

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНА МЕТАЛУРГІЙНА АКАДЕМІЯ УКРАЇНИ

РОБОЧА ПРОГРАМА,
методичні вказівки та індивідуальні завдання
до вивчення дисципліни «Фізична хімія» для студентів
спеціальності 161 – Хімічна технологія та інженерія у галузі знань
16 – Хімічна та біоінженерія
Частина II

УДК 541.1:536 (07)

Робоча програма, методичні вказівки та індивідуальні завдання до вивчення дисципліни «Фізична хімія» для студентів спеціальності 161– Хімічна технологія та інженерія у галузі знань 16 – Хімічна та біоінженерія. Частина II (рос.мовою) / Укл: Н.М. Великонська, І.С. Щеглова, В.В. Величко. – Дніпропетровськ: НМетАУ, 2016. – 73 с.

Представлена робоча програма, викладені основні закони фізичної хімії. Дані рекомендації по розрахункам типових задач, завдання для індивідуальної та контрольної роботи студентів по розділам «Фазові рівноваги», «Хімічна кінетика» та «Електрохімія». Робоча програма призначена для самостійного вивчення студентами теоретичних основ фізичної хімії, надбання навичок рішення практичних задач та використання законів фізичної хімії у вивченні інших загально інженерних дисциплін.

Рекомендована для студентів напряму 6.051301 – хімічна технологія та інженерія заочної форми навчання.

Укладачі: Н.М. Великонська, ст. викл.

І.С. Щеглова, канд. хім. наук, доц.

В.В. Величко, канд. хім. наук, доц.

Відповідальна за випуск А.П. Мішалкін, канд. техн. наук, доцент

Рецензент І.В. Голуб, канд. техн. наук, доцент (НМетАУ)

Підписано до друку 01.07.2016. Формат 60x84 1/16. Папір друк. Друк плоский. Облік.-вид. арк.4,29. Умов. друк. арк.4,24. Тираж 100 пр. Замовлення № 102.

Національна металургійна академія України
49600, м. Дніпропетровськ–5, пр. Гагаріна, 4

Редакційно–видавничий відділ НМетАУ

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
1 ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМАХ	5
1.1 Правило фаз Гиббса.....	5
1.2 Равновесие в однокомпонентных гетерогенных системах.....	6
1.2.1 Диаграмма состояния воды	7
1.2.2 Полиморфизм. Энантиотропные и монотропные превращения.	9
1.2.3 Решение типовых задач	13
1.2.4 Задачи для контрольных работ, домашних заданий и самостоятельной работы.....	14
1.3 Фазовые равновесия в двухкомпонентных системах	16
1.3.1 Системы с простой эвтектикой	17
1.3.2 Системы, образующие устойчивое химическое соединение, плавящееся конгруэнтно (без разложения)	21
1.3.3 Системы, образующие неустойчивое химическое соединение, плавящееся инконгруэнтно (с разложением)	22
1.3.4 Диаграмма состояния системы с неограниченной взаимной растворимостью компонентов в жидком и твердом состоянии	25
1.3.5 Двухкомпонентные гетерогенные системы с ограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии	27
1.3.6 Решение типовой задачи.....	29
Многовариантная задача для контрольных работ.....	33
1.4 Диаграммы состояния трехкомпонентных систем.....	34
1.4.1 Диаграмма состояния трехкомпонентной системы с неограниченной растворимостью компонентов в жидком состоянии и полной нерастворимостью в твердом состоянии	34
1.4.2 Решение типовых задач	39
1.4.3 Задачи для контрольных работ, домашних заданий и самостоятельной работы.....	43
2 ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА	44
2.1 Скорость химической реакции. Кинетическая классификация и кинетические уравнения реакций	44
2.2 Зависимость скорости химической реакции от температуры. Энергия активации.	47
2.3 Кинетика сложных химических реакций	49
2.4 Решение типовых задач.....	55

2.5 Задачи для контрольных работ, домашних заданий и самостоятельной работы	58
3 ЭЛЕКТРОХИМИЯ	59
3.1 Растворы электролитов	59
3.2 Электрическая проводимость растворов электролитов.....	62
3.3 Электродные потенциалы	64
3.4 Гальванические элементы.....	65
3.5 Термодинамика гальванических элементов.....	67
3.6 Решение типовых задач.....	68
3.7 Задачи для контрольных работ, домашних заданий и самостоятельной работы	70
РЕКОМЕНДОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА	72
Приложение 1	72
Приложение 2	73

ВВЕДЕНИЕ

Изучение физико-химических процессов, происходящих в простых и сложных химических системах, неразрывно связано с учением о фазах. Учение о фазах, иначе называемое учением о равновесии гетерогенных систем, представляет собой широкое обобщение закономерностей, которым подчиняется обширный ряд процессов, изучаемых физической химией и состоящих в изменении агрегатного состояния или кристаллического строения веществ.

Основы этого учения были заложены Д.И. Гиббсом, однако только после трудов академика Н.С. Курнакова и его последователей это учение перестало представлять только теоретический интерес. Оно вошло в ряд прикладных наук.

Потребности практики требуют знания не только термодинамической вероятности осуществления реакции, но и закономерностей, определяющих протекание химических процессов во времени. Это необходимо для разработки методов интенсификации процессов в промышленных агрегатах, а также способов их автоматизации. Данные вопросы рассмотрены в разделе «Химическая кинетика».

В разделе «Электрохимия» рассмотрены законы взаимных превращений электрической и химической форм энергии, а так же физико-химические свойства ионных систем.

В рабочей программе после изложения теоретических вопросов представлены решения типовых задач с пояснениями, а также задания для выполнения контрольных работ.

Содержание и объем дисциплины определяется учебным планом и программой, в которой учтены особенности курса физической химии.

1 ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМАХ

1.1 Правило фаз Гиббса

Общие закономерности, которым подчиняются равновесные гетерогенные системы, состоящие из любого числа фаз и компонентов, определяются правилом фаз, выведенным Д.И. Гиббсом в 1876 году.

Правило фаз Гиббса выражается уравнением

$$C = K + 2 - \Phi \quad (1.1)$$

где C – число степеней свободы; K – число компонентов; Φ – число фаз; 2 – число внешних независимых параметров состояния системы (T, P).

Число степеней свободы показывает число независимых переменных (давление, температура, концентрация компонентов), которое можно изменять в некоторых пределах так, чтобы не нарушалось фазовое равновесие, то есть число фаз и их природа оставались неизменными.

Если $C = 0$ – система нонвариантна (безвариантная); $C=1$ – система моновариантна; $C=2$ – система бивариантна.

Фаза – это тело или совокупность тел, имеющих одинаковые физико-химические свойства и термодинамические параметры в состоянии равновесия и отделенные от других частей системы границей раздела.

Компоненты – это индивидуальные вещества, образующие систему и способные существовать как в системе, так и вне ее.

Число компонентов – это минимальное количество независимых веществ, из которых можно получить все фазы в данной системе. Если в системе не протекают химические реакции, количество компонентов соответствует количеству индивидуальных веществ в системе. Если в

системе протекает химическая реакция, число компонентов (K) равно количеству веществ в системе (B) минус количество возможных химических реакций (XP) между ними

$$K = B - XP \quad (1.2)$$

В конденсированных (твердых или жидких) системах влияние давления на равновесие незначительно и его можно считать величиной постоянной, тогда

$$C = K + 1 - \Phi \quad (1.3)$$

1.2 Равновесие в однокомпонентных гетерогенных системах

Фазовые переходы – это процессы плавления, кристаллизации, испарения, конденсации, сублимации (процесс изменения агрегатного состояния вещества). Фазовый переход может сопровождаться выделением или поглощением тепла, увеличением или уменьшением объема системы. Данные процессы осуществляются при определенной температуре, которая не зависит от количества вещества и является функцией давления (уравнение Клапейрона-Клаузиуса):

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{T\Delta V} \quad (1.4)$$

где $\Delta H_{\text{ф.п.}}$ – теплота фазового превращения; T – температура фазового перехода; ΔV – изменение объема системы при фазовом переходе.

Рассмотрим зависимость температуры плавления вещества от давления в системе: $\Delta H_{\text{пл.}} = H_{\text{ж.}} - H_{\text{тв.}} > 0$ (поглощение тепла), $\Delta V_{\text{пл.}} = V_{\text{ж.}} - V_{\text{тв.}} > 0$ для большинства веществ; исключения – вода, чугун, висмут, которые плавятся с уменьшением объема $\Delta V_{\text{пл.}} < 0$.

Знак производной dT/dP для процесса плавления положительный, если $\Delta V_{\text{пл.}} > 0$. В этом случае при увеличении давления возрастает и температура плавления вещества (рис. 1.1. а).

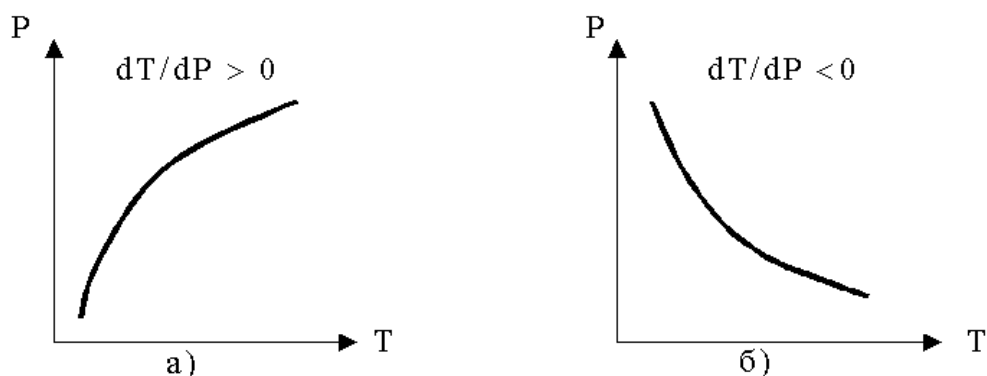


Рис. 1.1 – Влияние давления на температуру фазовых превращений вещества

Если $\Delta V_{пл.} < 0$ (вода, чугун, висмут), $dT/dP < 0$. Это означает, что при условии увеличения давления температура плавления этих веществ должна снижаться (рис. 1.1. б). Аналогично определяют влияние давления на температуру кипения и возгонки веществ.

Полиморфное превращение – изменение структуры и свойств вещества в твердом состоянии, обусловленное изменением параметров состояния системы (температуры, давления, состава системы).

Для процессов испарения и сублимации уравнение Клапейрона-Клаузиуса лучше представить в виде

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H_{исп.}^0}{RT^2} \quad (1.5)$$

и после интегрирования считать $\Delta H_{исп.} = const$

$$\lg \frac{P_2}{P} = \frac{\Delta H_{исп.}^0}{2,3R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_2 \cdot T_1} \quad (1.6)$$

Для неполярных веществ эта зависимость описывается уравнением

$$\text{Трутона} \quad \frac{\Delta H_{исп.}^0}{T_{н.т.к.}} = 87,78 \quad (1.7)$$

где $T_{н.т.к.}$ – нормальная температура кипения при давлении $1,013 \cdot 10^5$ Па; $\Delta H_{исп.}$ – теплота испарения, выраженная в Дж/моль.

1.2.1 Диаграмма состояния воды

В однокомпонентных системах фазы состоят из одного вещества, находящегося в различных агрегатных состояниях или кристаллических

модификациях. Число равновесных фаз для таких систем не может быть больше трех, то есть могут существовать системы однофазные, двухфазные и трехфазные.

Диаграмма, выражающая зависимость состояния системы и фазовых равновесий от внешних условий и от ее состава, называется фазовой диаграммой или диаграммой состояния системы.

Правило фаз Гиббса для таких систем

$$C = K + 2 - \Phi = 3 - \Phi. \quad (1.8)$$

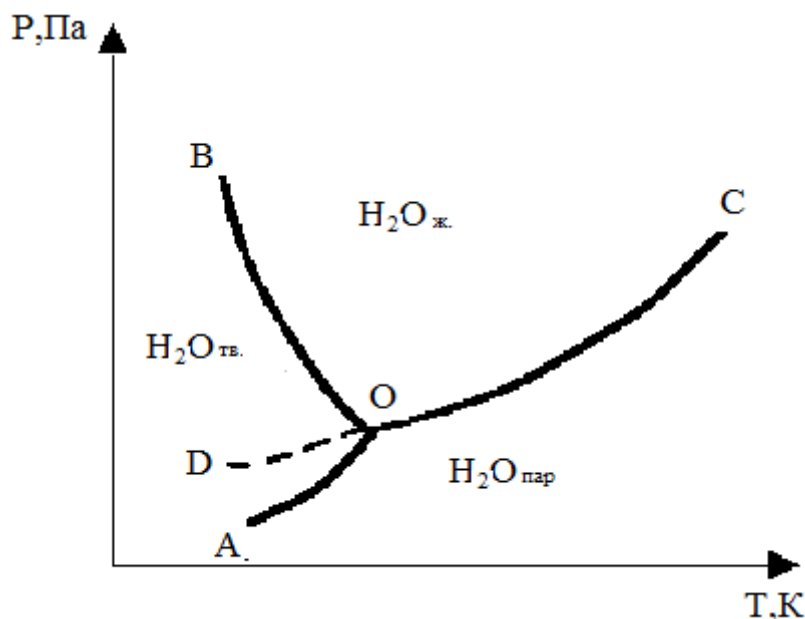


Рис. 1.2 – Диаграмма состояния воды

На рис 1.2 приведена диаграмма состояния воды в условиях невысокого давления (до 1 МПа). Диаграмма состоит из трех полей, образованных линиями фазовых превращений АО, ОВ, ОС. Все линии сходятся в точке О, которая называется тройной. В каждом поле система состоит из одной фазы: твердой, жидкой или газообразной. Число степеней свободы $C = 1 + 2 - 1 = 2$. В пределах каждого поля можно произвольно изменять температуру и давление, не нарушая фазового равновесия.

Каждой точке на линиях фазовых переходов соответствует равновесие двух фаз. Число степеней свободы в этих случаях равно $C = 1 + 2 - 2 = 1$. Это говорит о том, что можно произвольно изменять один внешний параметр (Т или Р), а второй рассчитать в соответствии с уравнением (1.5), чтобы точка оставалась на линии фазового превращения и отвечала равновесию двух фаз.

Наклон линий диаграммы соответствует процессам фазовых переходов в соответствии с уравнением Клапейрона-Клаузиуса. АО – линия сублимации, соответствующая фазовому равновесию $\text{H}_2\text{O}_{\text{тв.}} \Leftrightarrow \text{H}_2\text{O}_{\text{пар}}$. ОВ – линия плавления, отвечает фазовому равновесию $\text{H}_2\text{O}_{\text{тв.}} \Leftrightarrow \text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}$. ОС – линия испарения, описывающая равновесие $\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}} \Leftrightarrow \text{H}_2\text{O}_{\text{пар}}$. Линия ОД отображает метастабильное состояние переохлажденной воды. При незначительном внешнем воздействии или внесении кристаллов льда в систему происходит переход системы из метастабильного в стабильное твердое состояние.

Тройная точка О ($T = 273,1576 \text{ К}$; $P = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$) соответствует равновесию трех фаз $\text{H}_2\text{O}_{\text{тв.}} \Leftrightarrow \text{H}_2\text{O}_{\text{ж}} \Leftrightarrow \text{H}_2\text{O}_{\text{пар}}$ и является инвариантной ($C=0$). Нельзя изменить ни один из параметров системы, не нарушив фазового равновесия.

1.2.2 Полиморфизм. Энантиотропные и монокотропные превращения.

Диаграмма состояния воды в области высоких давлений более сложная, чем рассмотренная выше, поскольку вода в этих условиях образует шесть кристаллических модификаций. Способность веществ существовать в различных кристаллических модификациях называется полиморфизмом (или аллотропией как частным случаем полиморфизма). Полиморфные превращения, когда данная кристаллическая модификация при изменении внешних условий переходит в другую модификацию и при восстановлении прежних условий возвращается в первоначальную форму, называется *энантиотропным* превращением. При этом температура взаимного перехода обеих полиморфных модификаций расположена ниже их температур плавления (сера, железо и др.). Если превращение двух кристаллических модификаций протекает только в одном направлении, такое превращение называют *монокотропным* (углерод, фосфор, карбонат кальция и др.).

Пример диаграммы состояния однокомпонентной системы с энантиотропным превращением – диаграмма состояния серы (рис. 1.3). Линии фазовых превращений: зависимость давления насыщенного пара ромбической (AD), моноклинной (AC) и жидкой (CE) серы от температуры; зависимость температуры плавления ромбической (BE) и моноклинной (BC)

серы от давления; зависимость температуры превращения (энантиотропного) ромбической серы в моноклинную от температуры (AB). Пунктирные линии на диаграмме отвечают состоянию метастабильного равновесия двух фаз. OB – линия плавления перегретой ромбической серы ($S_p \leftrightarrow S_{ж}$); AO – линия сублимации перегретой ромбической серы ($S_{p,перегр.} \leftrightarrow S_{ж}$); OC – линия кипения переохлажденной жидкой серы ($S_{ж,перохл.} \leftrightarrow S_{п}$). Все линии этой диаграммы отвечают возможным равновесиям двух фаз, а тройные точки (A, B, C, O) равновесиям трех фаз.

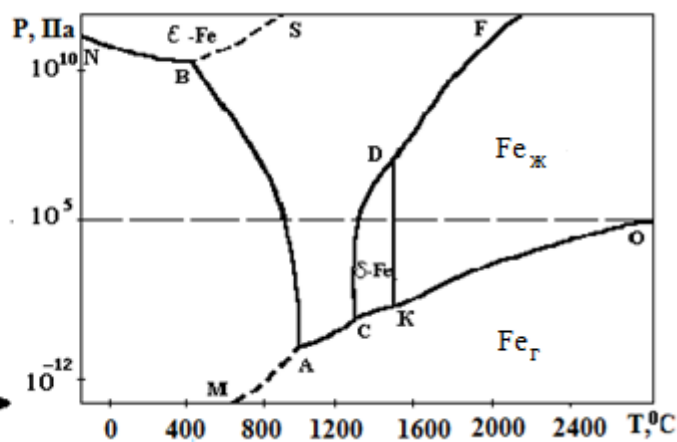
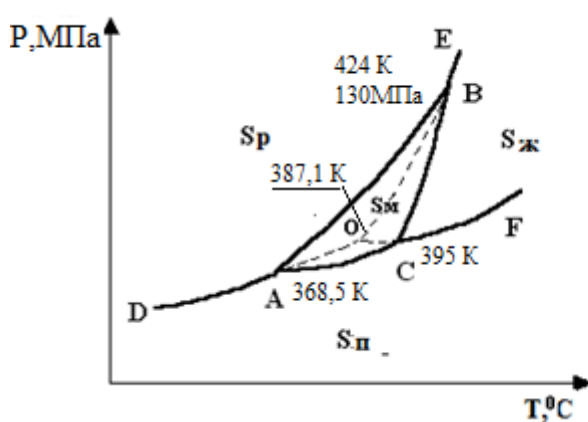


Рис. 1.3 – Диаграмма состояния серы Рис. 1.4 Диаграмма состояния железа

Исходя из уравнения Гиббса для однокомпонентных систем, инвариантное состояние образуется при условии сосуществования трех равновесных фаз. Таким образом, хотя сера и образует всего четыре фазы, одновременно может существовать не более трех фаз (т. A, B, C, O).

Диаграмма состояния железа (рис. 1.4) также является диаграммой с энантиотропным превращением. Эта диаграмма состоит из шести полей, в каждом из которых система гомогенна, однофазна, то есть содержит одну из кристаллических модификаций, жидкое или газообразное железо. Число степеней свободы в каждом поле равно 2 (бивариантное состояние).

Диаграмма железа содержит четыре кристаллических фазы: α -, γ -, δ -, ϵ -Fe. Фаза α -Fe является стабильной низкотемпературной модификацией железа, которая может обратимо превращаться при высоком давлении ($P > 10^{10}$ Па) в ϵ -Fe (линия BN). При нагревании в условиях

высокого давления ($P > 10^{10}$ Па), ε -Fe обратимо переходит в γ -Fe (линия BS).

При повышении температуры в интервале давлений $10^{-7} \div 10^{10}$ Па α -Fe обратимо превращается в γ -Fe (линия AB). В свою очередь γ -Fe при нагревании в условиях давления $10^{-2} \div 10^9$ Па может обратимо превращаться в δ -Fe (линия CD).

Все эти переходы энантиотропные, так как могут осуществляться как в прямом, так и в обратном направлении, в зависимости от изменения внешних условий.

Линия KDF – линия плавления железа, участок KD соответствует плавлению δ -Fe, участок DF – плавлению γ -Fe. Линия MO – линия испарения железа. Каждому участку на этой линии соответствует равновесие двух фаз: на линии AM - α -Fe \Leftrightarrow Fe_г; на линии AC - γ -Fe \Leftrightarrow Fe_г; на линии ОК - Fe_ж \Leftrightarrow Fe_г. Все точки на линиях диаграммы, соответствующие равновесию двух фаз – это моновариантные системы ($C = 1$).

Тройные точки на диаграмме отвечают равновесию трех фаз:

т. А (α -Fe \Leftrightarrow γ -Fe \Leftrightarrow Fe_г);

т. В (α -Fe \Leftrightarrow ε -Fe \Leftrightarrow γ -Fe);

т. С (γ -Fe \Leftrightarrow δ -Fe \Leftrightarrow Fe_г);

т. D (γ -Fe \Leftrightarrow δ -Fe \Leftrightarrow Fe_ж);

т. К (δ -Fe \Leftrightarrow Fe_ж \Leftrightarrow Fe_г).

Все тройные точки, согласно правилу фаз Гиббса, невариантные ($C=0$). То есть одновременное сосуществование трех фаз возможно только при определенных условиях (P, T). Изменение хотя бы одного из параметров приводит к исчезновению одной или двух фаз. Таким образом, несмотря на то, что общее число фаз в системе железа равно 6, максимальное число сосуществующих фаз не может превышать 3. С помощью диаграммы состояния вещества можно определить ее фазовое состояние (количество и вид равновесных фаз) в определенном интервале температур и давления, а так же определить температуру фазового превращения при определенном давлении.

Полиморфное превращение, когда самопроизвольный переход одной метастабильной модификации в другую возможен, а обратный метастабильный переход неосуществим, называется монотропным превращением. При этом точка взаимного перехода обеих полиморфных модификаций расположена выше температуры их плавления.

Пример диаграммы однокомпонентной системы с монотропным превращением – монотропные превращения бензофенона (рис. 1.5).

У бензофенона α – модификация, плавящаяся при 298 К всегда метастабильна и может самопроизвольно превращаться только в β – модификацию, плавящуюся при 321 К, но не обратно.

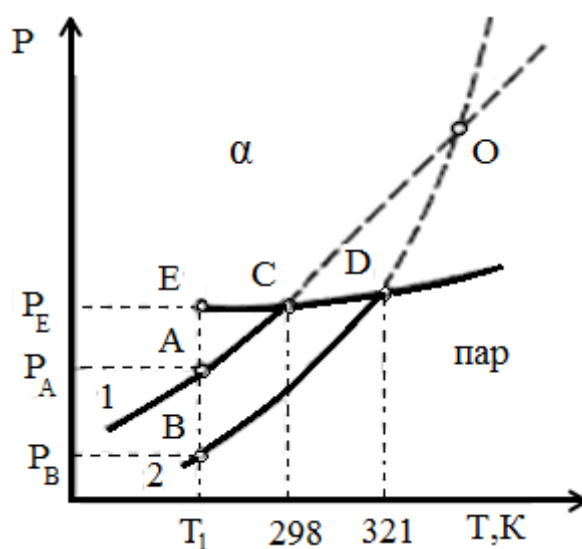


Рис. 1.5 – Диаграмма монотропных превращений бензофенона

Кривая AC характеризует равновесие между α – модификацией и паром; BD – равновесие между β – модификацией и паром. При нормальном обе модификации давлении плавятся соответственно в точках C и D.

Давление пара α – модификации во всей области существования ее кристаллов выше давления пара β – модификации. Поэтому самопроизвольное превращение возможно лишь в направлении от α к β – модификации. При фазовых переходах сначала образуется менее устойчивая модификация, то есть процесс идет по ступеням (правило ступеней Оствальда). В данном случае при переохлаждении жидкого бензофенона до температуры T_1 (точке P_E) из него сначала выделяются кристаллы метастабильной α – фазы (точка A, P_A), которые затем при дальнейшем охлаждении переходят в кристаллы β – фазы (точки B, P_B).

1.2.3 Решение типовых задач

Задача 1. Вычислите максимальное количество степеней свободы и максимальное количество фаз, которое находится в равновесии в однокомпонентной системе.

Решение. Используем уравнение правила фаз $C = K - \Phi + 2$.

Поскольку система однокомпонентная $K = 1$, то $C = 3 - \Phi$.

Расчет максимального числа степеней свободы.

Максимальному числу степеней свободы соответствует минимальное число равновесных фаз, которое равно 1. $\Phi_{\min} = 1$, $C_{\max} = 1 + 2 - 1 = 2$.

Расчет максимального числа равновесных фаз.

Максимальное число равновесных фаз наблюдается при минимальном числе степеней свободы, равном 0. При $C_{\min} = 0$ $\Phi_{\max} = 3$.

При наличии более трех фаз количество степеней свободы будет отрицательным, что не имеет физического смысла.

Задача 2. Вычислите теплоту плавления диэтилового эфира по уравнению Клапейрона-Клаузиуса и Трутона, если при нормальной температуре кипения (307,9 К) $\frac{dP}{dT} = 3,53 \cdot 10^3$ Па / К. Полученную величину сравните со справочной.

Решение. Вычисляем теплоту испарения по уравнению Клапейрона-Клаузиуса, приняв, что пары подчиняются законам идеальных газов и $\Delta V \approx V_{\text{пар}}$

$$\Delta H_{\text{исп}}^0 = 3,53 \cdot 10^3 \cdot \frac{8,31 \cdot 307,9^2}{1,013 \cdot 10^5} = 2,74 \cdot 10^4 \text{ Дж/моль.}$$

По уравнению Трутона находим $\Delta H_{\text{исп}}^0$

$$\Delta H_{\text{исп}}^0 = 3,53 \cdot 87,78 = 2,7 \cdot 10^4 \text{ Дж/моль.}$$

По данным справочника [4] $\Delta H_{\text{исп}}^0 = 2,67 \cdot 10^4$ Дж/моль, то есть отклонение от истинного значения при расчете $\Delta H_{\text{исп}}^0$ по приближенным уравнениям составляет 5,5%.

Задача 3. Фазовая диаграмма «температура-давление» для углерода показана на рисунке 1.6.

Ответить на следующие вопросы:

1. Определить давление, необходимое для превращения графита в алмаз при 2000 К.

2. Какая фаза будет плотнее – графит или алмаз - при любых температурах и давлении?

3. Если эта диаграмма правильна, то при какой температуре и давлении графит и расплав будут иметь одинаковую плотность?

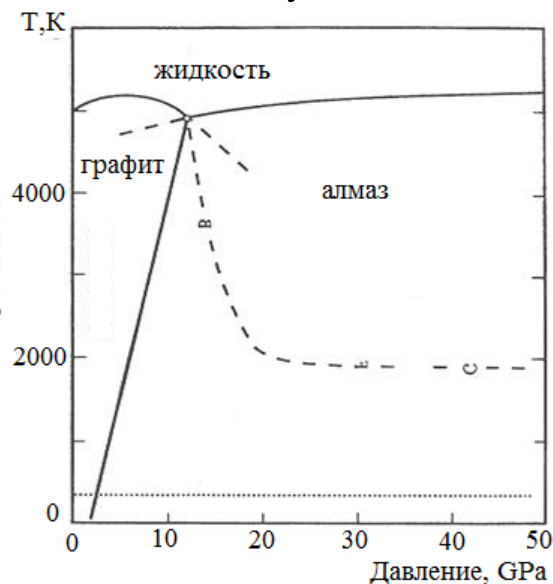


Рис. 1.6 – Диаграмма состояния углерода

Решение. Давление, необходимое для превращения графита в алмаз при 2000 К, находим по диаграмме в точке пересечения линий равновесия алмаз – графит с осью абсцисс при 2000 К. Это давление составляет $6,0 \cdot 10^6$ Па.

При любых температурах и давлении более плотной является фаза – алмаз, так как эта фаза соответствует области более низких температур и высокого давления $\frac{dT}{dP} = \frac{T(V_{ж} - V_{ТВ})}{\Delta H_{пл}} = 0$ при $7,0 \cdot 10^6$ Па и 4900 К (диаграмма правильна).

1.2.4 Задачи для контрольных работ, домашних заданий и самостоятельной работы

1. Определите количество степеней свободы для таких систем:

а) $S_{ромб} \leftrightarrow S_{монокл} \leftrightarrow S_{пар}$;

б) $S_{ж} \leftrightarrow S_{пар}$;

в) $S_{ромб} \leftrightarrow S_{монокл} \leftrightarrow S_{ж}$;

г) $S_{ромб}$

2. Могут ли при температуре 386,5 К (температура превращения фаз) находиться в равновесии ромбическая, моноклинная, жидкая и газообразная сера?

3. Вычислите теплоту возгонки металлического цинка, если теплота плавления при температуре тройной точки 692,7 К равна 6,908 кДж/моль, а зависимость теплоты испарения от температуры описывается уравнением:

$$\Delta H_{\text{исп}}^0 = 13373,66 - 9,972 \cdot T \text{ (Дж/моль)}.$$

4. Докажите, что на диаграмме «давление-температура» линия равновесия жидкость – пар (L – V) в однокомпонентной системе всегда должна иметь положительный наклон.

5. Определите число фаз и число компонентов в следующих системах:

а) $\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}, \text{CCl}_4$;

б) $\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}, \text{C}_6\text{H}_6_{\text{ж}}$;

в) O_2, CO_2 ;

г) $S_{\text{ромб}}, S_{\text{монокл}}, S_{\text{пар}}$;

д) $\text{Fe}_{\alpha}, \text{Fe}_{\beta}$;

ж) твердый раствор Au – Pt;

з) кристаллы Sb и Pb.

6. Теплота плавления и плотность жидкой и твердой ртути при температуре тройной точки (234,29 К) равны соответственно $11,8 \cdot 10^3$ Дж/кг, 13690, 14198 кг/м³. Вычислите давление, при котором температура плавления станет равной 235,29 К.

7. Определите количество степеней свободы для таких систем:

а) $\alpha - \text{Fe}$;

б) $\text{Fe}_{\text{ж}} \Leftrightarrow \text{Fe}_{\text{г}}$;

в) $\gamma - \text{Fe} \Leftrightarrow \delta - \text{Fe} \Leftrightarrow \text{Fe}_{\text{ж}}$;

г) $\alpha - \text{Fe} \Leftrightarrow \text{Fe}_{\text{г}}$.

8. В соответствии с рядом условий, приведенных в этой задаче, некоторое простое вещество А существует в виде пара V, жидкости L, а в твердом состоянии – в трех аллотропных модификациях 1,2 и 3. Закончите приведенную фазовую диаграмму и обозначьте все линии и области. Система имеет только три тройные точки 1 – 2 – 3 (1), 2 – 3 – V (2), 3 – L – V (3). На диаграмме (рис. 1.7) показано их расположение.

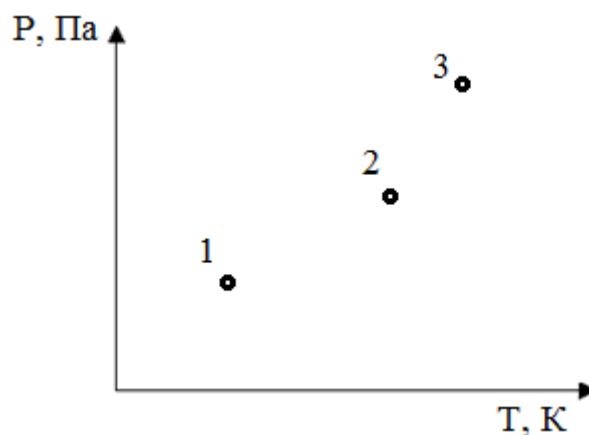


Рис. 1.7 – График к задаче 8

9. Определите число фаз и число компонентов в системах:

а) H_2O (лед), H_2O (пар), H_2O (жидкость);

б) ртуть, H_2O (жидкость);

в) кристаллы твердого раствора, состоящего из компонентов А и В.

10. Некоторое вещество существует в двух твердых модификациях α и β , а также в виде жидкости и пара. Под давлением 1 атм при низкой температуре α устойчивее, чем β , а β при более высокой температуре переходит в жидкость. α имеет плотность больше, а β меньше, чем жидкость. Метастабильного равновесия не наблюдается. Изобразите фазовую диаграмму «давление – температура», указав значение каждой точки, линии и области. Включите в диаграмму каждую тройную точку, которая может наблюдаться.

1.3 Фазовые равновесия в двухкомпонентных системах

В двухкомпонентных системах внешними параметрами состояния являются температура и давление, а внутренним – состав системы. Если учитывать влияние всех трех параметров на фазовое равновесие, то при графическом изображении состояния системы получим достаточно сложную трехмерную (объемную) диаграмму. Если учесть, что для конденсированных систем давление практически не влияет на температуру фазовых превращений, то его можно считать постоянной величиной. Это позволяет перейти к двумерной диаграмме состояния в координатах температура – состав. Максимальное число степеней свободы в конденсированных

двухкомпонентных системах при минимальном числе равновесных фаз ($\Phi = 1$) равно $C = 2 + 1 - 1 = 2$. Если в системе в состоянии равновесия максимальное число равновесных фаз равно трем, число степеней свободы в соответствии с правилом фаз Гиббса – $C = 2 + 1 - 3 = 0$ (система инвариантна).

Диаграмма состояния системы (диаграмма плавкости) показывает равновесия между всеми жидкими и твердыми фазами, образуемыми компонентами системы, при различных концентрациях, температурах и постоянном давлении.

1.3.1 Системы с простой эвтектикой

В зависимости от характера взаимодействия компонентов существует несколько основных типов диаграмм состояния двухкомпонентных систем. Рассмотрим диаграмму состояния системы с неограниченной взаимной растворимостью компонентов в жидком состоянии и нерастворимостью в твердом состоянии (с простой эвтектикой). Диаграмма состояния такого типа (рис.1.8) характерна для систем Cd-Bi, Sb-Pb, CaO-MgO, SnO-SiO₂, As-Pb.

Допустим, что образующие систему компоненты (А и В) в жидком состоянии полностью растворимы друг в друге, а в твердом состоянии совершенно нерастворимы, то есть при затвердевании сплав состоит из смеси кристаллов чистых компонентов.

Диаграмма состояния двухкомпонентной системы А – В строится в координатах температура – состав системы на основании экспериментальных данных о температуре начала кристаллизации систем разного состава.

На диаграмме линия $T_A E T_B$ – линия ликвидус (рис. 1.8). Выше линии ликвидус система гомогенная, жидкая, ниже – гетерогенная, состоящая из расплава и кристаллов компонента А (в дальнейшем кр. А) или кр. В. В любой точке линии $T_A E$ жидкая фаза насыщена по отношению к компоненту А, на линии $T_B E$ – компонентом В. Поэтому при охлаждении жидкого расплава на линии ликвидус термодинамически возможен процесс кристаллизации компонента А или В. Появляются первые кристаллы А или В, но масса их стремится к нулю. На линии ликвидус в равновесии находится 2 фазы: жидкая и кристаллы. $C = 2 + 1 - 2 = 1$.

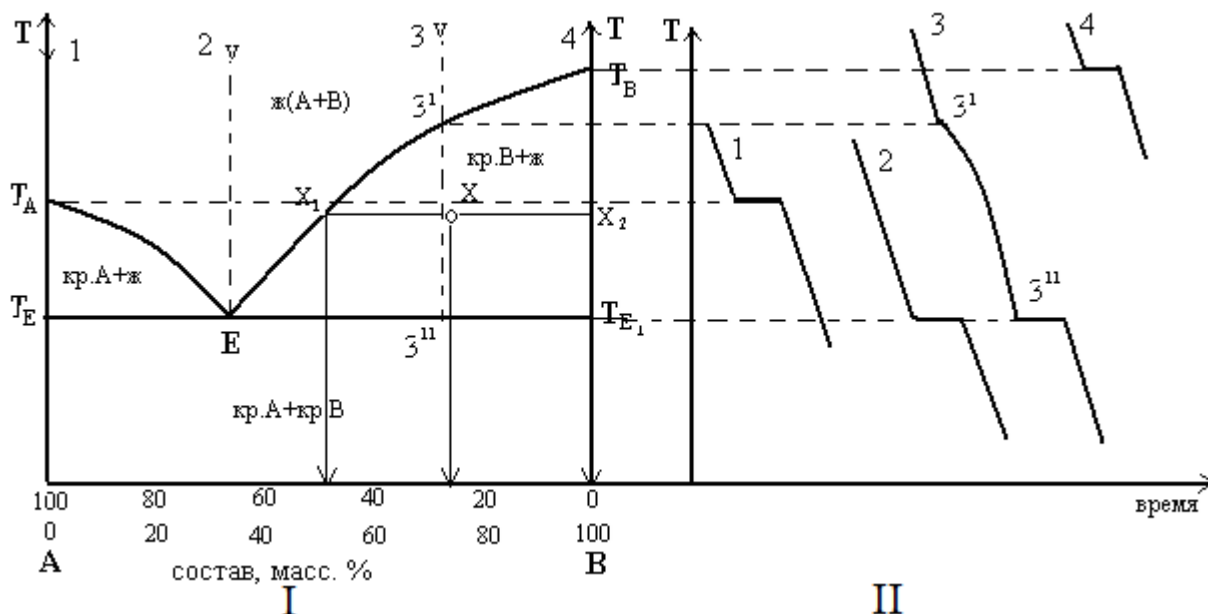


Рис. 1.8 – Диаграмма состояния двухкомпонентной системы с полной растворимостью компонентов в жидком состоянии и полной их нерастворимостью в твердом состоянии (I); кривые охлаждения расплавов различного состава (II)

Линия $T_E E T_{E1}$ – линия солидус. Ниже этой линии вся система твердая, состоит из двух фаз: кр. А и кр. В. При охлаждении расплава на линии солидус заканчивается их кристаллизация. В равновесии 3 фазы: жидкая, кр. А и кр. В. $C = 2 + 1 - 3 = 0$.

Система безвариантна, нельзя изменить ни одного параметра, не нарушив фазового равновесия. Линия солидус называется еще эвтектической – это линия, на которой происходит одновременная кристаллизация двух компонентов из жидкой фазы постоянного состава (т. Е), называемой эвтектической, при постоянной температуре. Образующаяся смесь кристаллов называется эвтектикой. Это механическая смесь очень мелких, проросших друг в друга кристаллов. Кристаллы эвтектики отличаются от первичных кристаллов размерами и формой.

Точки T_A и T_B – соответственно температуры плавления чистых компонентов А и В. В равновесии 2 фазы: кр. А (В) и чистая жидкость А (В). $C = 1 + 1 - 2 = 0$.

По фигуративной точке на диаграмме можно определить ряд важных характеристик. Например, для системы, состояние которой задано фигуративной точкой X (рис. 1.8) определяем:

1. Исходный состав системы – опускаем перпендикуляр из точки X на ось состава (25% A и 75% B).

2. Температуру системы – проводим перпендикуляр к оси температур (в данном случае X_2).

3. Количество и вид равновесных фаз - точка X находится в области $T_B E T_{E_1}$, система состоит из двух фаз – жидкого расплава и кристаллов B.

4. Состав каждой фазы. Для этого через точку X проводим ноду (изотерму) до границы поля. Из точки пересечения ноды с линией ликвидус (X_1) опускаем перпендикуляр на ось состава и получаем состав жидкой фазы (50% A и 50% B), а из точки пересечения ноды с осью температур (X_2) опускаем перпендикуляр и получаем состав твердой фазы (0% A и 100% B).

5. Соотношение масс фаз, находящихся в равновесии, определяется по правилу рычага. Отношение масс равновесных фаз обратно пропорционально отношению отрезков, отсекаемых фигуративной точкой на ноде.

По правилу рычага часть ноды от X до линии ликвидус пропорциональна массе твердой фазы, а часть ноды от X в сторону оси температур X_2 пропорциональна массе жидкой фазы

$$\frac{m_{\text{ж}}}{m_{\text{т}}} = \frac{XX_2}{XX_1}. \quad (1.9)$$

Вся нода пропорциональна массе всей системы (m)

$$\frac{m_{\text{ж}}}{m} = \frac{XX_2}{X_1X_2} \quad \text{или} \quad \frac{m_{\text{т}}}{m} = \frac{XX_1}{X_1X_2}, \quad (1.10)$$

где $m_{\text{т}}$ - масса твердой фазы; $m_{\text{ж}}$ - масса жидкой фазы; m - масса системы.

6. Теплоту плавления каждого из компонентов можно рассчитать по интегральной форме уравнения Шредера

$$\Delta H_{\text{пл.А}} = \frac{R(T_{\text{пл.А}})^2 \cdot X_B^* (1 - K)}{\Delta T_{\text{пл.}}}, \quad (1.11)$$

$$\Delta H_{\text{пл.В}} = \frac{R(T_{\text{пл.В}})^2 \cdot X_A^* (1 - K)}{\Delta T_{\text{пл.}}},$$

где $\Delta H_{\text{пл.А}}$ и $\Delta H_{\text{пл.В}}$ – соответственно теплота плавления компонентов А или В, Дж/моль; $T_{\text{пл.А}}$ и $T_{\text{пл.В}}$ – соответственно температура плавления компонентов А или В, К; $\Delta T_{\text{пл.}} = T_{\text{пл.А}} - T_{\text{пл.в.с.}}$ или $\Delta T_{\text{пл.}} = T_{\text{пл.В}} - T_{\text{пл.в.с.}}$ – соответственно разность температур плавления компонента А или В и вспомогательного сплава, К; $X_{\text{А}}^{\text{ж}}$ и $X_{\text{В}}^{\text{ж}}$ – соответственно мольная доля компонента А или В в жидкой фазе при температуре плавления вспомогательного сплава. $K = \frac{X_{\text{В}}^{\text{тв.}}}{X_{\text{В}}^{\text{ж}}}$ или $K = \frac{X_{\text{А}}^{\text{тв.}}}{X_{\text{А}}^{\text{ж}}}$, где $X_{\text{В}}^{\text{тв.}}$ ($X_{\text{А}}^{\text{тв.}}$) – мольная доля растворенного вещества в твердой фазе при температуре плавления вспомогательного сплава ($T_{\text{пл.в.с.}}$); $X_{\text{В}}^{\text{ж.}}$ ($X_{\text{А}}^{\text{ж.}}$) – мольная доля растворенного вещества в жидкой фазе при $T_{\text{пл.в.с.}}$. Для неизоморфно кристаллизующихся систем $X_{\text{В}}^{\text{тв.}}$ и $X_{\text{А}}^{\text{тв.}} = 0$, тогда $K = 0$.

7. Построить кривые охлаждения сплавов и чистых компонентов, а также охарактеризовать фазовые равновесия, существующие на каждом из участков этих кривых.

- Кристаллизация расплава чистого компонента (т.1). При охлаждении расплава 1 температура монотонно понижается до $T_{\text{А}}$. При $T_{\text{А}}$ начинается и заканчивается кристаллизация компонента А. Состав расплава не изменяется. Температура остается постоянной, пока не закончится кристаллизация. Это объясняется тем, что при кристаллизации чистого компонента выделяется тепло, которое полностью компенсирует теплоотвод в окружающую среду, а состав расплава не изменяется. На кривой охлаждения появляется горизонтальный участок, соответствующий температуре плавления компонента А. Дальнейшее охлаждение кристаллов А описывается плавной кривой.

- Кристаллизация расплава эвтектического состава (т. 2). При охлаждении расплава эвтектического состава температура монотонно понижается до $T_{\text{Е}}$. При $T_{\text{Е}}$ из жидкости постоянного состава одновременно кристаллизуются компоненты А и В, состав расплава не изменяется. Температура остается постоянной, пока не закончится кристаллизация. Тип кривой охлаждения такая же, как и для чистого вещества.

- Кристаллизация расплава, содержащего оба компонента (т. 3). При охлаждении расплава до $T_{3'}$ температура понижается монотонно. При $T_{3'}$ достигается насыщение расплава компонентом В и выделяются первые кристаллы компонента В, масса которых стремится к нулю. Процесс охлаждения замедляется (излом на кривой охлаждения), так как выделяется тепло кристаллизации, которое не полностью компенсирует потери тепла при естественном охлаждении системы. Состав расплава при этом изменяется по кривой 3¹Е. При T_E состав расплава отвечает эвтектическому и начинается одновременная кристаллизация компонентов А и В.

Температура постоянна, пока не закончится кристаллизация. На кривой охлаждения появляется горизонтальный участок. При дальнейшем охлаждении системы понижается температура смеси первичных кристаллов В и кристаллов эвтектики, содержащей оба компонента.

1.3.2 Системы, образующие устойчивое химическое соединение, плавящееся конгруэнтно (без разложения)

Компоненты А и В взаимодействуют друг с другом $xA + yB = A_xB_y$, образуя прочное химическое соединение, устойчивое вплоть до температуры плавления (Рис. 1.9.). При конгруэнтном плавлении состав жидкой фазы отвечает составу твердой фазы A_xB_y . Соединение плавится при T_m и распадается в расплаве на компоненты А и В. Процесс его кристаллизации протекает подобно кристаллизации расплава чистого компонента.

Данную диаграмму можно рассматривать как состоящую из двух простых независимых эвтектических диаграмм, образованных веществами $A - A_xB_y$ и $A_xB_y - B$.

Кристаллизация системы 1 (рис. 1.9) соответствует кристаллизации расплава химического соединения A_xB_y . При охлаждении данного расплава кристаллизация химического соединения начинается и заканчивается при температуре T_m (т. m). Число степеней свободы $C = 1 + 1 - 2 = 0$ ($K = B - P$, $K = 2 - 1 = 1$). Состав жидкости в ходе кристаллизации не изменяется. Температура постоянна за счет выделения тепла при кристаллизации, которое полностью компенсирует потери тепла при естественном охлаждении системы. На кривой охлаждения появляется горизонтальный

участок. При дальнейшем охлаждении понижается температура кристаллов A_xB_y . Фигуративные точки, лежащие на линии $mKNA_xB_y$, изображают твердое химическое соединение при разных температурах ($C = 1 + 1 - 1 = 1$).

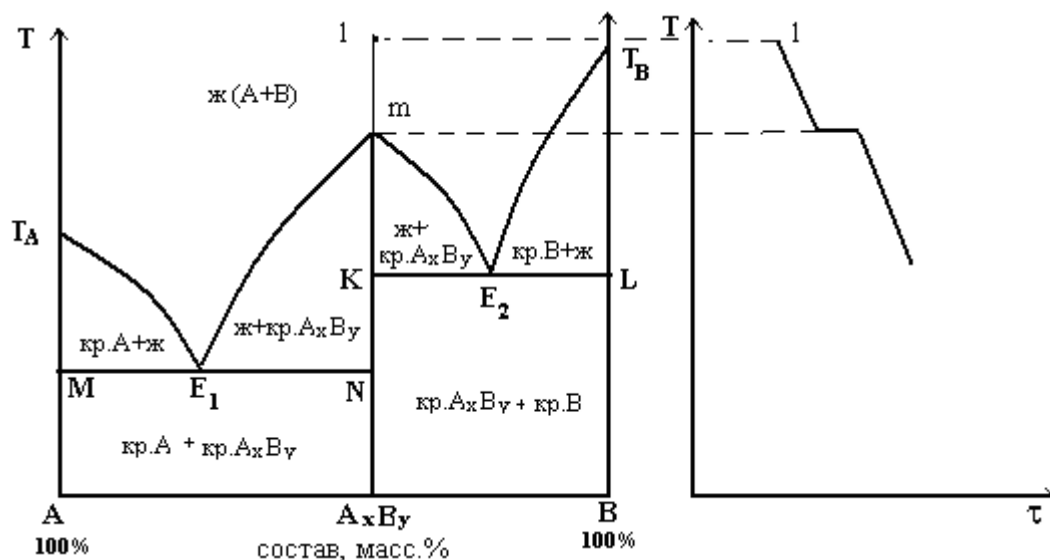


Рис. 1.9 – Диаграмма состояния двухкомпонентной системы с образованием устойчивого химического соединения, плавящегося конгруэнтно (без разложения)

Такой тип диаграмм имеют системы $SiO_2 - Al_2O_3$, $Ca - Mo$, $Zn - Mg$, $MgO - TiO_2$, $Cr_2O_3 - SiO_2$.

1.3.3 Системы, образующие неустойчивое химическое соединение, плавящееся инконгруэнтно (с разложением)

Примером систем с образованием неустойчивого химического соединения являются системы $KCl - CuCl_2$, $La_2O_3 - Al_2O_3$, $CaF_2 - CaCl_2$. Диаграмма приведена на рис. 1.10.

Компоненты A и B взаимодействуют между собой $mA + nB = A_mB_n$, образуя химическое соединение A_mB_n , которое плавится инконгруэнтно. При инконгруэнтном плавлении состав жидкой фазы не отвечает составу твердой фазы A_mB_n . При нагревании системы разложение A_mB_n происходит при температуре перитектики T_n (линия KL). При охлаждении системы образование A_mB_n происходит на линии перитектики в результате взаимодействия ранее выпавших кристаллов B с жидкой фазой.

Это равновесие является нонвариантным, так как здесь присутствуют 3 фазы $C = 2 + 1 - 3 = 0$.

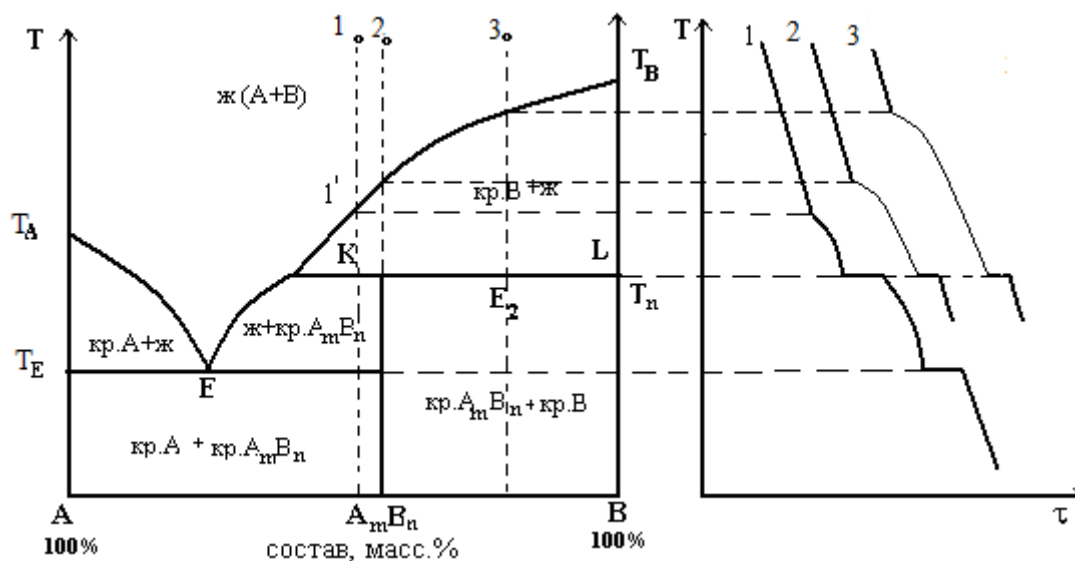


Рис. 1.10 – Диаграмма состояния двухкомпонентной системы с образованием неустойчивого химического соединения, плавящегося инконгруэнтно (с разложением)

Рассмотрим кристаллизацию расплавов 1, 2 и 3, состав которых попадает на участок KL. Первой кристаллической фазой, образующейся при охлаждении этих расплавов – кристаллы компонента В. При дальнейшем охлаждении расплавов при перитектической температуре T_n происходит перитектическая реакция, вследствие которой образуется неустойчивое химическое соединение $A_m B_n$ из расплава и кристаллов компонента В. После окончания перитектической реакции и образования химического соединения часть кристаллов компонента В не прореагирует и останется без изменений. Поэтому сплав 3 после завершения перитектической реакции будет состоять из двух кристаллических фаз ($A_m B_n$ и В), которые будут охлаждаться без дальнейших превращений.

Состав расплава 2 совпадает с составом неустойчивого химического соединения. Поэтому при протекании перитектической реакции кристаллы компонента В и перитектический расплав прореагируют полностью и образуют лишь одну твердую фазу – кристаллы химического соединения, которое ниже T_n охлаждается без фазовых превращений ($C = 1 + 1 - 1 = 1$).

Содержание компонента В в расплаве 1 меньше, чем в составе неустойчивого химического соединения, поэтому до температуры T_1 плавно понижается температура расплава. При T_1 начинается кристаллизация компонента В и продолжается до T_n . При температуре перитектики ранее выпавшие кристаллы В полностью взаимодействуют с расплавом, образуя кристаллы A_mB_n , причем жидкая фаза остается в избытке. Температура сохраняется постоянной, благодаря выделению тепла при образовании кристаллов химического соединения. Ниже T_n кристаллизация A_mB_n продолжается до температуры эвтектики. В ходе кристаллизации состав жидкой фазы меняется по линии 1^1KE . При T_E начинается одновременная кристаллизация веществ А и A_mB_n ($C = 2 + 1 - 3 = 0$). При этой температуре она заканчивается. При дальнейшем охлаждении системы понижается температура смеси кристаллов А и A_mB_n без фазовых превращений.

1.3.4 Диаграмма состояния системы с неограниченной взаимной растворимостью компонентов в жидком и твердом состоянии

Неограниченной взаимной растворимостью в твердом состоянии характеризуются вещества, имеющие одинаковый тип и близкие параметры кристаллической решетки. Это изоморфные смеси. Примеры систем такого типа: Cu – Ni, Ag – Au, Fe – Ni и ряд других. При кристаллизации изоморфных смесей образуется только одна кристаллическая фаза. В системах с полной растворимостью компонентов в твердом состоянии из расплавов кристаллизуются не чистые компоненты, а твердые растворы замещения – это растворы, образующиеся при частичном замещении атомов или ионов растворителя в узлах кристаллической решетки атомами или ионами растворяемого вещества. Таким образом, каждый кристалл твердого раствора состоит из двух компонентов, содержание которых может колебаться в широких пределах. Общий вид диаграммы состояния двухкомпонентной системы с неограниченной взаимной растворимостью компонентов в твердом и жидком состоянии приведен на рис. 1.11.

В данной диаграмме линия $T_A L T_B$ - линия ликвидус, выше линии ликвидус система находится в гомогенном жидком состоянии. Линия $T_A S T_B$ – солидус, ниже которой система гомогенная твердая.

Поле, расположенное между линиями ликвидус и солидус, содержит 2 фазы – расплав (A + B) и твердый раствор (A + B). В этом поле система гетерогенна.

Рассмотрим кристаллизацию расплава 1, содержащего оба компонента. Графически ход кристаллизации показан кривой охлаждения в координатах $T - \tau$.

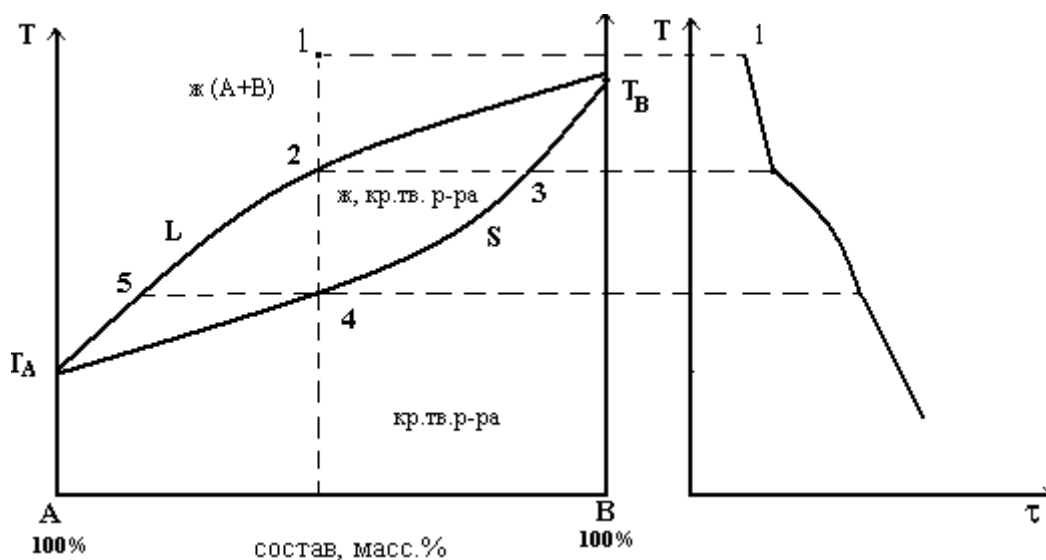


Рис. 1.11 – Диаграмма состояния двухкомпонентной системы с неограниченной взаимной растворимостью компонентов в жидком и твердом состоянии

При охлаждении расплава 1 до температуры T_2 начинается кристаллизация. Выделяются первые кристаллы твердого раствора состава 3. Заканчивается кристаллизация твердого раствора при температуре T_4 . В ходе кристаллизации состав жидкой фазы изменяется по линии 2 – 5, твердого раствора – по линии 3 – 4. При дальнейшем охлаждении снижается температура кристаллов твердого раствора.

В тех случаях, когда компоненты A и B имеют близкие температуры плавления, диаграммы состояния характеризуются наличием на них экстремальных точек максимума или минимума. В экстремальной точке составы жидкого и твердого растворов совпадают. Такие диаграммы состоят из двух половинок, подобных рис. 1.11.

1.3.5 Двухкомпонентные гетерогенные системы с ограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии

В системах с ограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии при кристаллизации выделяются кристаллы не чистых компонентов, а твердые растворы внедрения – это растворы, при кристаллизации которых атомы растворяемого компонента размещаются в междуузлиях кристаллической решетки растворителя. Примеры диаграмм такого типа: $\text{Bi} - \text{Pb}$, $\text{Sn} - \text{Pb}$, $\text{Cd} - \text{Hg}$. Для таких систем возможны два типа диаграмм (рис. 1.12 и 1.13).

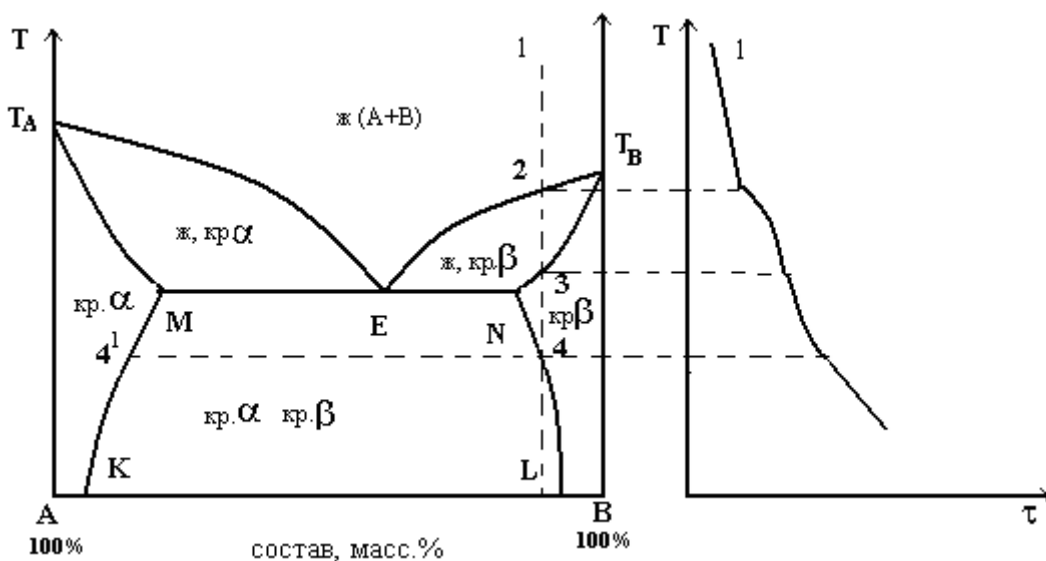


Рис. 1.12 – Диаграмма состояния двухкомпонентной системы с полной растворимостью компонентов в жидком состоянии и ограниченной растворимостью в твердом состоянии (тип I)

В данной диаграмме кристаллы α – это твердые растворы внедрения В в А; кристаллы β – это твердые растворы внедрения А в В. Линия $T_A E T_B$ – ликвидус, линия $T_A M E N T_B$ – солидус. Линии MK и LN показывают температурную зависимость растворимости В в А и А в В соответственно в твердом состоянии.

При охлаждении расплава 1 при T_2 начинают выделяться первые кристаллы твердого раствора β (рис. 1.12). Кристаллизация продолжается до T_3 . В интервале температур $T_3 \div T_4$ идет охлаждение кристаллов β . При T_4 начинается перекристаллизация твердого раствора β , которая

сопровождается небольшим выделением тепла. В результате перекристаллизации выделяются первые кристаллы твердого раствора α состава 4^1 . При дальнейшем охлаждении состав кристаллов β изменяется по линии $4L$, кристаллов α – по линии 4^1K .

Диаграмма состояния второго типа представлена на рис. 1.13. Отличие систем с диаграммой второго типа состоит в том, что один из твердых растворов (на рис. 1.13 раствор α) устойчив только до определенной температуры – T_C . В связи с этим на диаграмме появляется перитектическая линия CF и перитектическая температура T_C , выше которой твердый раствор α не существует.

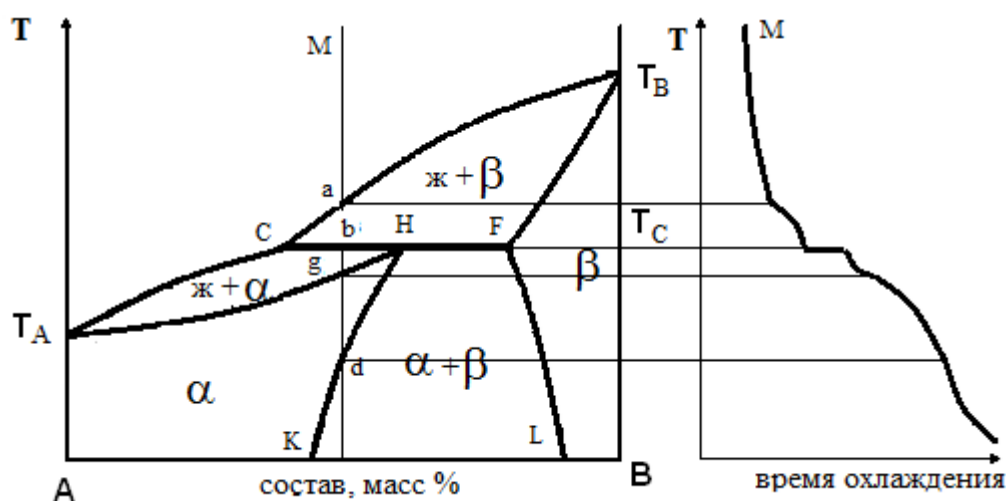


Рис. 1.13 – Диаграмма состояния двухкомпонентной системы с полной растворимостью компонентов в жидком состоянии и ограниченной растворимостью в твердом состоянии (тип II)

При охлаждении расплава, характеризуемого фигуративной точкой M до точки «а», из него выделяются первые кристаллы твердого раствора β . При дальнейшем охлаждении до температуры T_C (точка b) из расплава и кристаллов β образуются кристаллы твердого раствора α . В точке b в равновесии три фазы: жидкая (соответствующая составу в т. C), твердый раствор α (соответствует составу в т. H) и твердый раствор β (соответствует составу в т. F). Система невариантна. $\Phi = 3$, $C = 0$. Это означает, что температура T_C и составы трех равновесных фаз должны оставаться

постоянными до окончания перитектической реакции $ж(A + B) + \beta \xrightleftharpoons[нагр.]{охл.} \alpha$.

Ниже точки «b» система двухфазна и состоит из расплава и твердого

раствора α . $\Phi = 2$, $C = 1$. В точке «g» весь расплав закристаллизуется и ниже нее идет охлаждение твердого раствора α .

В точке «d» из твердого раствора α появляются первые кристаллы твердого раствора β и система снова становится двухфазной.

1.3.6 Решение типовой задачи

Задача 1. На основании данных о температуре начала кристаллизации системы А – В (табл. 1.1) постройте диаграмму состояния. Определите тип полученной диаграммы. Опишите фазовые переходы на основных линиях диаграммы и укажите фазовый состав в каждой зоне диаграммы. Начертите кривые охлаждения, отвечающие содержанию 100, 80, 70 и 40% компонента А в расплавах, и опишите процессы кристаллизации указанных расплавов. Для диаграмм с образованием химического соединения определите химическую формулу соединения. Рассчитайте массу вещества А и В в жидкой и твердой фазе при охлаждении 100 кг плава, содержащего 70% вещества В, до 700 К. Вычислите теплоту плавления вещества А.

Таблица 1.1

%, В	0	10	15	30	40	60	70	85	90	100
Т, К	1000	925	875	720	780	850	800	675	750	800

Решение. На основании данных состав – температура начала кристаллизации строим диаграмму плавкости (рис. 1.14). Полученная диаграмма – это диаграмма состояния двухкомпонентной системы с образованием одного химического соединения, плавящегося конгруэнтно (без разложения).

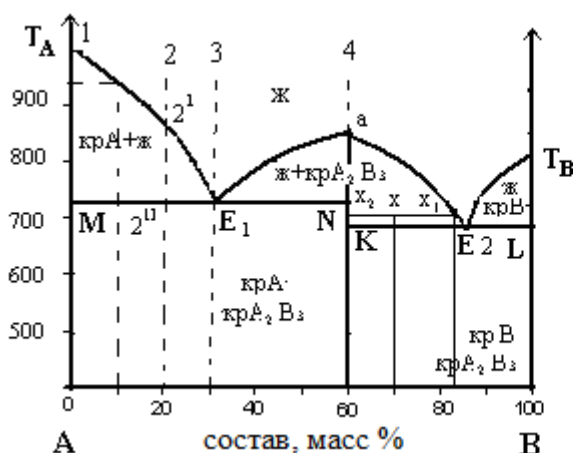


Рис. 1.14 – Диаграмма состояния

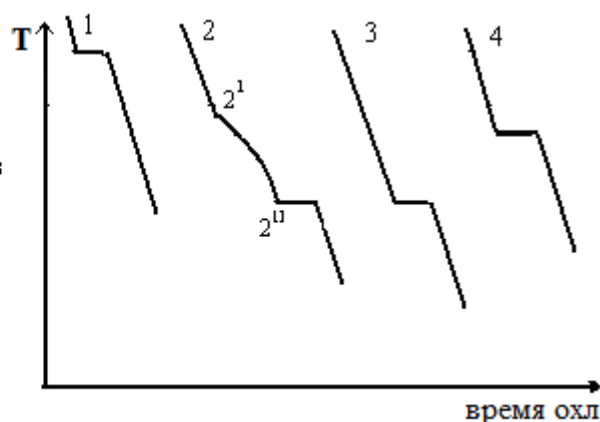


Рис. 1.15 – Кривые охлаждения

Определим формулу химического соединения A_xB_y по уравнению

$$x : y = \frac{w, \%A}{M_A} : \frac{w, \%B}{M_B};$$

где $w, \%A$ и $w, \%B$ - соответственно массовые содержания компонентов А и В в процентах, отвечающие составу химического соединения; M_A и M_B – соответственно молярные массы А и В, г/моль.

Состав химического соединения определяем по диаграмме: А – 40%; В – 60%. $M_A=90$ г/моль, $M_B=100$ г/моль.

Тогда $x : y = \frac{40}{90} : \frac{60}{100} = 0,44 : 0,6; \quad x : y = 2 : 3.$

Получим формулу химического соединения: A_2B_3 .

Линия $T_A E_1 a E_2 T_B$ - линия ликвидус, на которой начинается кристаллизация при охлаждении системы или заканчивается плавление при нагревании системы. Выше этой линии система гомогенная, жидкая.

Линии MN и KL - участки линии солидус, на которых заканчивается кристаллизация расплавов при охлаждении или начинается плавление твердых сплавов при ее нагревании. На линии солидус, называемой эвтектической, в равновесии находятся 3 фазы: жидкость, кристаллы А и A_2B_3 (линия MN) или жидкость, кристаллы В и A_2B_3 (линия KL). Ниже линии солидус жидкая фаза отсутствует.

Фазы в каждой зоне диаграммы указаны на рис. 3.6; кривые охлаждения расплавов, содержащих указанные количества компонентов, приведены на рис. 3.7.

Кривая 1 соответствует охлаждению расплава чистого компонента (А – 100%; В – 0%). До 1000 К плавно понижается температура расплава чистого компонента. При 1000 К начинается и заканчивается кристаллизация вещества А. В равновесии находятся 2 фазы: $A_{ж} \leftrightarrow A_{кр}$. $C = 1 + 1 - 2 = 0$, т.е. система невариантна. Температура системы остается постоянной, пока не закончится ее кристаллизация. Это связано с выделением тепла при кристаллизации компонента А, которое полностью компенсирует теплоотвод в окружающую среду. На кривой охлаждения этому процессу соответствует горизонтальный участок. Дальнейшее охлаждение твердого компонента А описывается плавной кривой.

Кривая 2 отвечает охлаждению системы, содержащей 80% А. Кристаллизация расплава 2 начинается при $T = 850 \text{ K}$ ($t.2^1$). Выделяются первичные кристаллы компонента А. При этом наблюдается уменьшение скорости охлаждения, так как при кристаллизации выделяется скрытая теплота плавления. На кривой охлаждения появляется излом. Кристаллизация компонента А продолжается до 720 К. Состав жидкой фазы в ходе кристаллизации изменяется по линии 2^1E_1 . При температуре эвтектики (720 К) из жидкости эвтектического состава (А – 70%; В – 30%) начинается кристаллизация эвтектики – это смесь очень мелких кристаллов А и A_2B_3 , то есть происходит одновременная кристаллизация компонентов А и A_2B_3 . Температура остается постоянной, на кривой охлаждения появляется горизонтальный участок. При дальнейшем охлаждении системы понижается температура кристаллов эвтектики.

Кривая 3 отвечает охлаждению расплава эвтектического состава (А – 70%; В – 30%). До температуры эвтектики T_{E_1} (720 К) плавно понижается температура расплава. При 720 К начинается одновременная кристаллизация компонентов А и A_2B_3 из расплава постоянного состава ($t.E_1$). Выделяются кристаллы эвтектики. Температура остается постоянной за счет выделения при кристаллизации большого количества тепла при постоянном составе расплава. На кривой охлаждения появляется горизонтальный участок. При дальнейшем охлаждении понижается температура эвтектикой смеси кристаллов.

Кривая 4 отвечает кристаллизации расплава химического соединения (А – 40%; В – 60%). При охлаждении данного расплава кристаллизация химического соединения начинается и заканчивается при температуре 850 К ($t. «а»$). Состав жидкой фазы в ходе кристаллизации не изменяется. Температура постоянна за счет выделения тепла при кристаллизации, которое полностью компенсирует потери тепла при естественном охлаждении системы. На кривой охлаждения появляется горизонтальный участок. При дальнейшем охлаждении понижается температура кристаллов A_2B_3 .

Для расчета массы жидкой и твердой фазы в системе, содержащей 70% В, при температуре 700 К ($t.X$) воспользуемся правилом рычага, согласно

которому масса кристаллов химического соединения ($m_{кр.}$) относится к массе жидкости ($m_{ж.}$) так, как отрезок XX_1 относится к отрезку XX_2 . $\frac{m_{кр.}}{m_{ж.}} = \frac{XX_1}{XX_2}$.

Так как общая масса системы равна 100 кг, то обозначив массу кристаллов через x , получим, что масса жидкости равна $100 - x$. Длину отрезков определим по оси составов, опустив перпендикуляры из точек пересечения изотермы с линией ликвидус ($t.X_1$) и с линией, отвечающей составу химического соединения ($t.X_2$). $XX_1 = 12$; $XX_2 = 10$.

$$\frac{x}{100 - x} = \frac{12}{10}, \quad X = 54,5 \text{ кг} - \text{масса кристаллов } A_2B_3.$$

Тогда масса жидкости равна $100 - 54,5 = 45,5$ кг.

Для расчета массы веществ А и В в жидкой и твердой фазе необходимо определить состав жидкой и твердой фазы в массовых процентах

Состав жидкой фазы: А – 18%; В – 82%. Содержание А в жидкой фазе определяем по уравнению

$$m_A^{ж} = \frac{m_{ж.} \cdot w_A^{ж}, \%}{100} = \frac{45,5 \cdot 18}{100} = 8,2 \text{ кг}.$$

Тогда масса компонента В в жидкой фазе равна

$$m_B^{ж} = \frac{m_{ж.} \cdot w_B^{ж}, \%}{100} = \frac{45,5 \cdot 82}{100} = 37,3 \text{ кг}.$$

Состав твердой фазы: А – 40%; В – 60%. Содержание компонента А в твердой фазе определяем по уравнению

$$m_A^{тв.} = \frac{m_{тв.} \cdot w_A^{тв.}, \%}{100} = \frac{54,5 \cdot 40}{100} = 21,8 \text{ кг}.$$

Тогда $m_B^{тв.} = m_{тв.} - m_A^{тв.} = 54,5 - 21,8 = 32,7$ кг.

Для определения теплоты плавления вещества А воспользуемся уравнением Шредера. Так как изучаемая система кристаллизуется

неизоморфно, то уравнение имеет вид $\Delta H_{пл.А} = \frac{R(T_{пл.А})^2 \cdot X_B^{ж}}{\Delta T_{пл.}}$.

Для определения ΔT задаемся произвольно расплавом, содержащим небольшую добавку второго компонента В ($\leq 10\%$). Так расплав, содержащий

10% В, будет кристаллизоваться при 925 К.

Тогда $\Delta T = T_{\text{пл.А}} - T_p = 1000 - 925 = 75 \text{ К}$.

$$X_B^{\text{ж}} = \frac{w_B, \% / M_B}{(w_B, \% / M_B) + (w_A, \% / M_A)} = \frac{10/100}{(10/100) + (90/100)} = 0,091.$$

Подставив полученные данные в уравнение Шредера, рассчитаем теплоту

плавления А.
$$\Delta H_{\text{пл.А}} = \frac{8,31 \cdot 1000^2 \cdot 0,091}{75} = 10,08 \text{ кДж/моль}.$$

Многовариантная задача для контрольных работ

На основании данных о температуре начала кристаллизации двухкомпонентной системы А – В (Приложение 1, табл. 1) постройте диаграмму фазового состояния. Определите тип полученной диаграммы. Если в системе образуется химическое соединение, определите формулу этого соединения. Опишите фазовые переходы на основных линиях диаграммы и укажите фазовый состав в каждой зоне диаграммы.

Начертите все типы кривых охлаждения, возможных в данной системе. Укажите, каким составам на диаграмме эти кривые отвечают, и опишите их.

Определите, при какой температуре начнет отвердевать плав, содержащий «а»% компонента А (Приложение 1, табл. 2). При какой температуре он отвердеет полностью? Каков состав первых выпавших кристаллов? Рассчитайте число степеней свободы в начале и в конце кристаллизации системы.

Найдите, при какой температуре начнет плавиться сплав, содержащий «в»% компонента А (Приложение 1, табл. 2). При какой температуре он расплавится полностью? Каков состав первых капель плава? Рассчитайте число степеней свободы в начале и в конце плавления системы.

Рассчитайте массу компонента А и В в жидком и твердом состоянии при охлаждении 10кг плава, содержащего «с»% компонента А, до T_1 (Приложение 1, табл. 2). Определите число степеней свободы для этой системы.

Вычислите теплоты плавления компонентов А и В.

1.4 Диаграммы состояния трехкомпонентных систем

1.4.1 Диаграмма состояния трехкомпонентной системы с неограниченной растворимостью компонентов в жидком состоянии и полной нерастворимостью в твердом состоянии

В трехкомпонентных системах переменными параметрами состояния системы являются давление и температура (внешние) и содержание двух компонентов (внутренние). Обычно исследование трехкомпонентных конденсированных систем ведут при постоянном давлении (близком к атмосферному). Зависимость фазовых равновесий в трехкомпонентных системах от трех переменных параметров (температуры и двух концентраций – C_1 и C_2) изображают в виде объемной фигуры – трехгранной призмы (рис.1.16, а). Основанием призмы является равносторонний треугольник состава системы, а высотой – ось температур. Вершины равностороннего треугольника соответствуют чистым веществам – А, В и С. Все точки, лежащие на боковых сторонах треугольника, соответствуют составу двухкомпонентных систем. Точки, которые находятся внутри треугольника, отображают состав трехкомпонентных систем. Боковые стороны (грани) призмы являются диаграммами состояния двухкомпонентных систем.

Определение состава трехкомпонентной системы по *методу Розебома* основано на одном из свойств концентрационного треугольника: все точки, лежащие на прямой, параллельной одной из сторон треугольника, соответствуют постоянному содержанию того компонента, вершина которого лежит против этой стороны.

Например, нужно определить содержание каждого компонента в сплаве, обозначенном точкой К (рис.1.16, б).

Для определения содержания компонента А нужно через т. К провести прямую b_1c_1 параллельно ВС. Содержание компонента А определяют на сторонах треугольника АВ и АС, каждая из которых отвечает составу двухкомпонентной системы и суммарное содержание обоих компонентов на них составляет 100%. Следовательно, $\%A = Cc_1 = Bb_1$.

Для определения содержания компонента В проводим через т. К линию a_1c_2 параллельно АС. $\%B = Aa_1 = Cc_2$. Для определения содержания компонента С проводим через т. К линию a_2b_2 параллельно АВ.

$\%C = Aa_2 = Bb_2$, или, определив содержание компонентов А и В, можно рассчитать $\%C = 100 - \%A - \%B$.

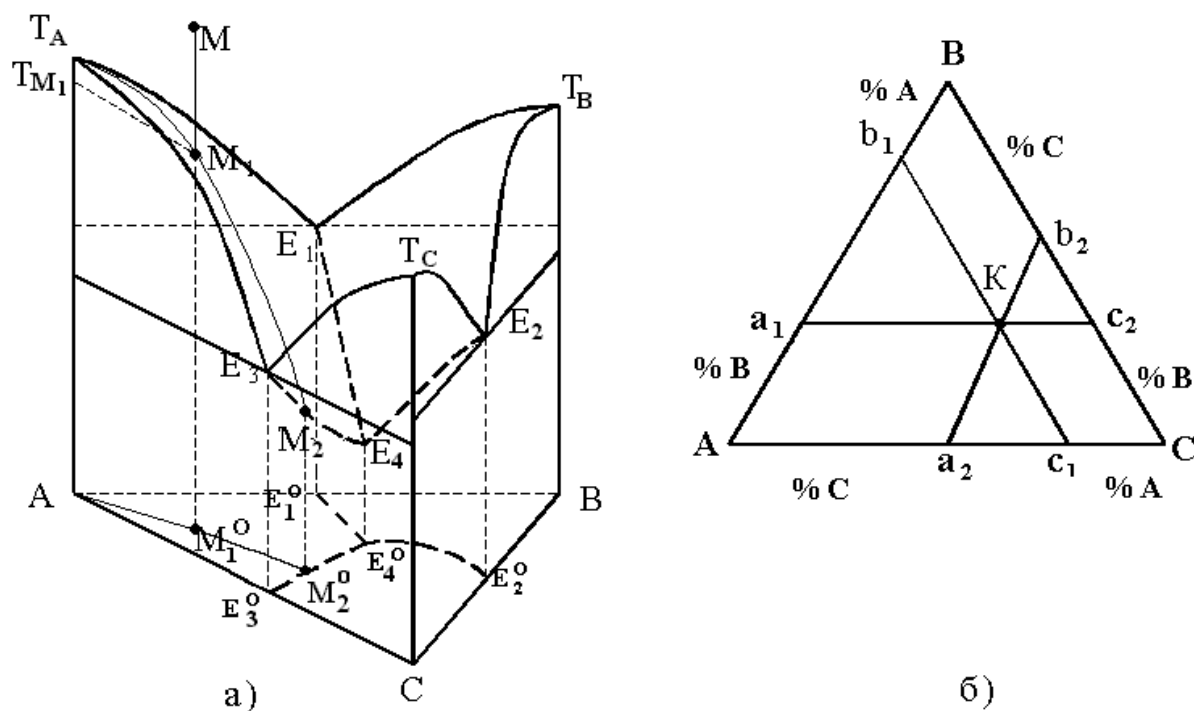


Рис.1.16 – Диаграмма состояния трехкомпонентной системы с тройной эвтектикой (а) и треугольник состава системы (б)

На ребрах призмы обозначены температуры плавления чистых компонентов А, В и С – соответственно T_A , T_B и T_C (рис.1.16, а). Сверху диаграмма ограничена поверхностью ликвидус, которая состоит из участков $T_A E_1 E_4 E_3 T_A$, $T_B E_2 E_4 E_1 T_B$, $T_C E_3 E_4 E_2 T_C$. Выше нее система находится в жидком состоянии. На каждом из участков поверхности ликвидус при охлаждении расплавов происходит кристаллизация одного из компонентов (того, температура плавления которого находится на данном участке). Так, на участке поверхности $T_A E_1 E_4 E_3 T_A$ начинается кристаллизация компонента А, на участке $T_B E_2 E_4 E_1 T_B$ – компонента В, на участке $T_C E_3 E_4 E_2 T_C$ – компонента С.

Участки поверхности ликвидус пересекаются по линиям двойных эвтектик $E_1 E_4$, $E_2 E_4$, $E_3 E_4$. На этих линиях все точки соответствуют равновесию трех фаз:

на линии $E_1 E_4$ – тв.А + тв.В \rightleftharpoons расплав (А + В + С);

на линии $E_2 E_4$ – тв.В + тв.С \rightleftharpoons расплав (А + В + С);

на линии E_3E_4 – тв.А + тв.С \rightleftharpoons расплав (А + В + С).

Линии двойных эвтектик сходятся в точке E_4 , которая называется *тройной эвтектикой* и соответствует равновесию четырех фаз:

тв.А + тв.В + тв.С \rightleftharpoons расплав (А + В + С).

Расплав, имеющий состав, соответствующий точке E_4 , является наиболее легкоплавким сплавом в этой системе. Изотермическая плоскость, проходящая через точку E_4 , является поверхностью *солидус* данной системы.

Рассмотрим ход кристаллизации расплава, состояние которого задано точкой М (рис.1.16, а). При охлаждении этого расплава его кристаллизация начинается при температуре, соответствующей т. M_1 , когда система достигает температуры поверхности ликвидус. Первые кристаллы – кристаллы компонента А. При дальнейшем охлаждении состав расплава изменяется по линии $T_A M_1 M_2$, а твердая фаза имеет состав 100% А. Когда состав расплава при охлаждении достигает линии двойной эвтектики E_3E_4 , из расплава одновременно кристаллизуются оба компонента А и С. Состав расплава при снижении температуры изменяется по линии двойной эвтектики – участок M_2E_4 . Заканчивается кристаллизация при температуре тройной эвтектики T_{E_4} , когда из расплава одновременно образуются кристаллы всех трех компонентов. При температуре тройной эвтектики состав расплава и температура до конца кристаллизации остаются неизменными. После окончания кристаллизации сплав М будет состоять из первичных кристаллов компонента А, кристаллов двойной эвтектики (тв.А + тв.С), тройной эвтектики (тв.А + тв.В + тв.С). Первичные кристаллы компонента А и кристаллы этого компонента в составе эвтектик отличаются только размерами (первичные кристаллы крупнее) и формой. Состав и свойства этих кристаллов одинаковы. Следовательно, сплав в твердом состоянии содержит три кристаллические фазы: тв.А + тв.В + тв.С.

Использование объемной диаграммы для практических целей является достаточно сложным. Поэтому для получения плоского изображения тройной диаграммы ее изображают в виде проекции на плоскость концентрационного треугольника.

Рассекая объемную диаграмму изотермическими поверхностями при различных температурах и проецируя линии их пересечения с поверхностью

ликвидус на плоскость концентрационного треугольника, получаем ряд изотермических проекций, отображающих рельеф поверхности ликвидус. При помощи этих изотерм можно определять на плоском изображении диаграммы температуры фазовых превращений, происходящих со сплавами при их охлаждении или нагревании (рис.1.17).

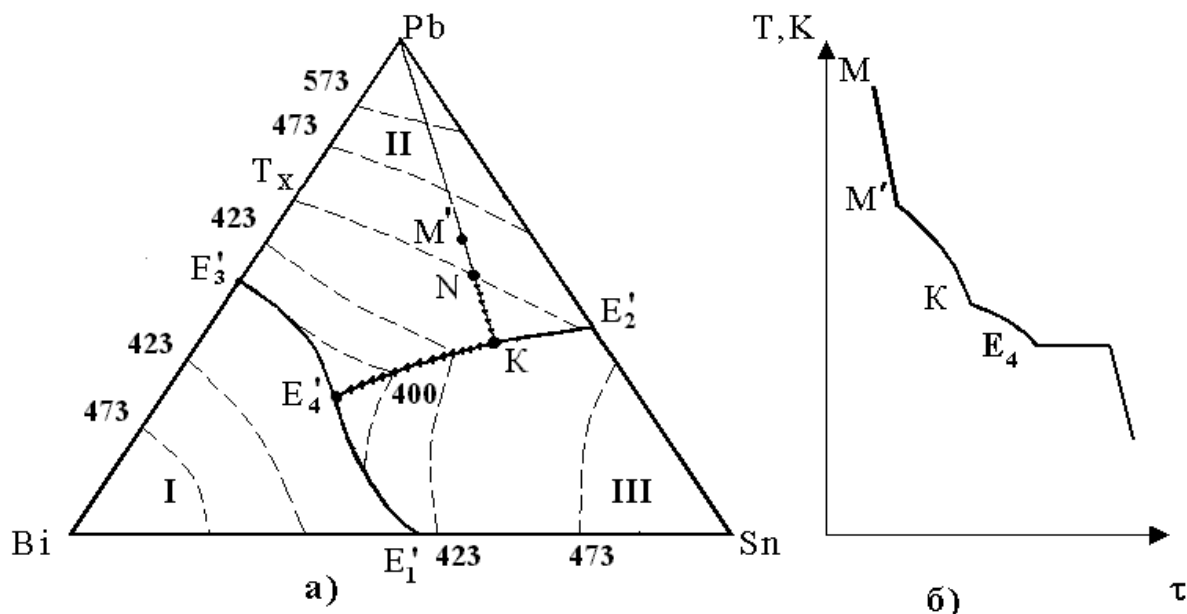


Рис.1.17 – Проекция диаграммы состояния системы Bi – Sn – Pb на плоскость концентрационного треугольника (а) и кривая охлаждения сплава М (б)

Рассмотрим фазовые равновесия в тройной системе Bi – Sn – Pb (рис.1.17), которая характеризуется неограниченной растворимостью компонентов в жидком состоянии и полной взаимной нерастворимостью компонентов в твердом состоянии (с тройной эвтектикой).

Фазовые равновесия в полях диаграммы:

- I. тв.Ві + расплав (Ві + Sn + Pb), 2 фазы, $C = 3 + 1 - 2 = 2$;
- II. тв.Рb + расплав (Ві + Sn + Pb), 2 фазы, $C = 2$;
- III. тв.Sn + расплав (Ві + Sn + Pb), 2 фазы, $C = 2$.

Фазовые равновесия на линиях диаграммы:

- $E_1'E_4$ – тв.Ві + тв.Sn + расплав (Ві + Sn + Pb);
 - $E_2'E_4$ – тв.Sn + тв.Pb + расплав(Ві + Sn + Pb);
 - $E_3'E_4$ – тв.Ві + тв.Pb + расплав (Ві + Sn + Pb);
- } 3 фазы;
} $C = 3 + 1 - 3 = 1$.

Нонвариантное состояние характерно для систем, соответствующих точкам $T'_{Bi}, T'_{Sn}, T'_{Pb}, E'_1, E'_2, E'_3, E'_4$.

$$\begin{array}{l}
 T'_{Bi} - \text{тв. Bi} + \text{расплав (100\% Bi)}; \\
 T'_{Sn} - \text{тв. Sn} + \text{расплав (100\% Sn)}; \\
 T'_{Pb} - \text{тв. Pb} + \text{расплав (100\% Pb)}; \\
 E'_1 - \text{тв. Bi} + \text{тв. Sn} + \text{расплав (Bi + Sn)}; \\
 E'_2 - \text{тв. Sn} + \text{тв. Pb} + \text{расплав (Sn + Pb)}; \\
 E'_3 - \text{тв. Pb} + \text{тв. Bi} + \text{расплав (Bi + Pb)}; \\
 E'_4 - \text{тв. Bi} + \text{тв. Sn} + \text{тв. Pb} + \text{расплав (Bi + Sn + Pb)};
 \end{array}
 \left. \begin{array}{l} \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \end{array} \right\} \begin{array}{l} 2 \text{ фазы;} \\ C = 1 + 1 - 2 = 0. \\ \\ 3 \text{ фазы;} \\ C = +1 - 3 = 0. \\ \\ 4 \text{ фазы;} \\ C = 3 + 1 - 4 = 0. \end{array}$$

Рассмотрим ход кристаллизации расплава, состав которого обозначен точкой M' на рис.1.17, б.

Исходное состояние расплава, заданного точкой M , находится выше поверхности ликвидус. Когда температура расплава при охлаждении достигает поверхности ликвидус, начинается его кристаллизация. Температура начала кристаллизации определяется положением т. M' , которая находится на поверхности ликвидус. Точка M' попадает между изотермами 473 и 423К, значит, температура начала кристаллизации составляет около 450К. Первые образующиеся кристаллы – кристаллы Pb. Чтобы определить состав расплава, равновесного с кристаллами Pb в процессе охлаждения сплава, соединяют т. M' с вершиной Pb и продлевают линию до ближайшей эвтектики. Состав расплава, равновесного с кристаллами Pb, изменяется при охлаждении по линии $M'K$ (указан стрелками на рис.1.17, а). Когда состав расплава достигает точки K, из расплава одновременно образуются два вида кристаллов – тв.Sn + тв.Pb. Состав расплава при этом изменяется по линии двойной эвтектики в сторону E'_4 . Завершается кристаллизации сплава в т. E_4 , при температуре кристаллизации тройной эвтектики. При этом состав расплава и его температура остаются постоянными до конца кристаллизации, а из расплава одновременно образуются кристаллы всех трех компонентов. Графическое

изображение процесса кристаллизации расплава М (кривая охлаждения) приведено на рис. 1.17, б.

При помощи диаграммы можно определить химический состав и фазовое состояние системы, температуры фазовых превращений, а также массы равновесных фаз и массы компонентов в каждой из них при заданной температуре с использованием правила рычага в трехкомпонентных системах.

1.4.2 Решение типовых задач

Задача 1. Определить массы равновесных фаз в системе, заданной точкой т. М' (рис.1.17, а) при температуре T_X ; общая масса системы составляет 200 кг.

Решение. При температуре T_X состав расплава, равновесного с кристаллами Рb, соответствует точке N, которая является точкой пересечения линии РbМ'К с изотермой T_X . Массе расплава ($m_{ж}$) соответствует отрезок М'Рb, а массе кристаллов ($m_{ТВ}$) – М'N. В соответствии с правилом рычага:

$$\frac{m_{ж}}{m_{ТВ}} = \frac{М'Рb}{М'N}.$$

Обозначим $m_{ж}$ через « x », тогда $m_{ТВ} = 200 - x$. Решим пропорцию:

$$\frac{x}{200 - x} = \frac{5}{1}; m_{ж} = 166,7 \text{ кг}; m_{ТВ} = 200 - 166,7 = 33,3 \text{ кг}.$$

Задача 2. Пользуясь методом Розебома, определите состав трехкомпонентной системы, заданной фигуративной точкой «а» на проекции диаграммы трехкомпонентной системы А – В – С (рис.1.18).

Решение. Чтобы определить содержание компонента А, через фигуративную точку «а» проводят линию а'а", параллельную стороне ВС. Отрезки а'С или а"В показывают содержание компонента А (70%). Чтобы определить содержание компонента В, через фигуративную точку «а» проводят линию в'в", параллельную стороне АС, лежащей против вершины В. Отрезки в'А или в"С показывают содержание компонента В (10%). Содержание компонента С находят по разности:

$$\%C = 100 - (\%A + \%B) = 100 - 70 - 10 = 20\%.$$

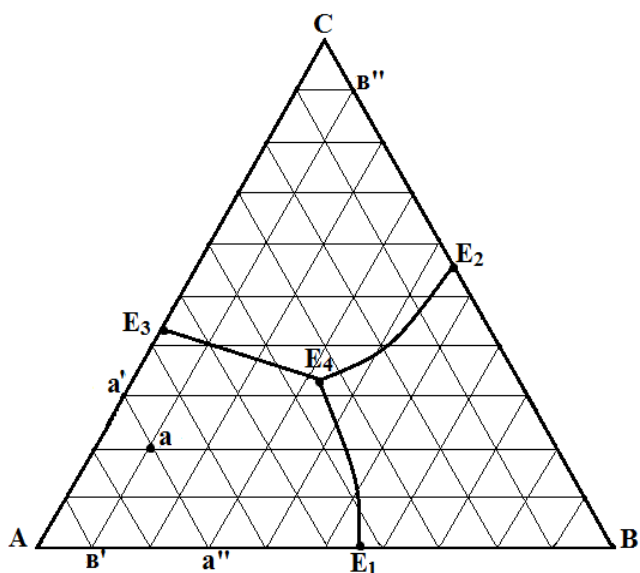


Рис.1.18 – Определение состава трехкомпонентного сплава по методу Розебома

Задача 3. Состав трехкомпонентной системы А – В – С задан фигуративной точкой «а» при температуре 720 К. Масса системы 100 кг. Пользуясь изотермической проекцией диаграммы (рис. 1.19), определите:

1) в каком состоянии находится система? Если система жидкая, то при какой температуре начнется ее кристаллизация и каким будет состав первичных кристаллов?

2) В каком состоянии будет находиться система, если ее охладить до температуры 600 К? Если система гетерогенна, определите состав и массу каждой фазы.

3) Определите массу компонентов А, В и С в жидкой фазе при температуре 600 К.

4) В каком состоянии будет находиться система при температуре 500 К? Определите число фаз и их состав. Рассчитайте содержание компонента В в твердой фазе. Определите число степеней свободы и укажите независимые параметры.

5) Определите, при какой температуре система закристаллизуется полностью. Укажите состав последних капель расплава.

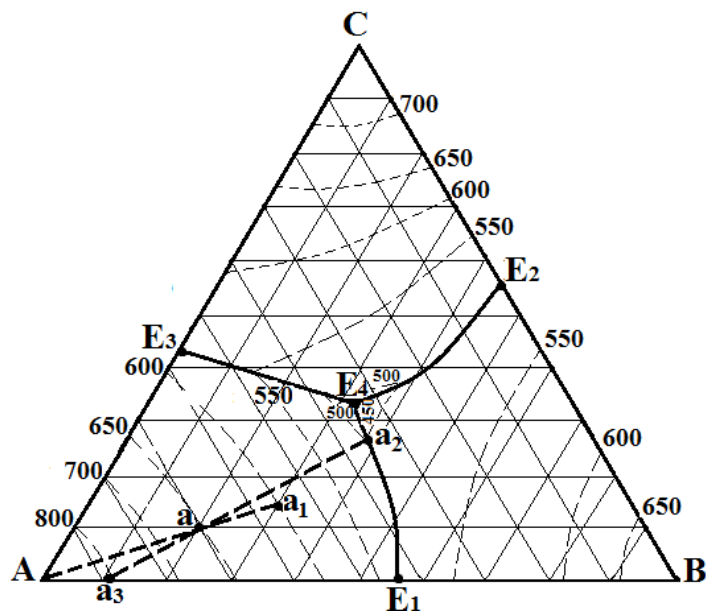


Рис. 1.19 – Проекция диаграммы состояния трехкомпонентной системы с тройной эвтектикой на плоскость концентрационного треугольника

Решение.

1. Система, заданная фигуративной точкой «а», при температуре 720 К находится в однофазном (гомогенном) жидком состоянии – расплав (A + B + C). Эта система начнет кристаллизоваться при температуре 650 К (изотерма проходит через т. «а»). Первые кристаллы – это первичные кристаллы компонента А.

2. При температуре 600 К система находится в двухфазном состоянии – присутствуют жидкая фаза - расплав (A + B + C) и твердая фаза – первичные кристаллы компонента А (100% А). Состав жидкой фазы определяется положением точки «а₁» – точки пересечения линии, проведенной через т. «а» и вершину треугольника А, с изотермой 600 К (пунктирная линия). Состав жидкой фазы:

$$A = 55\%, B = 30\%, C = 15\%.$$

Массы фаз определяем с помощью правила рычага.

$$\text{Для т. «а»: } \frac{m_{\text{ТВ}}}{m_{\text{ж}}} = \frac{aa_1}{aA} = \frac{15}{30}.$$

Принимаем массу твердой фазы ($m_{\text{ТВ}}$) равной X кг, тогда масса жидкой фазы ($m_{\text{ж}}$) равна (100 – X). Подставляем эти обозначения в выражение правила рычага и решаем уравнение относительно X.

$$\frac{X}{100 - X} = \frac{1}{2}; X \approx 33,33 \text{ кг.}$$

Следовательно, при 600 К массы твердой и жидкой фаз соответственно равны 33,33 кг и 66,67 кг.

3. Содержание компонентов в расплаве при 600 К (точка «а₁») равно: А = 55%, В = 30%, С = 15%. Масса жидкой фазы при этой температуре 66,67 кг. Тогда массы компонентов в расплаве:

$$m_{\text{А}}^{\text{ж}} = \frac{55 \cdot 66,67}{100} = 36,37 \text{ кг}; m_{\text{В}}^{\text{ж}} = \frac{30 \cdot 66,67}{100} = 20,00 \text{ кг};$$

$$m_{\text{С}}^{\text{ж}} = 66,67 - 36,67 - 20 = 10,00 \text{ кг.}$$

4. При температуре 500 К состояние системы определяется фигуративной точкой «а₂». Система содержит 3 фазы: первичные кристаллы компонента А, кристаллы двойной эвтектики (А + В) и жидкий расплав состава «а₂».

Найдем содержание компонентов в твердой фазе. Для этого проводим через точки «а» и «а₂» прямую до пересечения со стороной треугольника АВ – точка «а₃». Состав расплава определяется положением точки «а₂», состав твердой фазы – точкой «а₃». По правилу рычага:

$$\frac{m_{\text{ТВ}}}{m_{\text{Ж}}} = \frac{aa_2}{aa_3} = \frac{32}{20}; \frac{m_{\text{ТВ}}}{m_{\text{Ж}}} = \frac{X}{100 - X}; m_{\text{ТВ}} = X = 61,54 \text{ кг.}$$

$$\frac{m_{\text{А}}}{m_{\text{В}}} = \frac{a_3\text{В}}{a_3\text{А}} = \frac{90}{10} = \frac{Y}{61,54 - Y}; m_{\text{А}} = Y \approx 55,39 \text{ кг.}$$

Следовательно, в твердой фазе при 500К будет 55,39 кг компонента А и 6,15 кг компонента В.

Число степеней свободы при 500К определяем по правилу фаз Гиббса:

$$C = K + П - \Phi = 3 + 1 - 3 = 1.$$

Система имеет только одну степень свободы, независимым переменным параметром является температура.

5. Система полностью закристаллизуется при температуре 450 К (точка Е). Состав жидкой фазы (последних капель расплава) определяется точкой Е: А = 35%, В = 33%, С = 32%.

1.4.3 Задачи для контрольных работ, домашних заданий и самостоятельной работы

Используя экспериментальные данные (Приложение 1, табл. 3) и рис. 1.20, постройте проекции диаграммы состояния трехкомпонентной системы А – В – С с изотермическими проекциями при заданных температурах. Нанесите на проекцию диаграммы координатную сетку. Выполните следующие задания:

- 1) Укажите тип рассматриваемой системы.
- 2) Нанесите фигуративную точку, задающую состояние системы, на проекцию диаграммы.
- 3) Опишите состояние системы при температуре T_0 (определите число фаз, их состав и массу каждой фазы, число степеней свободы и независимые параметры).
- 4) Установите, при какой температуре в системе начинается кристаллизация. Укажите состав первичных кристаллов.
- 5) Определите, в каком состоянии будет находиться система, если ее охладить до T_1 (укажите число фаз, их состав и массу каждой фазы, процентное и массовое содержание каждого компонента в каждой фазе, число степеней свободы и независимые параметры).
- 6) Установите, при какой температуре в системе появится двойная эвтектика и каков ее состав.
- 7) Укажите, при какой температуре произойдет полная кристаллизация системы.
- 8) Определите состав последних капель жидкой фазы.
- 9) Рассчитайте число степеней свободы при температуре полной кристаллизации системы.
- 10) Запишите схематически стадии кристаллизации анализируемого сплава и нарисуйте кривую его охлаждения.

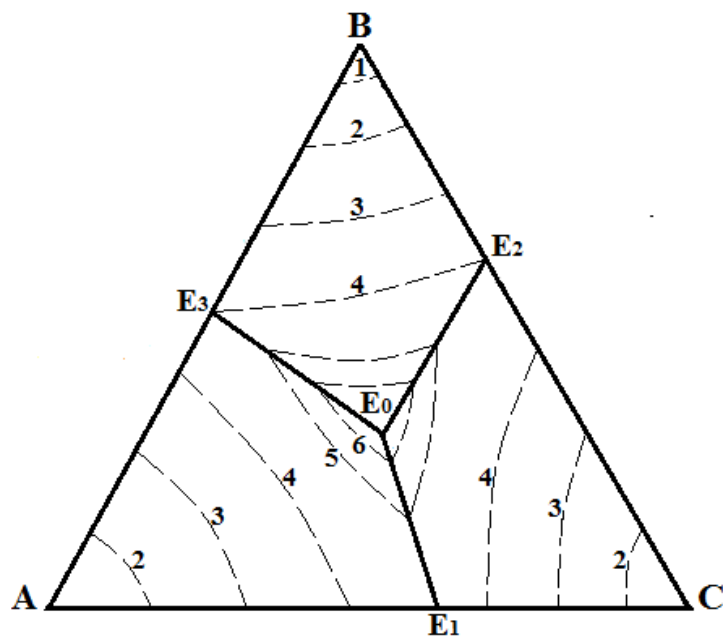


Рис.1.20 – Проекция диаграммы состояния системы А–В–С с изотермическими проекциями при разных температурах

2 ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

2.1 Скорость химической реакции. Кинетическая классификация и кинетические уравнения реакций

Скоростью химической реакции называют изменение концентрации реагирующих веществ в единицу времени.

При протекании реакции концентрация реагирующих веществ во времени уменьшается, а, следовательно, уменьшается и скорость реакции от определенной величины до нуля.

Средняя скорость химической реакции за определенный промежуток времени $\tau_1 \div \tau_2$ равна

$$\bar{V} = \pm \frac{C_2 - C_1}{\tau_2 - \tau_1} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta \tau}, \quad (2.1)$$

где C_1 – концентрация реагирующего вещества в момент времени τ_1 ; C_2 – концентрация этого же вещества к моменту времени τ_2 ; ΔC – изменение концентрации реагирующего вещества за промежуток времени $\Delta \tau$.

Истинную скорость реакции в данный момент времени можно рассчитать по уравнению

$$V = \pm \frac{1}{n_i} \cdot \frac{dC}{d\tau}, \quad (2.2)$$

где dC – бесконечно малое изменение концентрации реагирующего вещества за бесконечно малый промежуток времени $d\tau$; n_i – стехиометрические коэффициенты перед соответствующими участниками реакции.

Скорость реакции всегда считают положительной величиной. В том случае, когда скорость реакции определяют по изменению концентрации исходного вещества в единицу времени, $(C_2 - C_1) < 0$, правую часть уравнений (2.1) и (2.2) нужно брать со знаком минус, а в случае, когда скорость реакции определяют по изменению концентрации продукта реакции, правую часть уравнений следует брать со знаком плюс.

Скорость гомогенной реакции зависит от природы, концентрации реагирующих веществ, температуры и природы катализатора.

Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ определяется *законом действующих масс*: при постоянной температуре скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, взятых в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции.

Для реакции $aA + bB = dD + eE$, (2.3)
протекающей в одну стадию (для элементарной реакции), в соответствии с законом действующих масс, скорость равна

$$V = k \cdot C_A^a \cdot C_B^b, \quad (2.4)$$

где C_A и C_B – концентрации веществ А и В в определенный момент времени, кмоль/м³; а и b – стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции; k – константа скорости реакции.

Константа скорости реакции зависит от природы реагирующих веществ, температуры и численно равна скорости реакции при условии, что концентрации реагентов или произведение их концентраций $C_A \cdot C_B$ равно единице. При постоянной температуре константа скорости реакции – постоянная величина и может характеризовать реакцию, а скорость реакции

за определенный промежуток времени изменяется и в качестве характеристики реакции не пригодна.

В уравнение закона действующих масс входят все вещества, концентрации которых изменяются в ходе реакции. Если вещество твердое, находится в избытке или является растворителем, то его концентрация практически не меняется в ходе реакции.

В общем случае скорость реакции (2.3) равна

$$V = k \cdot C_A^m \cdot C_B^n, \quad (2.5)$$

то есть показатели степеней при концентрациях не равны стехиометрическим коэффициентам вследствие того, что реакции с числом реагирующих частиц больше трех протекает в несколько стадий. В этом случае скорость реакции определяется самой медленной стадией.

Различают порядок и молекулярность реакции. Молекулярность реакции определяется числом молекул, принимающих участие в элементарном акте химического превращения. Как правило, под молекулярностью понимают число частиц, взаимодействующих в лимитирующей стадии, то есть в стадии, определяющей скорость реакции. Вероятность столкновения более двух реагирующих молекул невероятно мала, поэтому тримолекулярные реакции встречаются редко. Реакции большей молекулярности практически не встречаются. Большинство реакций – это сложные реакции, которые состоят из одно- или двумолекулярных реакций, протекающих последовательно или параллельно.

Порядок реакции определяется суммой показателей степеней при концентрациях в уравнении закона действующих масс (2.4). По этому признаку реакции делятся на реакции первого, второго и третьего порядка. Для реакции (2.3) порядок реакции равен $(a + b)$.

Для простых (элементарных) химических реакций, которые протекают в соответствии с законом действующих масс, молекулярность и порядок реакции совпадают. Если одно из реагирующих веществ (например, В) находится в большом избытке, то его концентрация во времени практически не изменяется и в уравнении (2.4) можно принять $C_B = \text{const}$. В этом случае скорость реакции практически зависит только от концентрации вещества А.

$$V = k \cdot C_A^a, \quad (2.6)$$

Порядок реакции $n = a$, а молекулярность равна $(a + b)$.

Не совпадают порядок и молекулярность также для гетерогенных, каталитических и других сложных реакций.

Порядок реакции может быть целым, дробным и нулевым.

Порядок реакции можно определить методом расчета скорости реакции. В этом методе в соответствующие кинетические уравнения реакции первого, второго и третьего порядков (Приложение 2) подставляют экспериментальные данные для различных концентраций реагирующих веществ. Реакцию считают реакцией того порядка, для которого получены практически одинаковые значения константы скорости.

Порядок реакции можно определить так же методом расчета периода полураспада (интегральный метод Оствальда – Нойеса) по уравнению

$$n = \frac{\lg \tau_{1/2(1)} - \lg \tau_{1/2(2)}}{\lg C_{o,2} - \lg C_{o,1}} + 1, \quad (2.7)$$

где $\tau_{1/2(1)}$ и $\tau_{1/2(2)}$ - периоды полураспада при начальной концентрации реагирующих веществ $C_{o,1}$ и $C_{o,2}$.

Дифференциальный метод Вант – Гоффа позволяет определить не только целые, но и дробные порядки. По этому методу

$$n = \frac{\lg V_1 - \lg V_2}{\lg C_{o,1} - \lg C_{o,2}}, \quad (2.8)$$

Применяя закон действующих масс для реакций различного порядка, выводят кинетические уравнения (Приложение 2), которые позволяют определить константу скорости реакции, концентрацию веществ в определенный момент времени, время, необходимое для протекания реакции на определенную глубину.

2.2 Зависимость скорости химической реакции от температуры. Энергия активации.

При повышении температуры скорость и константа скорости реакции возрастают.

Согласно правила Вант – Гоффа, повышение температуры на 10 К увеличивает скорость гомогенной реакции приблизительно в 2 ÷ 4 раза.

$$\frac{k_{T+10}}{k_T} = \gamma; \quad \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \gamma^{\frac{T_2-T_1}{10}}, \quad (2.9)$$

где γ – температурный (декадный) коэффициент скорости реакции.

Правило Вант – Гоффа действительно при относительно низких температурах. Более точно и для различных температур зависимость константы скорости реакции от температуры описывается уравнением Аррениуса, согласно которому логарифм константы скорости является линейной функцией обратного значения температуры.

$$k = B^1 e^{-\frac{E}{RT}}, \quad \ln k = B - \frac{E}{RT}, \quad (2.10)$$

где B^1 – постоянная, которая зависит от природы системы и не зависит от температуры; E – энергия активации реакции, Дж/моль; R – универсальная постоянная, равная 8,314 Дж/моль·К.

Энергия активации – это избыток энергии по сравнению со средней энергией молекул (атомов) исходных веществ, который необходим, чтобы столкнувшиеся молекулы вступили в реакцию.

Энергия активации зависит от природы реагирующих веществ и не зависит от концентрации и температуры.

Если уравнение (2.10) взять для двух температур T_1 и T_2 , математически обработать, получим уравнение

$$\lg \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \frac{E \cdot (T_2 - T_1)}{2,303 \cdot R \cdot T_2 \cdot T_1}, \quad (2.11)$$

которое позволяет вычислить энергию активации.

$$E = \frac{2,303 \cdot R \cdot T_2 \cdot T_1}{T_2 - T_1} \lg \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}}. \quad (2.12)$$

В акте химического превращения принимают участие только активные молекулы, которые в момент столкновения имеют определенный избыток энергии, соответствующей энергии активации (E). Число активных молекул равно

$$N^* = N \cdot e^{-\frac{E}{RT}}, \quad (2.13)$$

где N^* – число активных молекул; N – общее число молекул в системе.

2.3 Кинетика сложных химических реакций

Обратимые реакции

Обратимые (двусторонние) реакции – это реакции, которые протекают одновременно в двух противоположных направлениях.

Общая скорость обратимой реакции определяется как разница между скоростями прямой и обратной реакции.

$$V_{\text{об.}} = V_1 - V_2, \quad (2.14)$$

где V_1 и V_2 – соответственно скорости прямой и обратной реакции.

Прямая и обратная реакции подчиняются закону действующих масс.

Константы скорости прямой реакции (k_1) и обратной реакции (k_2) связаны с константой равновесия уравнением

$$k_{\text{равн.}} = \frac{k_1}{k_2}. \quad (2.15)$$

Для обратимой реакции первого порядка типа $A \rightleftharpoons B$ кинетическое уравнение в интегральной форме имеет вид

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{\tau} \ln \frac{L}{L - C_x}, \quad (2.16)$$

$$\text{где } L = \frac{k_1 \cdot C_{o,A} - k_2 \cdot C_{o,B}}{k_1 + k_2} \text{ или } L = \frac{k_{\text{равн.}} \cdot C_{o,A} - C_{o,B}}{k_{\text{равн.}} + 1}, \quad (2.17)$$

$C_{o,A}$ и $C_{o,B}$ – соответственно начальная концентрация вещества А и В, кмоль/м³; C_x – количество вещества А, которое прореагировало за время τ , кмоль/м³.

Параллельные реакции

Параллельные реакции – это реакции, в которых исходные вещества (вещество) одновременно реагируют в нескольких направлениях с образованием разных продуктов.

Общая скорость параллельной реакции определяется как сумма скоростей отдельных стадий

$$V_{\text{пар.}} = \sum V_i. \quad (2.18)$$

Кинетическое уравнение в интегральной форме параллельной необратимой реакции первого порядка имеет вид

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_{o,A}}{C_{o,A} - C_x}. \quad (2.19)$$

Для параллельной необратимой реакции второго порядка кинетическое уравнение имеет вид

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{\tau(C_{o,A} - C_{o,B})} \ln \frac{C_{o,B}(C_{o,A} - C_x)}{C_{o,A}(C_{o,B} - C_x)}. \quad (2.20)$$

Последовательные реакции

Последовательные реакции – это реакции, которые протекают с образованием промежуточного вещества в процессе получения продуктов реакции. Общая скорость последовательной реакции определяется скоростью самой медленной стадии

$$V_{\text{посл.}} = V_{\text{медл.}}. \quad (2.21)$$

Интегральная форма кинетического уравнения необратимой последовательной реакции первого порядка имеет вид

$$C_X - C_Y = C_{o,A} \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1\tau} - e^{-k_2\tau}), \quad (2.22)$$

где
$$C_Y = C_{o,A} \left(1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} e^{-k_1\tau} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2\tau}\right), \quad (2.23)$$

C_X – количество исходного вещества А, прореагировавшего к моменту времени τ , кмоль/м³; C_Y – количество продукта реакции, образовавшегося к моменту времени τ , кмоль/м³.

Концентрации исходного вещества А, промежуточного В и продукта реакции D в реакции $A \rightarrow B \rightarrow D$ на момент времени τ можно вычислить по уравнениям

$$C_A = C_{o,A} \cdot e^{-k_1\tau}; \quad (2.24)$$

$$C_B = \frac{k_1 \cdot C_{o,A}}{k_2 - k_1} (e^{-k_1\tau} - e^{-k_2\tau}); \quad (2.25)$$

$$C_D = C_{o,A} - C_A - C_B. \quad (2.26)$$

Время образования максимального количества промежуточного вещества В (τ_{max}) рассчитывают по уравнению

$$\tau_{\text{max}} = \frac{\ln k_1 - \ln k_2}{k_1 - k_2}. \quad (2.27)$$

Максимальную концентрацию промежуточного вещества В можно рассчитать по уравнению

$$\frac{C_{B,\max}}{C_{A,\max}} = \frac{k_1}{k_2}, \quad (2.28)$$

где $C_{B,\max}$ – максимальная концентрация вещества В, образовавшегося на момент времени τ_{\max} , кмоль/м³; $C_{A,\max}$ – концентрация исходного вещества на момент времени τ_{\max} , кмоль/м³.

Гетерогенные реакции

Гетерогенными называются реакции, которые протекают между веществами, находящимися в различных фазах. Гетерогенные реакции, также как и гомогенные, подчиняются закону действующих масс. Если в реакции принимают участие вещества, концентрация которых не изменяется во времени, то они не входят в уравнение закона действующих масс.

Для реакции $aA_{\text{тв.}} + bB_{\text{ж.}(г)} = dD_{\text{ж.}(г)} + eE_{\text{ж.}(г)}$ закон действующих масс имеет вид

$$V = k \cdot C_B^b. \quad (2.29)$$

Влияние температуры на скорость гетерогенной реакции описывается, как и гомогенной реакции, уравнениями Вант – Гоффа и Аррениуса. Но для гетерогенных реакций температурный коэффициент скорости реакции $\gamma = 1,2 \div 1,4$.

Различают гетерогенные реакции с самообновляющейся поверхностью раздела фаз (образуются газообразные продукты реакции) и с необновляющейся поверхностью раздела фаз (продукты реакции твердые, накапливаются на поверхности твердого тела).

Отличительной особенностью гетерогенных реакций является их многостадийность. Гетерогенные реакции с самообновляющейся поверхностью кроме основного процесса, который протекает на поверхности раздела фаз, проходят стадии, обеспечивающие подвод к этой поверхности исходных веществ, их адсорбцию, а также десорбцию и отвод от неё продуктов реакции. Эти стадии протекают последовательно одна за другой. Скорость суммарного процесса определяется самой медленной стадией. Лимитирующими стадиями гетерогенной реакции являются стадии подвода вещества к поверхности раздела и отвода от неё продуктов реакции, которые осуществляются за счет процесса диффузии, а также непосредственно химическое взаимодействие веществ на твердой поверхности раздела. Скорость химического взаимодействия пропорциональна концентрации

вещества в поверхностном слое. Из-за этого для гетерогенных реакций важную роль играет процесс диффузии, за счет которой происходит процесс перемещения вещества из внутреннего объема жидкости или газа к поверхности твердого вещества. Диффузия обеспечивает процесс выравнивания концентрации в поверхностном слое (C) и концентрации компонента в объеме системы (C_0).

В соответствии с первым законом Фика скорость диффузии (переноса вещества) можно рассчитать

$$V_D = \frac{dm}{d\tau} = -DS \frac{dC}{dx}, \quad (2.30)$$

где D – коэффициент диффузии, $\text{см}^2/\text{с}$; S – площадь поперечного сечения сосуда, в котором протекает диффузия, см^2 ; $\frac{dC}{dx}$ – градиент концентраций, моль/ см^4 .

Коэффициент диффузии – это скорость диффузии при $S = 1$ и $\frac{dC}{dx} = 1$.

Первый закон Фика применяется для стационарной диффузии, когда $\frac{dC}{dx} = \text{const}$. Константа скорости гетерогенной реакции связана с константами скоростей диффузии (k_D) и химического взаимодействия ($k_{х.в.}$) уравнением

$$\frac{1}{k_{г.р.}} = \frac{1}{k_D} + \frac{1}{k_{х.в.}}. \quad (2.31)$$

При низких температурах $V_D \gg V_{х.в.}$, лимитирующей стадией гетерогенной реакции является химическое взаимодействие (кинетическая область), при высоких температурах $V_{х.в.} \gg V_D$, лимитирующей стадией является процесс диффузии (диффузионная область). Зависимость диффузии от температуры описывается уравнением

$$D = D_0 e^{-\frac{E_D}{RT}},$$

где D_0 – постоянная для данной системы; E_D – энергия активации процесса диффузии, Дж/моль; R – универсальная газовая постоянная, Дж/моль · К; T – температура, К.

Графическая зависимость констант скорости диффузии и химического взаимодействия от температуры имеет вид (рис. 2.1).

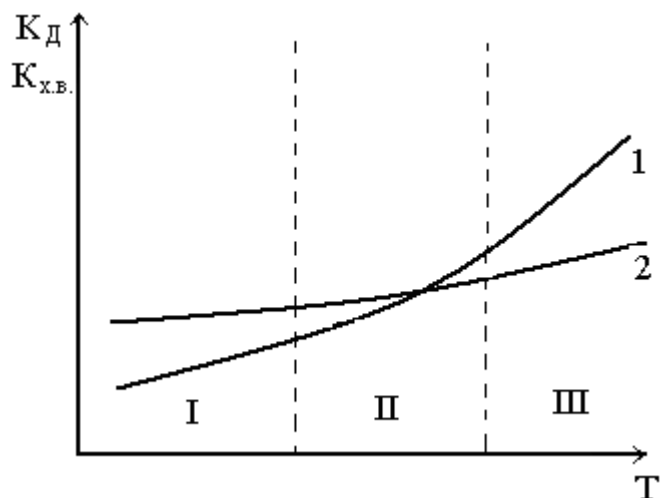


Рис. 2.1 – Зависимость изменения константы скорости химического взаимодействия (1) и диффузии (2) от температуры в I – кинетической; II – переходной и III – диффузионной областях.

Однако влияние температуры на скорость диффузии меньше, чем на скорость химической реакции. При повышении температуры на 1 К скорость диффузии возрастает на $2 \div 4\%$. Для интенсификации реакций, протекающих в кинетической области, нужно повысить температуру или ввести катализатор, в диффузионной – вести реакцию с перемешиванием, «противотоком» или «в кипящем слое».

Каталитические реакции

Катализ – это изменение скорости реакции, которое происходит под действием веществ, называемых катализаторами. Катализатор, принимая участие в процессе, существенно изменяет его скорость, но сам к концу реакции остается химически неизменным и не входит в состав продуктов реакции. Он влияет на протекание элементарных химических актов, в результате которых образуются неустойчивые промежуточные химические соединения. Это приводит к изменению механизма протекания реакции.

Реакция идет другим путем. Благодаря этому уменьшается энергия активации и возрастает скорость реакции. Вследствие распада промежуточных соединений происходит регенерация катализатора. Катализаторы ускоряют только термодинамически возможные реакции.

Присутствие катализатора не изменяет состояния равновесия, а только изменяет скорость, с которой наступает это состояние. Константа равновесия и выход продуктов реакции остаются неизменными. Катализаторы в равной степени ускоряют как прямую, так и обратную реакции. Они специфичны, то есть ускоряют особенно интенсивно только какую-либо одну реакцию или группу реакций определенного типа.

Различают гомогенный и гетерогенный катализ. При гомогенном катализе катализатор и реагирующие вещества находятся в одной фазе, при гетерогенном – в разных фазах.

Кинетику каталитических реакций можно рассматривать как последовательный процесс, который протекает по следующим стадиям.



где А и В – реагирующие вещества; К - катализатор; ABK^* – активный комплекс – неустойчивое промежуточное соединение; АВ – продукт реакции.

Скорость реакции каталитического процесса определяется скоростью распада активного комплекса на продукты реакции и катализатор, а константа скорости распада активного комплекса на продукты реакции и катализатор (k_3) значительно меньше константы скорости обратной реакции распада активного комплекса на исходные вещества и катализатор (k_2).

В соответствии с законом действующих масс

$$V_{\Sigma} = k_3 \cdot C_{ABK^*}, \quad (2.33)$$

где C_{ABK^*} – концентрация активного комплекса, которая равна

$$C_{ABK^*} = \frac{k_1 \cdot C_{o,A} \cdot C_{o,B} \cdot C_{o,K}}{k_1 \cdot C_{o,A} \cdot C_{o,B} + k_2}. \quad (2.34)$$

Скорость каталитической реакции рассчитывается по уравнению

$$-\frac{dC_A}{d\tau} = k_3 \cdot C_{ABK^*} = \frac{k_3 \cdot k_1 \cdot C_{o,A} \cdot C_{o,B}}{k_1 \cdot C_{o,A} \cdot C_{o,B} + k_2} \cdot C_{o,K}, \quad (2.35)$$

где $C_{o,A}$, $C_{o,B}$ и $C_{o,K}$ – соответственно начальные концентрации исходных веществ А, В и катализатора, кмоль/м³.

Скорость реакции пропорциональна концентрации катализатора.

Энергию активации каталитической реакции (E_K) можно рассчитать с помощью уравнения Аррениуса

$$\lg k = B - \frac{E_K}{2,3RT}. \quad (2.36)$$

Зависимость энергии активации от концентрации катализатора описывается уравнением

$$E_K = E - \alpha \cdot C_K. \quad (2.37)$$

где α – снижение энергии активации, отнесенное к единице концентрации катализатора.

Подставив уравнение (2.37) в уравнение Аррениуса, получим уравнение для расчета константы скорости каталитической реакции в зависимости от концентрации катализатора

$$\lg k = B^1 - \frac{\alpha \cdot C_K}{2,3RT}, \quad (2.38)$$

где B^1 – новая константа.

Механизм протекания гетерогенных каталитических реакций аналогичен обычным гетерогенным реакциям. Поскольку каталитическое превращение протекает на поверхности катализатора, то его скорость пропорциональна суммарной поверхности твердого тела. Чем сильнее развита поверхность катализатора, тем эффективнее его действие.

В отличие от гомогенных каталитических реакций, скорость гетерогенного каталитического процесса зависит не от объёмной, а от поверхностной концентрации реагентов. При гетерогенном катализе, который протекает при высоких температурах, может меняться физическое состояние катализатора. Кроме того, свойства твердых катализаторов могут ухудшаться из-за «отравления» их поверхности вследствие адсорбции посторонних веществ или в результате протекания побочных реакций.

2.4 Решение типовых задач

Задача 1. Начальные концентрации веществ А и В в реакции второго порядка $A + B = D + F$ составляют $C_{o,A} = C_{o,B} = 0,2$ кмоль/м³. За 10 мин прореагировало 30% вещества А. Рассчитайте начальную скорость и скорость реакции через 10 мин после начала реакции.

Решение. Скорость реакции второго порядка в соответствии с законом действующих масс равна $V = k \cdot C_{o,A} \cdot C_{o,B}$.

Константу скорости реакции второго порядка для случая, когда начальные концентрации исходных веществ равны, вычислим по уравнению

$$k = \frac{1}{\tau} \cdot \left(\frac{1}{C} - \frac{1}{C_o} \right) = \frac{C_x}{\tau \cdot C_o \cdot (C_o - C_x)},$$

где C_o – начальная концентрация реагирующих веществ; C_x – количество вещества А, прореагировавшего за время τ (30% или 0,06 кмоль/м³).

Подставим в уравнение числовые значения и получим

$$k = \frac{0,06}{10 \cdot 0,2 \cdot (0,2 - 0,06)} = 0,214 \text{ м}^3 / \text{кмоль} \cdot \text{мин},$$

$$V_{\text{нач.}} = 0,214 \cdot 0,2^2 = 8,56 \cdot 10^{-3} \text{ кмоль} / \text{м}^3 \cdot \text{мин}.$$

Через 10 мин концентрация веществ стала равной $0,2 - 0,06 = 0,14$ кмоль/м³.

$$\text{Тогда } V_{10\text{мин.}} = 0,214 \cdot 0,14^2 = 4,19 \cdot 10^{-3} \text{ кмоль} / \text{м}^3 \cdot \text{мин}.$$

Задача 2. Константа скорости реакции $A + B = D + F$ при 300 К равна 0,052 кмоль/м³ · с. Вычислите, сколько процентов вещества А прореагирует за 60 с, если начальные концентрации веществ А и В составляют 0,10 и 0,09 кмоль/м³ соответственно.

Решение. Для реакции второго порядка, когда концентрации исходных веществ не равны, кинетическое уравнение имеет вид

$$k = \frac{2,3}{\tau \cdot (C_{o,A} - C_{o,B})} \lg \frac{(C_{o,A} - C_x) \cdot C_{o,B}}{(C_{o,B} - C_x) \cdot C_{o,A}}.$$

Подставим в уравнение числовые значения

$$0,052 = \frac{2,3}{60 \cdot (0,1 - 0,09)} \lg \frac{(0,1 - C_x) \cdot 0,09}{(0,09 - C_x) \cdot 0,1}.$$

Решив это уравнение относительно C_x , получим $C_x = 0,02$ кмоль/м³.

Таким образом, за 1 минуту прореагировало 0,02 кмоль/м³ или 20%.

Задача 3. Константа скорости реакции второго порядка при 320 К равна $1 \cdot 10^{-4}$ м³/кмоль · с. Вычислите начальную скорость реакции при 340 К, если температурный коэффициент скорости реакции равен 3, а начальные концентрации реагирующих веществ равны и составляют 0,1 кмоль/м³.

Решение. Начальная скорость реакции второго порядка согласно закона действующих масс равна $V = k \cdot C_0^2$.

Константу скорости реакции при 340 К (k_{340}) вычислим по правилу

$$\text{Вант – Гоффа } \frac{k_{340}}{k_{320}} = \gamma^{\frac{340-320}{10}}; \quad \frac{k_{340}}{1 \cdot 10^{-4}} = 3^2 = 9; \quad k_{340} = 9 \cdot 10^{-4}.$$

Скорость реакции при 340 К $V_{340} = 9 \cdot 10^{-4} \cdot (0,1)^2 = 9 \cdot 10^{-6}$ кмоль/м³ · с.

Задача 4. Во сколько раз увеличится скорость реакции при повышении температуры от 300 до 400 К, если энергия активации этой реакции составляет 100 кДж/моль?

Решение. При одинаковых концентрациях скорость реакции при повышении температуры возрастет во столько раз, во сколько увеличится константа скорости реакции. Согласно уравнения Аррениуса (2.11)

$$\lg \frac{k_{400}}{k_{300}} = \frac{100 \cdot 10^3}{2,303 \cdot 8,31} \cdot \frac{(400 - 300)}{400 \cdot 300} = 4,35; \quad \frac{k_{400}}{k_{300}} = 2,24 \cdot 10^4.$$

При повышении температуры от 300 до 400 К скорость реакции возрастет в $2,24 \cdot 10^4$ раз.

Задача 5. Вычислить во сколько раз возрастет скорость газовой реакции при 400 К, если в реакционную систему ввести твердый катализатор. Энергия активации без катализатора равна 298240 Дж/моль, а с катализатором 260000 Дж/моль. Предэкспоненциальные множители уравнения Аррениуса в двух случаях одинаковы.

Решение. Скорость реакции без катализатора рассчитаем по уравнению Аррениуса $K = K_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$.

Скорость реакции с катализатором $K_k = K_0 \cdot e^{-\frac{E_k}{RT}}$.

$$\frac{K_k}{K} = \frac{K_0 \cdot e^{-\frac{E_k}{RT}}}{K_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}}} = e^{\frac{E-E_k}{RT}} = e^{\frac{298240-260000}{8,31 \cdot 400}} = e^{11,5}.$$

$$\frac{K_k}{K} = 10^5 \text{ раз.}$$

2.5 Задачи для контрольных работ, домашних заданий и самостоятельной работы

1. Для реакции $C_2H_5Br = C_2H_4 + HBr$ запишите выражение истинной и средней скорости реакции по каждому компоненту, закон действующих масс прямой и обратной реакции, определите молекулярность и формальный кинетический порядок прямой реакции.

2. При повышении температуры от 298 до 650 К скорость реакции возросла в 400 раз. Рассчитайте энергию активации реакции и температуру, до которой необходимо нагреть реакционную смесь, чтобы скорость реакции возросла в 1200 раз.

3. Для реакции $CH_3COOC_2H_5 + H_2O = CH_3COOH + C_2H_5OH$ определите декадный коэффициент скорости и энергию активации реакции. Начальная температура 273 К, $T_2 = 312$ К, константы скорости $0,0021 \text{ мин}^{-1}$ и $0,109 \text{ мин}^{-1}$ соответственно.

4. Энергия активации реакции равна 100 кДж/моль. На сколько градусов необходимо повысить температуру реакционной смеси, чтобы скорость реакции возросла в 1200 раз? Начальная температура 298 К.

5. Для реакции, протекающей в газовой фазе при температуре 500 К, энергия активации равна 50 кДж/моль. При введении в реакционную смесь твердого катализатора энергия активации снизилась на 25 кДж/моль. Определите, что сильнее влияет на скорость реакции: введение катализатора или увеличение температуры на 100 К. Пред экспоненциальные множители уравнения Аррениуса во всех случаях одинаковы.

6. Метиловый эфир уксусной кислоты реагирует с едким натром (реакция второго порядка). Константа скорости реакции при 298 К равна $0,052 \text{ м}^3/\text{кмоль} \cdot \text{с}$. Рассчитайте время, необходимое для омыления 40% эфира, если для проведения реакции смешали равные объёмы реагирующих веществ, концентрация каждого из которых равна $0,1 \text{ кмоль}/\text{м}^3$.

7. Константы скорости реакции второго порядка при 300 и 320 К соответственно равны $1,83 \cdot 10^{-5}$ и $1,67 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3/\text{кмоль} \cdot \text{с}$. Вычислите начальную скорость данной реакции при 340 К, если начальные концентрации обоих веществ одинаковы и равны $0,05 \text{ кмоль}/\text{м}^3$.

8. При повышении температуры от 298 до 400К скорость реакции возросла в 250 раз. Рассчитайте энергию активации реакции и температуру, до которой необходимо нагреть реакционную смесь, чтобы скорость реакции возросла в 400 раз.

9. Метилвый эфир уксусной кислоты реагирует с едким натром (реакция второго порядка). Константа скорости реакции при 298К равна $0,052\text{м}^3/\text{кмоль}\cdot\text{с}$. Сколько процентов эфира прореагирует за 480 секунд, если начальная концентрация эфира равна $0,1\text{ кмоль}/\text{м}^3$, а едкого натра $0,07\text{ кмоль}/\text{м}^3$.

10. Для реакции, протекающей в газовой фазе при температуре 700 К, энергия активации равна 73 кДж/моль. При введении в реакционную смесь твердого катализатора энергия активации снизилась на 35 кДж/моль. Определите, что сильнее влияет на скорость реакции: введение катализатора или увеличение температуры на 200 К. Пред экспоненциальные множители уравнения Аррениуса во всех случаях одинаковы.

3 ЭЛЕКТРОХИМИЯ

3.1 Растворы электролитов

Электролиты – это вещества, диссоциирующие в растворах на ионы, или вещества, растворы которых проводят электрический ток. Электролиты относятся к проводникам II рода, которые характеризуются ионной проводимостью. Типичными представителями растворов электролитов являются растворы солей, кислот, оснований в воде, расплавы солей и некоторые твердые соли. Распад электролитов на ионы при растворении в соответствующих растворителях называется электролитической диссоциацией. Электролиты при растворении распадаются на ионы не полностью. Доля распавшихся на ионы молекул в состоянии равновесия отвечает степени электролитической диссоциации.

Степень электролитической диссоциации (α) – это отношение числа молекул (v_i), распавшихся на ионы, к общему числу растворенных молекул ($\sum v_i$).

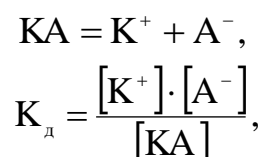
$$\alpha = \frac{v_i}{\sum v_i}. \quad (3.1)$$

Степень электролитической диссоциации вещества, растворенного в данном растворителе при данной температуре, зависит от его химической природы и концентрации. $0 \leq \alpha \leq 1$. Если $\alpha \cong 0$, то вещество не является электролитом.

Электролиты по степени диссоциации делятся на сильные и слабые.

Сильные электролиты имеют $\alpha \cong 1$, в разбавленных водных растворах они диссоциируют нацело, то есть необратимо. К ним относятся сильные кислоты и основания, а также большая часть солей.

Слабые электролиты диссоциируют обратимо, то есть в растворах наряду с ионами есть и молекулы. Для них $0 < \alpha \ll 1$. К слабым электролитам относятся слабые кислоты и основания. В растворах слабых электролитов устанавливается равновесие между недиссоциированными молекулами и продуктами их диссоциации – ионами. Для бинарного электролита процесс диссоциации можно записать в виде уравнения



где K_d – константа диссоциации слабого электролита, зависящая только от химической природы этого электролита, величина справочная.

Константа диссоциации и степень диссоциации связаны между собой законом разведения Оствальда

$$K_d = \frac{\alpha^2 \cdot C_M}{1 - \alpha}, \quad (3.2)$$

где C_M – молярная концентрация слабого электролита, моль/л.

Для сильно разбавленных растворов слабых электролитов

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_d}{C_M}}. \quad (3.3)$$

Растворы сильных электролитов даже при очень большом разбавлении представляют собой не идеальные, а реальные растворы, где каждый ион взаимодействует со всеми окружающими его ионами. Наличие ион – ионного и ион – дипольного взаимодействия частиц раствора вызывает отклонения в свойствах сильных электролитов от свойств идеальных растворов. Для учета отклонений свойств сильных электролитов от свойств идеальных растворов вводится понятие активности.

Активность (a) – это функция концентрации, давления и температуры, подстановка которой в термодинамические уравнения, действительные для идеальных растворов, делает их применимыми для реальных растворов. Активность связана с концентрацией через коэффициент активности, причем концентрация может быть моляльной, молярной или выражаться в молярных долях.

$$a_i = C_i \cdot \gamma_i. \quad (3.4)$$

Активность электролита определяется уравнением

$$a_i = a_+^{v_+} \cdot a_-^{v_-}, \quad (3.5)$$

где a_+ и a_- – соответственно активности катиона и аниона, v_+ и v_- – соответственно число катионов и анионов, образующихся при диссоциации одной молекулы электролита.

$$a_+ = \gamma_+ \cdot m_+; \quad a_- = \gamma_- \cdot m_-, \quad (3.6)$$

где γ_+ и γ_- – соответственно коэффициенты активности катиона и аниона; m_+ и m_- – моляльная концентрация катионов и анионов.

$$m_+ = v^+ \cdot m_i; \quad m_- = v^- \cdot m_i, \quad (3.7)$$

где m_i – моляльная концентрация электролита, моль/кгН₂О.

На практике при выполнении расчетов часто пользуются значениями средней геометрической активности

$$a_{\pm} = \sqrt[v]{a_+^{v_+} \cdot a_-^{v_-}}, \quad (3.8)$$

где $v = v_+ + v_-$.

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} \cdot m_{\pm}, \quad (3.9)$$

где m_{\pm} – средняя ионная моляльность, которая рассчитывается по уравнениям

$$m_{\pm} = \sqrt[v]{m_+^{v_+} \cdot m_-^{v_-}} \quad \text{или} \quad m_{\pm} = m_i \cdot \sqrt[v]{v_+^{v_+} \cdot v_-^{v_-}}; \quad (3.10)$$

γ_{\pm} – средний ионный коэффициент активности, который рассчитывается по уравнению

$$\gamma_{\pm} = \sqrt[v]{\gamma_+^{v_+} \cdot \gamma_-^{v_-}}. \quad (3.11)$$

Для очень разбавленных растворов γ_{\pm} можно рассчитать по уравнению I – го приближения теории Дебая – Хюккеля

$$\lg \gamma_{\pm} = -0,509 \cdot Z_+ \cdot Z_- \cdot \sqrt{I}, \quad (3.12)$$

где Z_+ и Z_- – заряды катиона и аниона; I – ионная сила раствора.

$$I = \frac{1}{2} \sum (m_i \cdot Z_i^2). \quad (3.13)$$

Уравнение справедливо для разбавленных растворов, ионная сила которых равна или меньше 0,01.

Если ионная сила раствора лежит в интервале $0,5 > I > 0,01$, то для расчета γ_{\pm} используют уравнение II – го приближения теории Дебая – Хюккеля.

$$\lg \gamma_{\pm} = - \frac{0,509 \cdot Z_- \cdot Z_+ \cdot \sqrt{I}}{1 + B \cdot a \sqrt{I}}, \quad (3.14)$$

где B – коэффициент, зависящий от температуры, равный при 298 К $0,33 \cdot 10^8$; a – собственный размер иона. Для водных растворов $B \cdot a = 1$.

3.2 Электрическая проводимость растворов электролитов

Причиной электрической проводимости растворов электролитов является наличие градиента электрического поля $\frac{d\phi}{dx}$, благодаря которому движение ионов становится направленным. Для характеристики проводимости растворов электролитов используют удельную (χ) и эквивалентную (λ) электропроводности.

Удельная электрическая проводимость – это величина, обратная удельному сопротивлению (ρ).

$$\chi = \frac{1}{\rho}, \text{ (См} \cdot \text{м}^{-1}\text{)}. \quad (3.15)$$

Удельная электрическая проводимость характеризует проводимость раствора, заключенного между двумя параллельными электродами площадью 1 м^2 каждый, расположенными на расстоянии 1 м друг от друга.

Эквивалентная электрическая проводимость – это проводимость раствора, содержащего 1 кмоль-экв растворенного вещества и находящегося между двумя параллельными электродами, которые расположены на расстоянии 1 м друг от друга.

$$\lambda = \frac{\chi}{C}, \text{ (См} \cdot \text{м}^2\text{/кмоль-экв)}, \quad (3.16)$$

где C – нормальная концентрация раствора, кмоль –экв/ м^3 .

Для слабых электролитов

$$\lambda = \alpha \cdot \lambda^{\circ}, \quad (3.17)$$

где α – степень диссоциации; λ° – эквивалентная электрическая проводимость при бесконечном разведении, $\text{См} \cdot \text{м}^2 / \text{кмоль-экв}$, величина справочная.

Для сильных электролитов эквивалентная электрическая проводимость определяется по уравнению Кольрауша

$$\lambda = \lambda^{\circ} - a\sqrt{C}, \quad (3.18)$$

где a – постоянная, зависящая от природы электролита и температуры; C – нормальная концентрация $\text{кмоль-экв}/\text{м}^3$.

Эквивалентная электрическая проводимость при бесконечном разбавлении складывается из проводимости, обусловленной движением катионов и анионов.

$$\lambda^{\circ} = \lambda_{+}^{\circ} + \lambda_{-}^{\circ}, \quad (3.19)$$

где λ_{+}° и λ_{-}° – соответственно предельные подвижности катиона и аниона, $\text{См} \cdot \text{м}^2 / \text{кмоль-экв}$.

Этот закон получил название закона независимости движения ионов в разбавленных растворах (закон Кольрауша).

Для сильных электролитов

$$\lambda = \lambda_{+} + \lambda_{-}, \quad (3.20)$$

где λ_{+} и λ_{-} – соответственно подвижности катиона и аниона, $\text{См} \cdot \text{м}^2 / \text{кмоль-экв}$.

Подвижности ионов можно рассчитать по уравнениям

$$\lambda_{+} = F \cdot v_{+}; \quad \lambda_{-} = F \cdot v_{-}, \quad (3.21)$$

где v_{+} и v_{-} – соответственно абсолютные скорости движения катионов и анионов в растворе, $\text{м}^2 / \text{с} \cdot \text{В}$; F – число Фарадея, $F = 96493 \text{ Кл/моль}$.

Абсолютная скорость – это скорость движения иона, которую он имеет, двигаясь в электрическом поле с падением потенциала 1 В на 1 м.

Доля электричества, переносимого катионами и анионами, называется числом переноса (t).

Число переноса катиона

$$t_{+} = \frac{I_{+}}{I} = \frac{v_{+}}{v_{+} + v_{-}} = \frac{\lambda_{+}}{\lambda_{+} + \lambda_{-}}. \quad (3.22)$$

Число переноса аниона

$$t_- = \frac{I_-}{I} = \frac{v_-}{v_+ + v_-} = \frac{\lambda_-}{\lambda_+ + \lambda_-}. \quad (3.23)$$

Очевидно, что

$$t_+ + t_- = 1. \quad (3.24)$$

3.3 Электродные потенциалы

Электродный потенциал – это электродвижущая сила (ЭДС) гальванического элемента, состоящего из нормального водородного электрода, потенциал которого принимается за ноль, и электрода, потенциал которого измеряется.

Величина электродного потенциала зависит от природы металла, структуры его кристаллической решетки, природы и состава электролита, температуры и других факторов.

Зависимость величины электродного потенциала от концентрации (активности) вещества, участвующего в электрохимической реакции, определяется уравнением Нернста.

$$\varphi = \varphi^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{ок.}}}{a_{\text{восст.}}}, \quad (3.25)$$

где φ° – стандартный электродный потенциал, В; R – универсальная газовая постоянная, ($R = 8,314$ Дж/моль·К); n – число электронов, участвующих в электрохимической реакции; F – число Фарадея; T – температура, К; $a_{\text{ок.}}$ и $a_{\text{восст.}}$ – соответственно активности окисленной и восстановленной формы вещества.

Стандартные электродные потенциалы некоторых окислительно-восстановительных пар представлены в таблице 3.1.

Для электродов, обратимых по катиону, уравнение Нернста при 298 К можно записать

$$\varphi = \varphi^\circ + \frac{0,059}{n} \lg a_{\text{кат.}}, \quad (3.26)$$

где $a_{\text{кат.}}$ – активность катиона в растворе.

Для электродов, обратимых по аниону, уравнение Нернста имеет вид

$$\varphi = \varphi^\circ - \frac{0,059}{n} \lg a_{\text{ан.}}, \quad (3.27)$$

где $a_{\text{ан.}}$ – активность аниона в растворе.

Таблица 3.1

Стандартные электродные потенциалы в водных растворах при 298 К

Электрод	Реакция	φ° , В
$\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}$	$\text{Zn}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Zn}$	- 0,763
$\text{Cd}^{2+} / \text{Cd}$	$\text{Cd}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cd}$	- 0,403
$\text{Co}^{2+} / \text{Co}$	$\text{Co}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Co}$	- 0,277
$\text{Ni}^{2+} / \text{Ni}$	$\text{Ni}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Ni}$	- 0,250
$\text{Sn}^{2+} / \text{Sn}$	$\text{Sn}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Sn}$	- 0,136
$\text{Pb}^{2+} / \text{Pb}$	$\text{Pb}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Pb}$	- 0,126
$\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$	$\text{Cu}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cu}$	+ 0,337
$\text{Ag}^{+} / \text{Ag}$	$\text{Ag}^{+} + e \rightarrow \text{Ag}$	+ 0,799

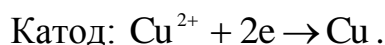
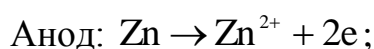
Для разбавленных растворов электролитов в уравнении Нернста можно использовать вместо активности молярную концентрацию ионов.

3.4 Гальванические элементы

Гальваническим элементом называют электрохимическую систему, в которой за счет протекания химической реакции совершается электрическая работа. Он состоит из двух электродов, соединенных между собой металлическим контактом и погруженных в общий электролит или электролиты, контактирующие между собой.

В любом гальваническом элементе на отрицательном электроде (аноде) происходит процесс окисления, сопровождающийся отдачей электронов, на положительном электроде (катоде) – процесс восстановления ионов, связанный с присоединением электронов.

В элементе Даниэля – Якоби, который можно представить схемой $\ominus \text{Zn} / \text{ZnSO}_4 // \text{CuSO}_4 / \text{Cu} \oplus$, анодом является цинковый электрод ($\varphi_{\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}}^{\circ} = -0,763\text{В}$), а медный электрод ($\varphi_{\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}}^{\circ} = 0,336\text{В}$) служит катодом. На электродах протекают следующие процессы



Электроны по внешнему проводнику переходят от анода (Zn) к катоду (Cu).

Электрической характеристикой гальванического элемента является электродвижущая сила (E), равная алгебраической сумме электродных потенциалов (φ_k, φ_a), контактного ($\varphi_{\text{конт.}}$) и диффузионного (φ_d) потенциалов, возникающих на границе раздела фаз, входящих в состав элемента.

$$E = \varphi_k - \varphi_a + \varphi_{\text{конт.}} + \varphi_d. \quad (3.28)$$

Рассчитать электродвижущую силу гальванических элементов можно по разности электродных потенциалов его полуэлементов при условии, что величиной контактного и диффузионного потенциалов можно пренебречь.

$$E = \varphi_k - \varphi_a. \quad (3.29)$$

Гальванические элементы делятся на 2 группы: концентрационные и химические.

Различают концентрационные элементы с переносом и без переноса.

Концентрационные элементы с переносом – это гальванические элементы, состоящие из 2х одинаковых электродов, погруженных в растворы одного и того же электролита разной концентрации.

Э.д.с. такого элемента рассчитывается по уравнению

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_2}{a_1}, \quad E^0 = 0, \quad (3.30)$$

где E^0 – стандартная электродвижущая сила элемента, a_1 и a_2 – активности электролитов, причем $a_2 > a_1$.

Концентрационные элементы без переноса – это элементы, состоящие из двух электродов, одинаковых по своей природе, но отличающихся по количественному составу, погруженных в один и тот же электролит.

Электродвижущую силу элемента рассчитывают по уравнению

$$E = -\frac{RT}{nF} \ln \frac{a_2}{a_1}, \quad (3.31)$$

причем $a_1 > a_2$.

Химические элементы делятся на простые и сложные.

В простых химических элементах один из электродов обратим по катиону, другой – по аниону.

Электродвижущая сила рассчитывается по уравнению

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln a_1. \quad (3.32)$$

В сложных химических элементах оба электрода обратимы по катиону. Э.д.с. такого элемента рассчитывается по уравнению

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_2}{a_1}. \quad (3.33)$$

3.5 Термодинамика гальванических элементов

Электрическая энергия, вырабатываемая элементом, работающим обратимо, равна полезной работе процесса, протекающего в этом элементе, который рассматривается как термодинамическая система.

$$\text{При } P, T = \text{const} \quad W^1 = -\Delta G = nFE, \quad (3.34)$$

где W^1 – полезная работа элемента, Дж; ΔG – изменение свободной энергии, Дж; n – число электронов, принимающих участие в электродном процессе; F – число Фарадея, Кл /моль; E – электродвижущая сила гальванического элемента, В.

$$\text{Отсюда} \quad \Delta G = -nFE. \quad (3.35)$$

Производная ΔG по температуре

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P = -nF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P. \quad (3.36)$$

Из термодинамики известно, что

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P = -\Delta S. \quad (3.37)$$

Тогда изменение энтропии ΔS будет равно

$$\Delta S = nF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P, \quad (3.38)$$

где $\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P$ – истинный температурный коэффициент электродвижущей силы элемента, работающего при постоянном давлении.

Подставив в уравнение Гиббса – Гельмгольца значения ΔS и ΔG , получим

$$\Delta H_T = -nFE + TnF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P. \quad (3.39)$$

Изобарно – изотермический потенциал связан с константой равновесия реакции, протекающей в элементе

$$\ln K_p = -\frac{\Delta G_T}{RT} = \frac{nFE^\circ}{RT}, \quad (3.40)$$

где E° – стандартная электродвижущая сила элемента.

3.6 Решение типовых задач

Задача 1. Степень диссоциации гидроксида аммония в 0,1 М растворе при 18°С равна 1,3%. Определите константу диссоциации электролита.

Решение. Гидроксид аммония – слабый электролит. Константу диссоциации электролита рассчитаем по закону разведения Оствальда

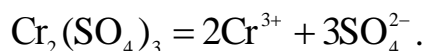
$$K_d = \frac{\alpha^2 \cdot C_M}{1 - \alpha} = \frac{0,013^2 \cdot 0,1}{1 - 0,013} = 1,71 \cdot 10^{-5}.$$

Задача 2. Для 0,001m раствора $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ вычислите среднюю ионную активность электролита и активности ионов при 298 К.

Решение. Среднюю ионную активность электролита рассчитаем по уравнению $a_{\pm} = m_{\pm} \cdot \gamma_{\pm}$.

Среднюю ионную моляльность определим по формуле $m_{\pm} = \sqrt[5]{v_+^{v_+} \cdot v_-^{v_-}}$.

$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ – сильный электролит, диссоциирует нацело по схеме



Тогда $v_+ = 2$; $v_- = 3$; $v = v_+ + v_- = 2 + 3 = 5$.

$$m_{\pm} = \sqrt[5]{2^2 \cdot 3^3} = 2,55 \cdot 10^{-3} \text{ моль/кгН}_2\text{О}.$$

Для расчета среднего коэффициента активности определяем ионную силу раствора

$$I = \frac{1}{2} (m_{\text{Cr}^{3+}} \cdot Z_{\text{Cr}^{3+}}^2 + m_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot Z_{\text{SO}_4^{2-}}^2).$$

Моляльности ионов: $m_{\text{Cr}^{3+}} = 2 \cdot 0,001 = 0,002 \text{ моль/кгН}_2\text{О}$.

$m_{\text{SO}_4^{2-}} = 3 \cdot 0,001 = 0,003 \text{ моль/кгН}_2\text{О}$.

Тогда $I = \frac{1}{2} (0,002 \cdot 3^2 + 0,003 \cdot 2^2) = 0,015$.

Средний коэффициент активности рассчитаем по уравнению II – го приближения Дебая – Хюккеля (3.14)

$$\lg \gamma_{\pm} = -\frac{0,509 \cdot Z_- \cdot Z_+ \cdot \sqrt{I}}{1 + B \cdot a \sqrt{I}} = -\frac{0,509 \cdot 3 \cdot 2 \cdot \sqrt{0,015}}{1 + \sqrt{0,015}} = -0,33. \quad \gamma_{\pm} = 0,467.$$

Средняя ионная активность равна

$$a_{\pm} = 2,55 \cdot 10^{-3} \cdot 0,467 = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ моль/кгН}_2\text{О}.$$

Активности ионов: $a_+ = 0,002 \cdot 0,467 = 9,3 \cdot 10^{-4}$ моль/кгН₂О,

$$a_- = 0,003 \cdot 0,467 = 1,4 \cdot 10^{-3} \text{ моль/кгН}_2\text{О}.$$

Задача 3. Удельное сопротивление 0,5н раствора КСL при 18°С равно 19,53 Ом · см. Подвижности ионов при бесконечном разведении соответственно равны 65,5 и 64,6 Ом⁻¹ · см² / моль – экв. Определите эквивалентную электрическую проводимость при заданном и бесконечном разведении, числа переноса катиона и аниона.

Решение. Определим удельную электрическую проводимость 0,5н раствора КСL по уравнению (3.15)

$$\chi = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{19,53} = 5,12 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1} = 5,12 \text{ См/м}.$$

Тогда эквивалентная электрическая проводимость 0,5н раствора КСL из уравнения (3.16) будет равна

$$\lambda = \frac{\chi}{C} = \frac{5,12}{0,5} = 10,24 \text{ См} \cdot \text{м}^2 / \text{кмоль} - \text{экв}.$$

Зная подвижности ионов, определим эквивалентную электрическую проводимость раствора при бесконечном разведении по уравнению (3.19).

$$\lambda^{\circ} = \lambda_+^{\circ} + \lambda_-^{\circ} = 65,5 + 61,6 = 127,1 \text{ См} \cdot \text{см}^2 / \text{моль} - \text{экв} = 12,71 \text{ См} \cdot \text{м}^2 / \text{кмоль} - \text{экв}.$$

Числа переноса катиона и аниона находим по уравнениям (3.22 и 3.23)

$$t_+ = \frac{\lambda_+}{\lambda_+ + \lambda_-} = \frac{65,6}{127,1} = 0,515,$$

$$t_- = \frac{\lambda_-}{\lambda_+ + \lambda_-} = \frac{61,6}{127,1} = 0,485.$$

Задача 4. Рассчитайте электродвижущую силу элемента $\text{Zn}^{2+} / \text{ZnSO}_4 (a = 0,02) // \text{CuSO}_4 (a = 0,3) / \text{Cu}^{2+}$ при 298 К, полезную работу, совершаемую этим элементом, константу равновесия реакции, протекающей в элементе. $\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} = -0,76\text{В}$; $\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} = 0,336\text{В}$.

Решение. Рассчитаем электродвижущую силу элемента

$$E = E^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Zn}^{2+}}}.$$

Стандартная э.д.с. элемента

$$E^{\circ} = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} - \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} = 0,337 - (-0,76) = 1,097\text{В}.$$

Тогда
$$E = 1,097 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{0,3}{0,02} = 1,13\text{В}.$$

Полезная работа гальванического элемента

$$W^1 = nFE = 2 \cdot 96493 \cdot 1,13 = 218074,2 \text{ Дж}.$$

Константа равновесия реакции, протекающей в элементе, рассчитаем по формуле (3.40)

$$\ln K_p = \frac{nFE^{\circ}}{RT} = \frac{2 \cdot 96493 \cdot 1,097}{8,31 \cdot 298} = 85,5,$$

$$K_p = 1,35 \cdot 10^{37}.$$

Задача 5. Электродвижущая сила элемента $\text{Ni}^{2+}/\text{NiSO}_4 // \text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2, \text{Pt}$ равна 0,309В при 298 К. Определите активность ионов никеля, если активность ионов водорода равна 1 моль-эquiv/л. $\varphi_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^{\circ} = -0,25\text{В}.$

Решение. Так как концентрация ионов водорода равна 1 моль-эquiv/л, то потенциал водородного электрода при этих условиях будет равным нулю. Тогда уравнение для расчета электродвижущей силы элемента примет вид

$$E = -\varphi_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^{\circ} - \frac{0,059}{n} \lg a_{\text{Ni}^{2+}}. \text{ Так как } \text{Ni}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Ni}, \text{ то } n=2.$$

Тогда
$$\lg a_{\text{Ni}^{2+}} = -\frac{(E + \varphi_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^{\circ}) \cdot n}{0,059} = -\frac{(0,309 - 0,25) \cdot 2}{0,059} = -2,$$

$$a_{\text{Ni}^{2+}} = 0,01 \text{ моль-эquiv/л}.$$

3.7 Задачи для контрольных работ, домашних заданий и самостоятельной работы

1. Рассчитать активности ионов в 0,001н. растворе CaCl_2 , пользуясь средним значением коэффициента активности ионов.
2. ЭДС гальванического элемента $\text{Ag}/\text{AgNO}_3(C_1=0,005)/\text{AgNO}_3(C_2=2,0)/\text{Ag}$ при 298 К составляет 0,123 В. Рассчитать коэффициент активности иона Ag^+

в более концентрированном растворе, учитывая, что коэффициент активности в 0,005 М растворе равен 0,92. $\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = 0,8\text{В}$.

3. Определить ЭДС гальванического элемента при 298 К, состоящего из оловянного электрода, погруженного в раствор соли Sn с $a_{\text{Sn}^{4+}} = 0,2$ и свинцового электрода, погруженного в раствор соли Pb с $a_{\text{Pb}^{2+}} = 0,001$.

$$\varphi_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^0 = 0,15\text{В}, \varphi_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^0 = -0,126\text{В}.$$

4. Определить среднюю ионную активность $\text{Ca}(\text{OH})_2$ при 298 К, если растворимость гидроксида кальция при этой температуре равна 0,155 г/100г H_2O .

5. Рассчитать эквивалентную электрическую проводимость KNO_3 при заданном и бесконечном разбавлении, если концентрация раствора составляет 0,05 кмоль-экв/м³ при 298 К, а удельная электрическая проводимость $\chi = 0,6\text{См/м}$. Подвижности ионов при бесконечном разбавлении $\lambda_+ = 7,35\text{См} \cdot \text{м}^2 / \text{моль} - \text{экв}$, $\lambda_- = 7,14\text{См} \cdot \text{м}^2 / \text{моль} - \text{экв}$.

6. Запишите схему гальванического элемента, состоящего из Al и Cu электродов, погруженных в растворы собственных солей. Рассчитайте изобарный потенциал реакции, протекающей в этом элементе, при концентрации соли алюминия 0,01 М, а соли меди 1 М и температуре 298 К.

$$\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0,34\text{В}; \varphi_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}}^0 = -1,66\text{В}.$$

7. Рассчитать эквивалентную электрическую проводимость NH_4Br при заданном и бесконечном разбавлении, если концентрация раствора составляет 0,08 кмоль-экв/м³ при 298 К, а удельная электрическая проводимость $\chi = 1,04\text{См/м}$. Подвижности ионов при бесконечном разбавлении $\lambda_+ = 7,35\text{См} \cdot \text{м}^2 / \text{моль} - \text{экв}$, $\lambda_- = 7,81\text{См} \cdot \text{м}^2 / \text{моль} - \text{экв}$.

8. ЭДС гальванического элемента изменяется в соответствии с уравнением $E = 1,2561 - 0,001767(T - 298)$. Определить температурный коэффициент электродвижущей силы элемента, изменение энтропии и константу равновесия суммарной электрохимической реакции, если число электронов, принимающих участие в электрохимической реакции $n=2$.

9. ЭДС элемента $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{KCl}(0,1\text{н})//\text{AgNO}_3/\text{Ag}$ равна 0,236 В. Рассчитать полезную работу элемента и константу равновесия реакции, если

$$\varphi_{\text{кал.}} = 0,281\text{В}, \text{ а } \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = 0,8\text{В}.$$

10. Определите среднюю ионную активность 0,03М раствора Na_3PO_4 .

РЕКОМЕНДОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Стромберг А.Г. Физическая химия / А.Г. Стромберг, Д.П. Семченко. – М.: Высш. школа, 1988. – 496 с.
2. Голиков Г.А. Руководство по физической химии / Г.А. Голиков. – М.: Химия, 1988. – 383 с.
3. Гомонай В.І. Фізична хімія. Ч.1 / В.І. Гомонай, О.В. Гомонай. – Ужгород: Мистецька лінія, 2000. – 292 с.
4. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. С.П. Мищенко, А.А. Равделя. – Л.: Химия, 1974. – 200 с.
5. Жуховицкий А.А. Физическая химия / А.А. Жуховицкий, Л.А. Шварцман. – М.: Металлургия, 1987. – 688 с.
6. Киселева Е.В. Сборник примеров и задач по физической химии / Киселева Е.В., Каретников Г.С., Кудряшов И.В. – М.: Высш. школа, 1983. – 456 с.
7. Практикум по физической химии / Под ред. Кудряшова И.В. – М.: Высш. школа, 1986. – 496 с.
8. Дамаскин Б.Б. Электрохимия / Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий. – М.: Высш. школа, 1987. – 295 с.
9. Антропов Л.І. Теоретична електрохімія / Л.І. Антропов. – К.: Либідь, 1993. – 540 с.
10. Дамаскин Б.Б. Введение в электрохимическую кинетику / Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий. – М.: Высш. школа, 1975. – 416 с.
11. Панченков Г.М. Химическая кинетика и катализ / Г.М. Панченков, В.П. Лебедев. – М.: Химия, 1974. – 592 с.
12. Лебідь В.І. Фізична хімія / В.І. Лебідь. – Харків: Гімназія, 2008. – 478 с.

Приложение 1

Таблица 1 – Температурные данные начала кристаллизации двухкомпонентных систем разного состава

вариант	состав	пара- метры	Зависимость температуры начала кристаллизации (Т) от содержания компонента В, вес. %										
			0	5	11	15	25	30	40	51	60	80	100
1-10	A-Mn B-Si	B T	1523	1473	1348	1475	1600	1553	1490	1409	1500	1623	1693

Таблица 2 – Составы и температуры систем для выполнения расчетов по диаграммам

Вариант	T ₁ ,К	а	в	с	Вариант	T ₁ ,К	а	в	с
1	1625	95	45	5	6	1450	90	65	65
2	1600	85	65	10	7	1420	30	15	70
3	1500	80	40	15	8	1400	65	20	95
4	1450	70	30	20	9	1450	60	10	15
5	1450	75	25	30	10	1440	20	55	65

Таблица 3 – Данные для построения проекций диаграммы состояния трехкомпонентной системы

Вариант	Координаты точек, % компонента									Изотермические разрезы при T,К
		E ₁	E ₂	E ₃	E ₄	E ₅	E ₆	E ₀	M	
1-10	A	40	-	50				30		1 -1000
	B	-	58	50				28		2 - 900
	C	60	42	-				42		3 - 800
T _E , К						630	340	400		7 - 400

Приложение 2

Таблица 1 – Кинетические уравнения необратимых реакций различных порядков

№ п/п	Порядок реакции	Ед. измерения константы скорости	Период полураспада	Кинетические уравнения	Координаты прямолинейной графической зависимости
1.	Нулевой, $V = k$	$\text{кмоль}/\text{м}^3 \cdot \text{с}$	$\tau_{1/2} = \frac{C_0}{2 \cdot k}$	$k = \frac{C_0 - C}{\tau}$	$C = f(\tau)$
2.	Первый, $V = k \cdot C$	с^{-1}	$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$	$k = \frac{2,3}{\tau} \lg \frac{C_0}{C_0 - C_x}$	$\ln C = f(\tau)$
3.	Второй, $C_{0,A} = C_{0,B}$, $V = k \cdot C^2$; $C_{0,A} \neq C_{0,B}$, $V = k \cdot C_A \cdot C_B$	$\text{м}^3 / \text{кмоль} \cdot \text{с}$	$\tau_{1/2} = \frac{1}{k \cdot C_0}$	$k = \frac{1}{\tau} \cdot \left(\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} \right) = \frac{C_x}{\tau \cdot C_0 \cdot (C_0 - C_x)}$; $k = \frac{2,3}{\tau \cdot (C_{0,A} - C_{0,B})} \lg \frac{(C_{0,A} - C_x) \cdot C_{0,B}}{(C_{0,B} - C_x) \cdot C_{0,A}}$	$\frac{1}{C} = f(\tau)$
4.	Третий, $V = k \cdot C^3$	$\text{м}^6 / \text{кмоль}^2 \cdot \text{с}$	$\tau_{1/2} = \frac{3}{2 \cdot k \cdot C_0^2}$	$k = \frac{1}{2 \cdot \tau} \cdot \left(\frac{1}{(C_0 - C_x)^2} - \frac{1}{C_0^2} \right) = \frac{1}{2 \cdot \tau} \left(\frac{1}{C^2} - \frac{1}{C_0^2} \right)$	$\frac{1}{C^2} = f(\tau)$

C_0 – начальная концентрация вещества, $\text{кмоль}/\text{м}^3$; C – концентрация к моменту времени τ , $\text{кмоль}/\text{м}^3$;

C_x – уменьшение концентрации вещества к моменту времени τ , $\text{кмоль}/\text{м}^3$; $\tau_{1/2}$ – период полураспада, т.е. время, необходимое для того, чтобы прореагировала половина исходного вещества, с, мин, ч