,0	331,1	100,0	100,0	341,8	
24	А – CHCl ₃ (хлороформ), В – (<i>i</i> -C ₃ H ₇) ₂ O (диизопропиловый эфир)					
	0,0	0,0	341,1	53,4	60,2	342,3
	12,9	9,0	342,5	66,6	75,1	340,7
	24,3	19,4	343,2	73,3	82,8	339,5
	33,0	33,0	343,6	83,7	91,0	337,6
	39,5	41,6	343,4	92,7	97,2	335,7
43,6	45,4	343,2	100,0	100,0	334,2	

1	2	3	4	5	6	7
25	А – H ₂ O (вода), В – C ₅ H ₄ O ₂ (фурфурол)					
	0,0	0,0	434,7	4,0	19,0	427,8
	2,0	10,0	431,8	6,0	36,0	419,0
	8,0	68,0	395,5	90,8	90,8	370,9
	10,0	81,0	382,5	96,0	90,8	370,9
	20,0	89,0	373,6	98,0	92,0	371,1
	30,0	90,5	371,7	99,0	94,5	371,6
	50,0	90,8	370,9	100,0	100,0	373,0

Таблица 5.3

Исходные данные для задачи 2

Вариант	<i>a</i> , мол. % А	<i>T_a</i> , К	<i>b</i> , мол. % В	<i>T_b</i> , К	<i>c</i> , моль А	<i>d</i> , моль В	<i>T_e</i> , К
1	2	3	4	5	6	7	8
1	10,0	360,0	20,0	390,0	12,0	8,0	385,0
2	90,0	290,0	80,0	390,0	7,5	7,5	380,0
3	80,0	374,0	90,0	392,0	18,0	2,0	380,0
4	75,0	373,0	85,0	380,0	14,0	6,0	379,0
5	90,0	360,0	80,0	372,0	7,0	3,0	362,0
6	50,0	314,0	10,0	326,0	12,0	8,0	318,0
7	20,0	364,0	20,0	380,0	2,0	18,0	376,0
8	30,0	312,0	10,0	324,0	4,0	16,0	320,0
9	10,0	328,0	20,0	332,0	16,0	4,0	326,0
10	20,0	326,0	10,0	334,0	10,0	10,0	328,0
11	90,0	328,0	80,0	350,0	8,0	12,0	332,0
12	10,0	330,0	20,0	336,0	7,5	7,5	332,0
13	20,0	378,0	10,0	382,0	2,0	18,0	384,0
14	15,0	370,0	15,0	375,0	14,0	6,0	370,0
15	30,0	365,0	10,0	375,0	1,0	9,0	385,0
16	80,0	331,0	90,0	337,0	7,0	3,0	335,0
17	85,0	362,0	70,0	368,0	2,0	18,0	364,0
18	20,0	350,0	10,0	355,0	12,0	8,0	350,0
19	90,0	340,0	60,0	348,0	1,0	9,0	350,0
20	20,0	336,0	10,0	348,0	8,0	12,0	338,0
21	10,0	354,0	60,0	366,0	4,0	16,0	362,0

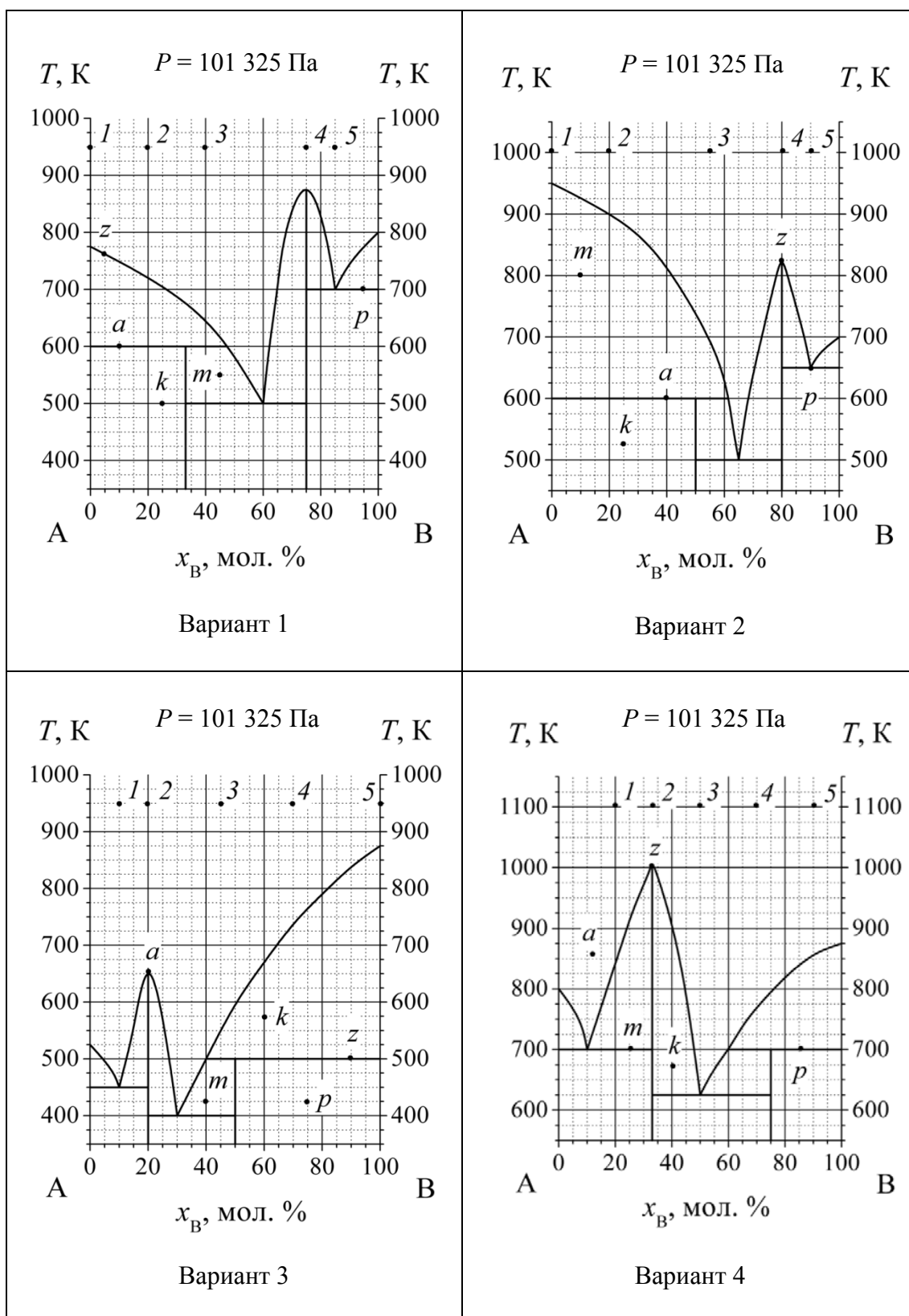
1	2	3	4	5	6	7	8
22	20,0	380,0	10,0	394,0	8,0	12,0	384,0
23	90,0	330,0	70,0	346,0	4,0	6,0	336,0
24	70,0	336,0	90,0	344,0	6,0	4,0	342,0
25	20,0	370,0	60,0	430,0	3,0	7,0	400,0

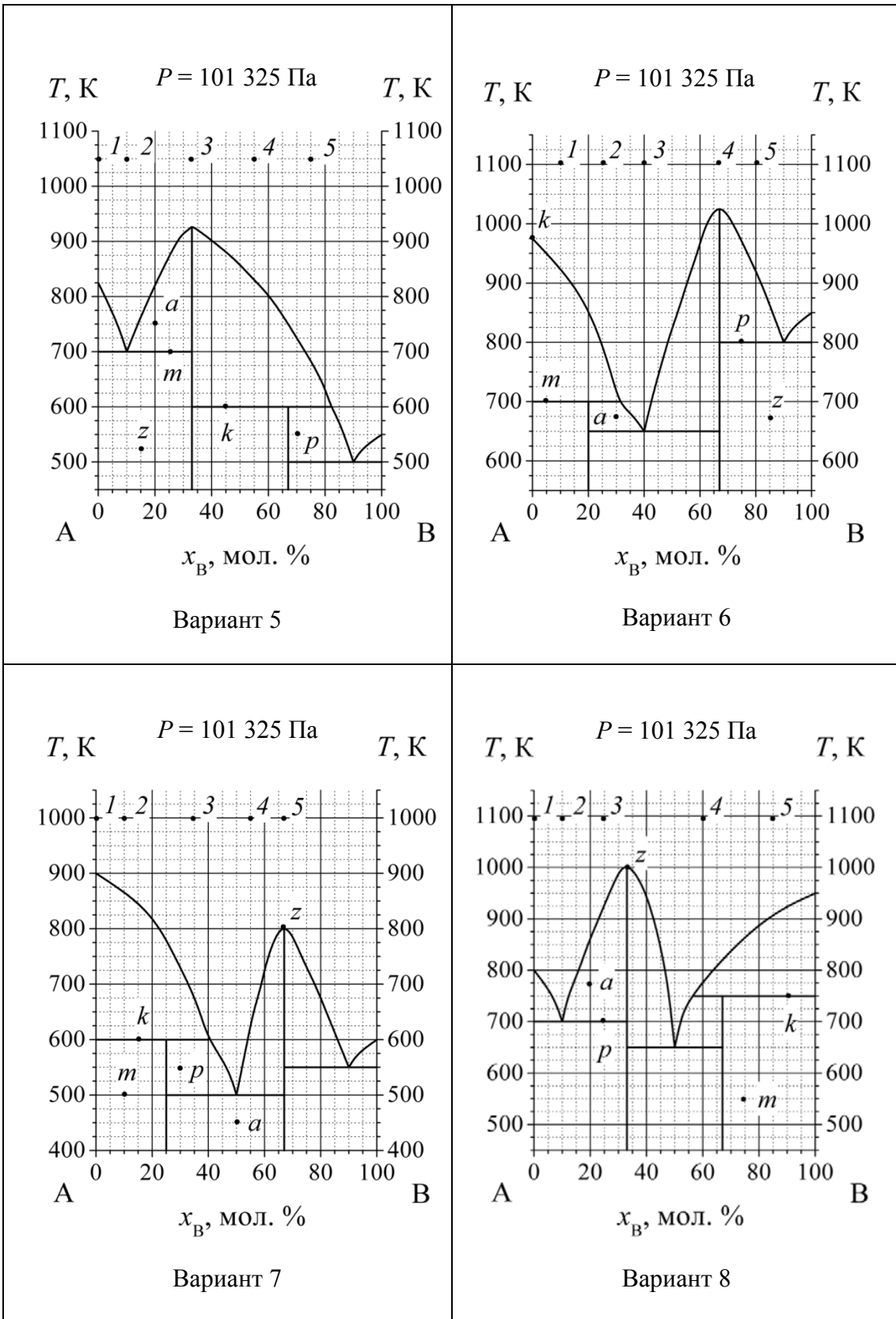
Задача 3

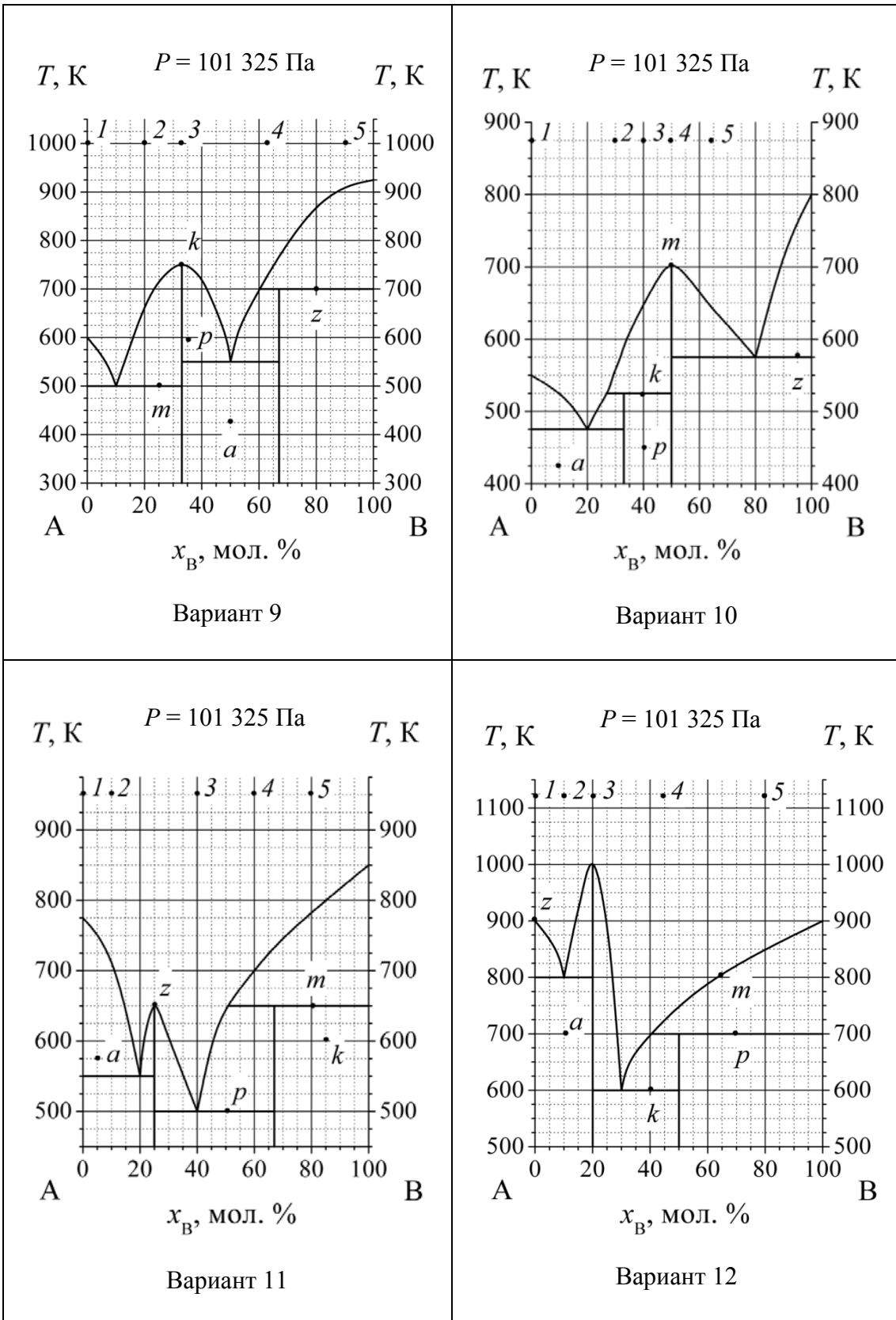
Изобарическую диаграмму плавкости двухкомпонентной системы А – В, представленную в табл. 5.4, нарисовать на миллиметровой бумаге в увеличенном в 4 раза по сравнению с оригиналом масштабе. Ответить на следующие вопросы.

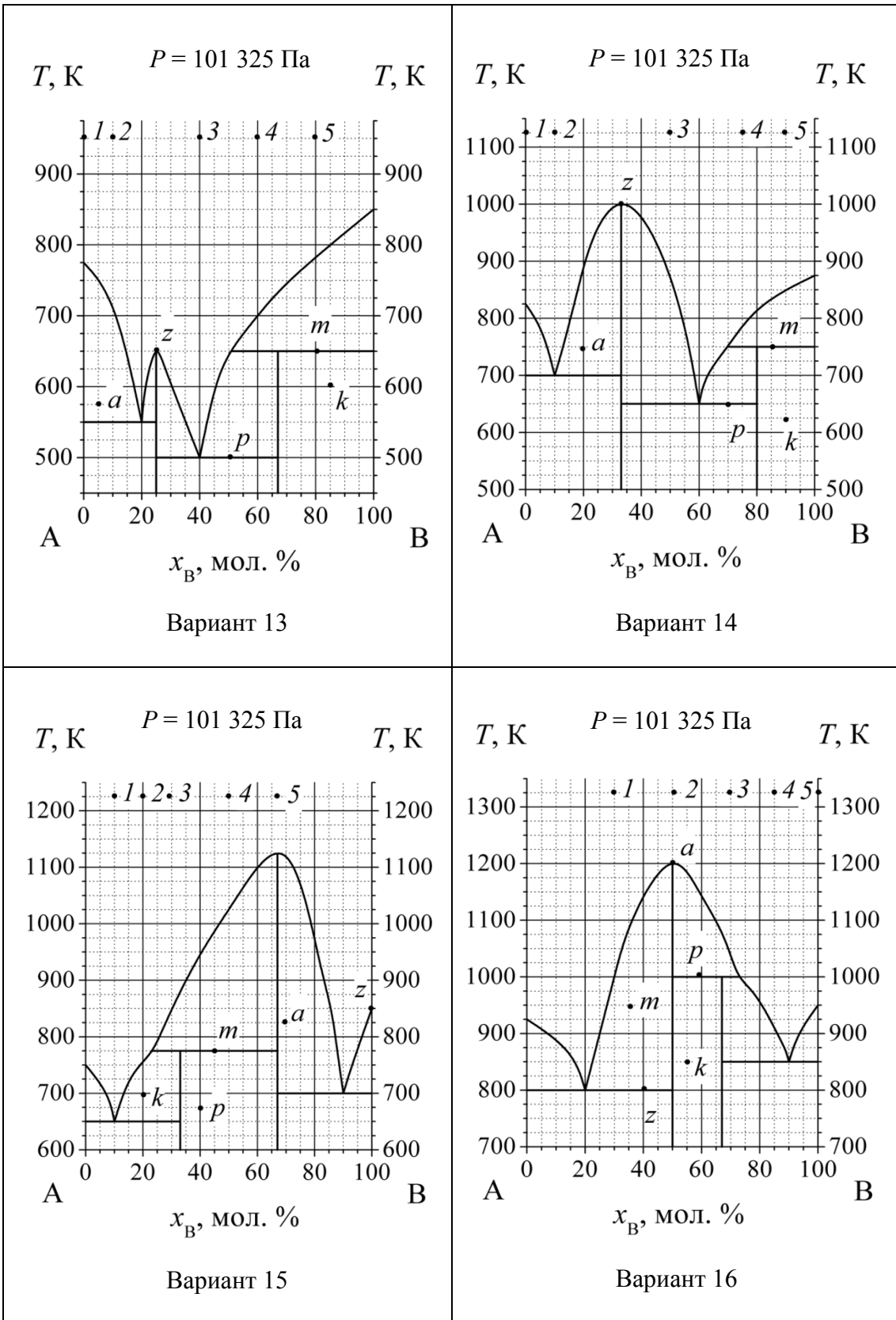
1. Каковы температуры плавления чистых компонентов А и В?
2. Сколько химических соединений образуется в данной системе, каков химический состав этих соединений (химическая формула)? Для устойчивого в твердом состоянии соединения указать температуру плавления, для неустойчивого – температуру, выше которой оно начинает разлагаться (распадаться) в твердом состоянии.
3. Обозначив римскими цифрами фазовые области, а буквами – фазовые линии на диаграмме состояния, указать смысл всех областей и линий.
4. Обозначив буквами E_1 , E_2 эвтектические точки на диаграмме состояния, указать состав (в молярных процентах) эвтектических расплавов, а также фазы, находящиеся в равновесии с этими расплавами.
5. Сколько равновесных фаз сосуществует в системах, которым на диаграмме состояния отвечают фигуративные точки a , k , m , p , z ? Чему равно число степеней свободы систем и что это означает?
6. При какой температуре начнется и при какой закончится плавление твердой смеси, содержащей b мол. % компонента В (табл. 5.5)?
7. Указать самую низкую температуру, при которой в системе А – В еще возможно существование расплава.
8. Построить кривые охлаждения расплавов, обозначенных точками 1–5, указать температуры, отвечающие точкам перегиба или горизонтальным площадкам на кривых охлаждения, а также число степеней свободы системы на каждом участке для всех кривых охлаждения.
9. Равновесная смесь, состоящая из q моль вещества А и d моль вещества В, находится при температуре T_1 (табл. 5.5). Определить, сколько моль вещества А содержится при этой температуре в расплаве и сколько – в твердой фазе.

Исходные данные для задачи 3









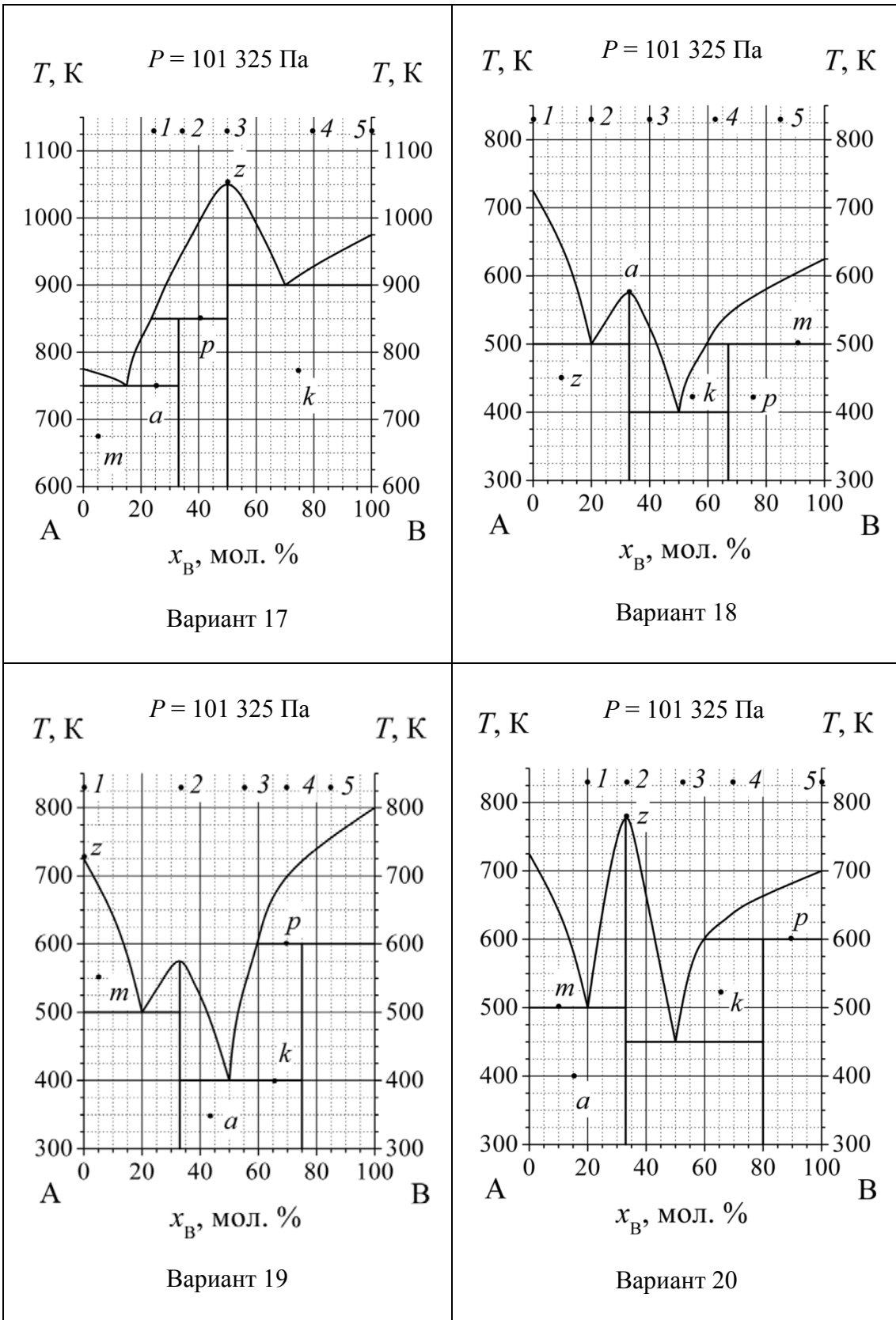


Таблица 5.5

Исходные данные для задачи 3

Вариант	b , мол. % В	q , моль А	d , моль В	T_1 , К
1	70,0	0,5	19,5	725,0
2	30,0	12,0	8,0	700,0
3	15,0	5,0	15,0	550,0
4	45,0	16,0	4,0	750,0
5	50,0	4,0	16,0	550,0
6	55,0	15,0	5,0	725,0
7	60,0	17,0	3,0	700,0
8	25,0	4,0	16,0	800,0
9	20,0	2,0	18,0	775,0
10	85,0	8,0	12,0	600,0
11	30,0	4,0	16,0	725,0
12	90,0	8,0	12,0	750,0
13	15,0	6,0	14,0	675,0
14	50,0	2,0	18,0	825,0
15	30,0	10,0	10,0	900,0
16	35,0	12,0	8,0	1050,0
17	60,0	2,0	18,0	925,0
18	25,0	4,0	16,0	550,0
19	70,0	8,0	12,0	500,0
20	40,0	4,0	16,0	625,0

ЛИТЕРАТУРА

1. Физическая химия: программа, методические указания и контрольные задания по разделам «Основы химической термодинамики» и «Химическое равновесие» для студентов заочной формы обучения специальностей 1-47 02 01 «Технология полиграфических производств», 1-48 01 01 «Химическая технология неорганических веществ, материалов и изделий», 1-48 01 02 «Химическая технология органических веществ, материалов и изделий», 1-48 02 01 «Биотехнология», 1-54 01 03 «Физико-химические методы и приборы контроля качества продукции», 1-57 01 01 «Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов» / сост.: Г. П. Дудчик, А. И. Клындюк, Е. А. Чижова. – Минск: БГТУ, 2009.

2. Клындюк, А. И. Физическая химия: тексты лекций для студентов химико-технологических специальностей заочной формы обучения / А. И. Клындюк, Г. С. Петров. – Минск: БГТУ, 2006.

3. Краткий справочник физико-химических величин / под ред. А. А. Равделя и А. М. Пономаревой. – 8-е изд., перераб. – Л.: Химия, 1983.

4. Стромберг, А. Г. Физическая химия / А. Г. Стромберг, Д. П. Семченко; под ред. А. Г. Стромберга. – 3-е изд., испр. и доп. – М.: Высш. шк. 1999.

5. Зимон, А. Д. Физическая химия: учебник для технологических специальностей вузов / А. Д. Зимон, Н. Ф. Лещенко. – М.: Химия, 2000.

6. Коровин, Н. В. Общая химия / Н. В. Коровин. – М.: Высш. шк., 1998.

7. Курс физической химии: учебник для вузов: в 2 т. / Я. И. Герасимов [и др.]; под общ. ред. Я. И. Герасимова. – 2-е изд., испр. – М.: Химия, 1970. – Т. 1.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	3
1. ПРОГРАММА РАЗДЕЛА «ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМАХ» ДИСЦИПЛИНЫ «ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ»	5
2. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ. ПРАВИЛО ФАЗ ГИББСА	7
3. ОДНОКОМПОНЕНТНЫЕ ГЕТЕРОГЕННЫЕ СИСТЕМЫ	18
3.1. Диаграмма состояния однокомпонентной гетерогенной системы, составленной из одного чистого вещества	18
3.2. Применение уравнения Клапейрона – Клаузиуса для описания фазовых равновесий в однокомпонентных системах. Определение энтальпий сублимации, испарения и плавления по уравнению Клапейрона – Клаузиуса	24
4. ДВУХКОМПОНЕНТНЫЕ ГЕТЕРОГЕННЫЕ СИСТЕМЫ	34
4.1. Двухкомпонентные системы, составленные из двух летучих жидкостей, неограниченно растворимых друг в друге. Расчеты по диаграммам состояния с применением правила рычага	34
4.2. Диаграммы состояния двухкомпонентных систем типа «твердое тело – жидкость»	41
5. КОНТРОЛЬНАЯ РАБОТА	54
Задача 1	54
Задача 2	58
Задача 3	66
ЛИТЕРАТУРА	73

Учебное издание

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Программа, методические указания
и контрольные задания

Составители: **Дудчик** Галина Павловна
Клындюк Андрей Иванович
Чижова Екатерина Анатольевна

Редактор *О. А. Готовчик*
Компьютерная верстка *О. А. Готовчик*

Подписано в печать 04.08.2011. Формат 60×84¹/₁₆.
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 4,4. Уч.-изд. л. 4,5.
Тираж 500 экз. Заказ .

Издатель и полиграфическое исполнение:
УО «Белорусский государственный технологический университет».
ЛИ № 02330/0549423 от 08.04.2009.
ЛП № 02330/0150477 от 16.01.2009.
Ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск.