

Федеральное агентство по образованию  
САРАТОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ИМ. Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО

И. М. Гамаюнова, М.М. Бурашникова, М.П. Смотров

## ЭЛЕКТРОННЫЕ ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ ПО ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКЕ

Учебное пособие для студентов Института химии  
направления:

04.03.01 (020100) «Химия»

18.03.01 (240100) «Химическая технология»

20.03.01 (280700) «Техносферная безопасность»

САРАТОВ,  
2014

## СОДЕРЖАНИЕ

### ВВЕДЕНИЕ

Раздел 1. Первый закон термодинамики. Термохимия. Закон Гесса.

Уравнение Кирхгофа

Раздел 2. Второй закон термодинамики. Химическое равновесие

Раздел 3. Термодинамика растворов

Раздел 4. Фазовые равновесия

Тестовые задания

Список литературы

Саратовский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского

## ВВЕДЕНИЕ

Физическая химия является фундаментальной дисциплиной, которая служит теоретической базой для изучения других химических дисциплин. Знание некоторых разделов физической химии необходимо и при освоении специальных дисциплин, таких как биотехнология, физиология растений и животных, биофизика и биохимия, геохимия, гидрогеология, минералогия, почвоведение и др.

Целью освоения дисциплины «Физическая химия» является изучение основных законов, управляющих химическими процессами, в зависимости от свойств веществ и от условий, при которых эти процессы протекают; научить студентов видеть области применения этих законов, четко понимать их принципиальные возможности при решении химических и специальных задач.

Учебное пособие содержит электронные тестовые задания по следующим разделам: 1-ый и 2-ой законы термодинамики, химическое равновесие, термодинамика растворов, фазовые равновесия и предназначено для самостоятельной работы при изучении дисциплины. Оно подготовлено в соответствии с программами курсов по физической химии, читаемых в Институте химии.

Ознакомившись с соответствующим теоретическим материалом, который в пособии приведен в доступной форме, обратив при этом внимание на физическую суть основных законов, их аналитическое выражение и значение, можно приступать к выполнению тестовых заданий и проверить степень усвоения материала.

## РАЗДЕЛ I. ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ. ТЕРМОХИМИЯ. ЗАКОН ГЕССА. УРАВНЕНИЕ КИРХГОФА

Первый закон термодинамики – это приложение общего закона сохранения энергии к термодинамическим процессам. Он выражает связь между изменением внутренней энергии системы  $\Delta U$ , количеством теплоты  $Q$ , полученной системой, и работой  $W$ , совершенной этой системой.

Аналитическое выражение первого закона термодинамики можно записать:

а) для бесконечно малых изменений в системе:  $dU = \delta Q + \delta W$ ,

б) для конечного изменения состояния системы:  $\Delta U = Q + W$ .

*Теплота, поглощенная системой, затрачивается на изменение внутренней энергии системы и на работу, которую совершает система против сил внешнего воздействия. Это формулировка первого закона термодинамики.*

*Термодинамической системой называется тело или группа тел, отделенная от окружающей среды видимой или воображаемой границей раздела.*

Работу  $\delta W$  в термодинамике часто представляют в виде двух составляющих:  $\delta W = -p dV + \delta W'$ ,

где  $-p dV$  – работа расширения системы (ее называют также механической работой),  $\delta W'$  – полезная работа (в это понятие включается работа электрическая, поверхностная, химическая и др.).

В термодинамике, кроме внутренней энергии, используются и другие термодинамические функции. Одной из них является энтальпия  $H$ , которая следующим тождеством связана с внутренней энергией:  $H = U + pV$ .

Термохимия имеет дело с теплотой, поглощаемой или выделяемой в ходе химических реакций, при фазовых превращениях или при образовании и разбавлении растворов.

Согласно закону Гесса *тепловой эффект реакции не зависит от пути процесса, а определяется лишь начальным и конечным состоянием системы при условии, что давление или объем в течение всего процесса остаются неизменными, а температура в начале и конце процесса одинакова.* Математическая формулировка закона Гесса является следствием первого закона термодинамики и выражается уравнениями:

а) при  $V = \text{const}$   $Q_V = \Delta U$ ,

б) при  $p = \text{const}$   $Q_p = \Delta H$ .

Взаимосвязь тепловых эффектов изобарного ( $p = \text{const}$ ) и изохорного ( $V = \text{const}$ ) процессов определяется следующими соотношениями:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n_{(r)} \cdot RT, \text{ или } Q_p = Q_V + \Delta n_{(r)} \cdot RT,$$

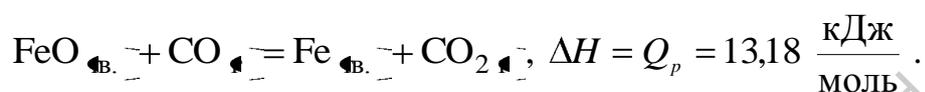
где  $\Delta n_{(r)} = \sum n_{(r)}^{\text{кон}} - \sum n_{(r)}^{\text{исх}}$

В этом уравнении  $\sum n_{(r)}^{\text{кон}}$  – число молей газообразных продуктов реакции (конечных веществ), а  $\sum n_{(r)}^{\text{исх}}$  – число молей газообразных исходных веществ.

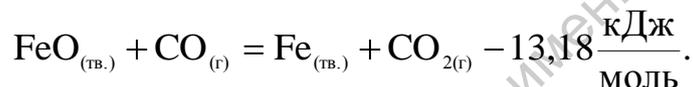
При записи термодинамических и термохимических форм уравнения химической реакции указывается не только химический состав веществ, но и их агрегатное состояние и кристаллическая модификация. Тепловой эффект в термодинамике ( $Q$ ) пишется отдельно, рядом с записью уравнения химической реакции, а в термохимии для той же реакции  $Q$  включается в само уравнение, но со знаком, противоположным по сравнению с термодинамической величиной.

*Пример:*

Термодинамическая форма записи уравнения:



Термохимическая форма записи уравнения:



Тепловой эффект химической реакции ( $\Delta H_{\text{х.р., 298}}^0$ ) можно рассчитать:

- 1) по стандартным теплотам образования химического соединения ( $\Delta H_{f, 298}^0$ ),

$$\Delta H_{\text{х.р., 298}}^0 = \sum \nu_i \cdot \Delta H_{f, 298}^0_{\text{кон}} - \sum \nu_j \cdot \Delta H_{f, 298}^0_{\text{исх}}$$

- 2) по теплотам сгорания химических соединений ( $\Delta H_{\text{сгор, 298}}^0$ ),

$$\Delta H_{\text{х.р., 298}}^0 = \sum \nu_j \cdot \Delta H_{\text{сгор, 298}}^0_{\text{исх}} - \sum \nu_i \cdot \Delta H_{\text{сгор, 298}}^0_{\text{кон}}$$

где  $\nu_i$  – стехиометрический коэффициент в уравнении химической реакции для конечных продуктов;

$\nu_j$  – стехиометрический коэффициент в уравнении для исходных веществ реакции.

*Стандартной теплотой образования данного химического соединения ( $\Delta H_{f, 298}^0$ ) называется тепловой эффект реакции образования одного моля этого соединения из простых веществ при стандартных условиях ( $p = 1$  атм).*

В справочной литературе (см. табл.1) приводятся стандартные теплоты образования химических соединений при температуре 298K, т.е.  $\Delta H_{f, 298}^0$

размерность  $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$ .

*Теплота сгорания химического соединения ( $\Delta H_{\text{сгор, 298}}^0$ ) – это количество теплоты, выделившейся при сгорании одного моля этого химического соединения с образованием высших оксидов.*

Закон Гесса позволяет определить тепловой эффект химической реакции при одной температуре, например, при 298 К.

Зависимость теплового эффекта реакции от температуры выражается уравнением Кирхгофа.

Дифференциальная форма уравнения –

$$\left(\frac{\partial \Delta H^0}{\partial T}\right)_p = \sum_i (\nu_i c_p^0)_{\text{кон}} - \sum_j (\nu_j c_p^0)_{\text{исх}} = \Delta c_p,$$

где  $\Delta c_p$  – теплоемкость веществ при постоянном давлении.

Если  $\Delta c_p > 0$ , то рост температуры приводит и к увеличению теплового эффекта. Если  $\Delta c_p < 0$ , то с ростом температуры тепловой эффект химической реакции уменьшается. Если  $\Delta c_p = 0$ , то тепловой эффект реакции не зависит от температуры.

После интегрирования уравнения Кирхгофа в пределах от 298 до  $T$  получим в общем виде интегральную форму записи уравнения Кирхгофа:

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta c_p dT.$$

Если  $\Delta c_p = \text{const}$ , то  $\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \Delta c_p (T - 298)$ .

Интегральная форма уравнения Кирхгофа дает возможность вычислить тепловые эффекты реакции при любых температурах, если известны теплоемкости веществ (или зависимость теплоемкости веществ от температуры), и тепловой эффект реакции при какой-либо температуре, например, при  $T=298$  К.

## РАЗДЕЛ 2. ВТОРОЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Второй закон термодинамики дает возможность все допускаемые первым законом процессы разделить на самопроизвольные и несамопроизвольные, определить направление и предел протекания самопроизвольного процесса.

Формулировка второго закона термодинамики – *единственным результатом любой циклической совокупности процессов не может быть передача теплоты от более холодного тела к более нагретому.*

Аналитическое выражение второго закона термодинамики имеет вид:

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T},$$

где  $S$  – энтропия (функция состояния – координата теплового взаимодействия).

Если  $dS > 0$  - процесс протекает самопроизвольно, при  $dS = 0$  - достигается состояние равновесия, при  $dS < 0$  – процесс несамопроизвольный.

По физическому смыслу энтропия – это мера хаоса в системе; мера той энергии, которая рассеивается в виде тепла и не может быть превращена в работу.

Рассчитать изменение энтропии при протекании химической реакции можно по закону Гесса. Например, при  $T = 298 \text{ K}$  имеем:

$$\Delta S_{298, \text{х.р.}}^0 = \sum(\nu_i \cdot S_{298}^0)_{\text{кон}} - \sum(\nu_j \cdot S_{298}^0)_{\text{исх}},$$

где  $S_{298}^0$  - стандартное значение энтропии вещества. Значения  $S_{298}^0$  приведены в табл. 1.1.

Поскольку обычно химические реакции протекают при условии постоянства давления и температуры, для определения направления самопроизвольного протекания процесса используют энергию Гиббса ( $G$ ), которая определяется следующим соотношением:

$$G = H - TS.$$

Для изменения энергии Гиббса это выражение записывается следующим образом:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S.$$

Рассчитать изменение энергии Гиббса для химической реакции, например при  $T = 298 \text{ K}$ , можно следующим образом:

1)  $\Delta G_{298, \text{х.р.}}^0 = \Delta H_{298}^0 - 298 \cdot \Delta S_{298}^0$ , где

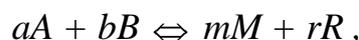
$$\Delta H_{298}^0 = \sum(\nu_i \cdot \Delta H_{f, 298}^0)_{\text{кон}} - \sum(\nu_j \cdot \Delta H_{f, 298}^0)_{\text{исх}},$$

$$\Delta S_{298}^0 = \sum(\nu_i \cdot \Delta S_{298}^0)_{\text{кон}} - \sum(\nu_j \cdot \Delta S_{298}^0)_{\text{исх}}$$

2)  $\Delta G_{298, \text{х.р.}}^0 = \sum(\nu_i \cdot \Delta G_{f, 298}^0)_{\text{кон}} - \sum(\nu_j \cdot \Delta G_{f, 298}^0)_{\text{исх}}$

$\Delta G_{f,298}^0$  - стандартное изменение энергии Гиббса при образовании 1 моля вещества из простых веществ (см. табл. 1.1).

Определить направление процесса можно по уравнению изотермы химической реакции. Для химической реакции



где  $a, b, m, r$  - стехиометрические коэффициенты участвующих в реакции веществ  $A, B, M, R$ , протекающей в газовой фазе при постоянном давлении и постоянной температуре, уравнение изотермы химической реакции имеет вид:

$$\Delta G = -RT \ln K_p + RT \ln \frac{(p'_M)^m \cdot (p'_R)^r}{(p'_A)^a \cdot (p'_B)^b},$$

где  $p'_M, p'_R, p'_A, p'_B$  - исходные (неравновесные) парциальные давления реагирующих веществ;

$K_p$  - константа равновесия, которая для реакции указанной выше, записывается следующим образом:

$$K_p = \frac{(p_M)^m \cdot (p_R)^r}{(p_A)^a \cdot (p_B)^b} = f(T) \neq f(p),$$

где  $p_M, p_R, p_A, p_B$  - равновесные парциальные давления веществ.

Для расчетов удобнее использовать уравнение изотермы химической реакции в следующем виде:

$$\Delta G = RT \ln \frac{(p'_M)^m \cdot (p'_R)^r}{(p'_A)^a \cdot (p'_B)^b \cdot K_p}.$$

По знаку  $\Delta G$  можно определить направление процесса:

если  $\Delta G < 0$ , процесс протекает самопроизвольно;

если  $\Delta G = 0$ , имеем состояние равновесия;

если  $\Delta G > 0$ , процесс несамопроизвольный.

Самопроизвольное протекание химических процессов приводит систему в состояние равновесия. Химическое равновесие характеризуется согласно закону действующих масс константой равновесия.

Учитывая соотношения между парциальным давлением ( $p_i$ ), концентрацией ( $c_i$ ) и мольной долей ( $x_i$ ),

$$p_i = c_i RT = x_i P_{\text{общ}},$$

где  $P_{\text{общ}}$  - общее давление, можно получить и другие способы выражения для константы равновесия химической реакции:

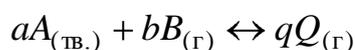
$$K_c = \frac{(c_M)^m \cdot (c_R)^\gamma}{(c_A)^a \cdot (c_B)^b}, \quad K_x = \frac{(x_M)^m \cdot (x_R)^\gamma}{(x_A)^a \cdot (x_B)^b},$$

Константы равновесия  $K_p$ ,  $K_c$  и  $K_x$  связаны между собой соотношением:

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n} = K_x \cdot P_{\text{общ}}^{\Delta n},$$

где  $\Delta n = (m+r) - (a+b)$ , т.е. разность между стехиометрическими коэффициентами конечных и исходных газообразных веществ в уравнении химической реакции. Если  $\Delta n = 0$ , то  $K_p = K_c = K_x$ .

Для гетерогенной реакции с участием газообразных веществ и чистых твердых и жидких фаз константа равновесия  $K_p$  выражается только отношением равновесных парциальных давлений газообразных реагентов, так как активность вещества в чистой твердой или жидкой фазе (т.е. содержащей только один компонент) принимается равной единице. Например, для реакции



$$K_p = \frac{(p_Q)^q}{(p_B)^b}.$$

Константу равновесия химической реакции можно вычислить косвенным методом, пользуясь стандартными изменениями энергии Гиббса по уравнению изотермы химической реакции:

$$\ln K_p = -\frac{\Delta G^0}{RT},$$

где  $R$  - универсальная газовая постоянная, равная  $8,314 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$ .

Константа равновесия химической реакции зависит от температуры. Качественно эта зависимость передается дифференциальной формой уравнения изобары Вант-Гоффа. При постоянном давлении

$$\left( \frac{d \ln K_p}{dT} \right)_p = \frac{\Delta H}{RT^2}.$$

Так как  $R$  и  $F > 0$ , то зависимость  $K_p$  от температуры определяется знаком теплового эффекта химической реакции  $\Delta H$ . Если  $\Delta H > 0$ , то  $\left( \frac{d \ln K_p}{dT} \right)_p > 0$ , т.е. с ростом температуры возрастает  $K_p$ , таким образом увеличивается количество продуктов реакции. Если  $\Delta H < 0$ , то  $\left( \frac{d \ln K_p}{dT} \right)_p < 0$ , т.е. с ростом температуры значение  $K_p$  уменьшается, и, следовательно, уменьшается количество продуктов реакции. Если  $\Delta H = 0$ , то  $K_p$  не зависит от температуры.

Если  $\Delta H$  считать постоянной и независимой от температуры, то интегральная форма уравнения изобары имеет вид:

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

где  $K_2$  – константа равновесия реакции при температуре  $T_2$ ,

$K_1$  – константа равновесия реакции при температуре  $T_1$ .

Зависимость константы равновесия химической реакции от давления определяется уравнением Планка - ван - Лаара:

$$\frac{d \ln K_x}{dP} = - \frac{\Delta n}{P},$$

где  $\Delta n = \sum n_{\text{кон}} - \sum n_{\text{исх}}$ . Это изменение числа молей конечных и исходных газообразных веществ.  $K_x$  – константа равновесия, выраженная в мольных долях ( $K_p$  от давления не зависит).

Так как  $p > 0$ , то при  $\Delta n > 0$ ,  $\frac{d \ln K_x}{dp} < 0$ , то есть с ростом давления уменьшается величина  $K_x$  и, следовательно, уменьшается количество продуктов реакции. Если  $\Delta n < 0$ , то  $\frac{d \ln K_x}{dp} > 0$ , то есть с ростом давления возрастает  $K_x$  увеличивается количество продуктов реакции. Если  $\Delta n = 0$ , то  $K_x$  не зависит от давления.

### РАЗДЕЛ 3. ТЕРМОДИНАМИКА РАСТВОРОВ

**Истинными растворами** называются однофазные гомогенные системы, состав которых может непрерывно меняться в определенных пределах. Истинные растворы образуются из молекул или ионов двух или более веществ.

Рассмотрим термодинамические закономерности образования жидких растворов в двухкомпонентной системе.

**Образование раствора - самопроизвольный процесс.** Он характеризуется уменьшением свободной энергии Гиббса ( $\Delta G < 0$ ) и увеличением энтропии ( $\Delta S > 0$ ). Между компонентами раствора существуют химические и физические взаимодействия. Если энергия взаимодействия между однородными молекулами равна энергии взаимодействия между разнородными молекулами ( $U_{AA} = U_{BB} = U_{AB}$ ), то при взаимодействии компонентов образуется *идеальный раствор*. Тепловой эффект этого процесса равен нулю, объем раствора после сливания компонентов равен сумме объемов компонентов до их сливания.

Растворы, близкие по свойствам к идеальным, существуют в действительности. Они образуются из веществ, близких по своей природе: смеси изотопов, изомеров или членов одного гомологического ряда. Например, смеси бензол - толуол, гексан - октан и др.

Все растворы, которые не подчиняются термодинамическим закономерностям идеальных растворов, называются реальными.

#### **Давление насыщенного пара компонентов над раствором. Закон Рауля**

Пар, находящийся в равновесии с раствором, содержит компоненты раствора, т.е. сам является раствором. Этот раствор может быть идеальным и реальным. В случае идеального раствора концентрация его компонентов выражается через парциальное давление, для реального раствора - через парциальную летучесть.

В том случае, когда жидкость и равновесный с ней пар являются идеальными растворами и оба компонента летучи, то выполняется закон Рауля:  $p_1 = p_1^0 x_1$ ,  $p_2 = p_2^0 x_2$ . В этих уравнениях индексом 1 обозначен растворитель, индексом 2 - растворенное вещество.  $p_1^0$  и  $p_2^0$  - давление паров чистых компонентов,  $p_1$  и  $p_2$  - парциальные давления компонентов над раствором:  $x_1$  и  $x_2$  - мольные доли компонентов в жидком растворе.

Из закона Рауля следует, что парциальное давление пара компонента над раствором увеличивается прямо пропорционально его концентрации в жидком растворе. Графически эта зависимость представлена на рис. 3.1.

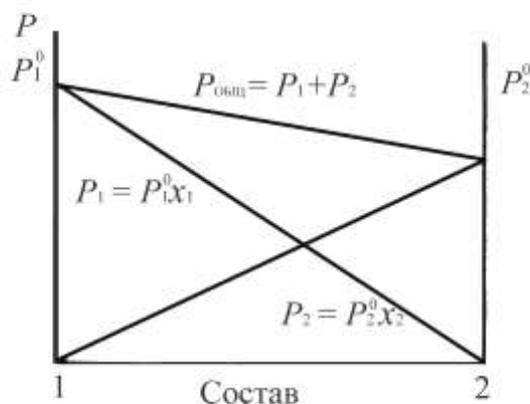


Рис.3.1. Парциальные ( $p_1$  и  $p_2$ ) и общее давления пара идеальной смеси двух летучих жидкостей.

Закон Рауля можно записать в другой форме:

$$\frac{p_1^0 - p_1}{p_1^0} = x_2 \text{ или } \Delta p = p_1^0 x_2, \text{ где } \Delta p = p_1^0 - p_1.$$

Это уравнение показывает, что *относительное понижение давления пара растворителя над раствором равно мольной доле растворенного вещества*.

Для реальных растворов закон Рауля не выполняется. Отклонения от закона Рауля наблюдаются в растворах веществ, сильно отличающихся своими свойствами. В таких растворах силы межмолекулярного взаимодействия между однородными и разнородными молекулами могут существенно различаться. При этом, если разнородные молекулы взаимодействуют слабее однородных, то смешение компонентов ослабляет общие молекулярные взаимодействия и облегчает выход молекул из раствора в пар. Давление пара в этом случае будет больше, чем следует из закона Рауля (положительные отклонения от закона Рауля). При образовании такого раствора смешение компонентов сопровождается поглощением тепла ( $\Delta H > 0$ ) и увеличением объема смеси по сравнению с суммой объемов компонентов до смешения ( $\Delta V > 0$ ).

Если разнородные молекулы взаимодействуют сильнее однородных, то смешение компонентов усиливает межмолекулярное взаимодействие, выход молекул в пар затрудняется, и результатом являются отрицательные отклонения от закона Рауля (Рис.3.2.) Они характеризуются выделением тепла ( $\Delta H < 0$ ) и уменьшением объема смеси по сравнению с суммой объемов компонентов до смешения ( $\Delta V < 0$ ).

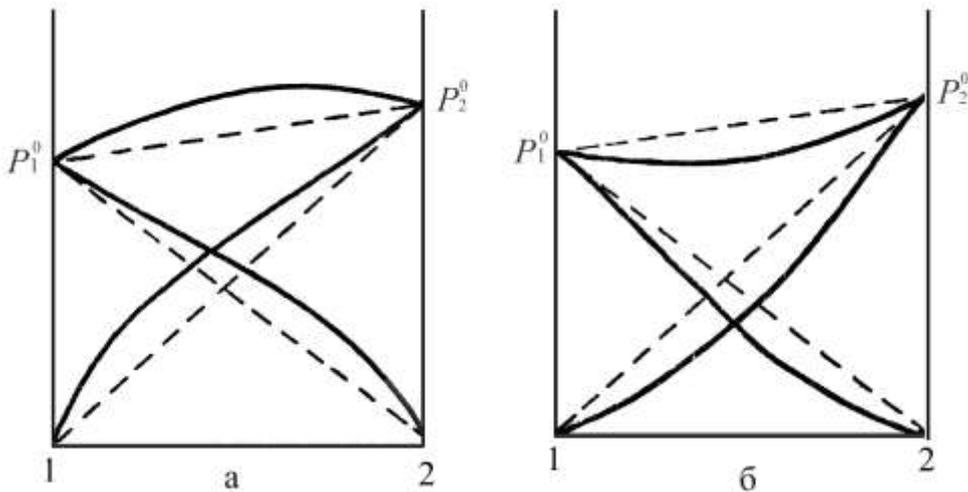


Рис.3.2. Парциальные и общее давления пара растворов с положительными (а) и отрицательными (б) отклонениями от закона Рауля.

Наибольшее отклонение свойств реальных растворов от идеальных наблюдаются в области средних концентраций. Но в области малых концентраций каждого из двух веществ на диаграммах обнаруживаются участки линейной зависимости парциальных давлений растворителя и растворенного вещества от их мольной доли в растворе. Эта область концентраций называется предельно разбавленными растворами. В ней свойства растворителя описываются законом Рауля  $p_i = p_i^0 x_i$ , а свойства растворенного вещества - законом Генри  $p_i = k_i x_i$ , где  $k_i$  - константа Генри растворенного вещества (рис.3.3).

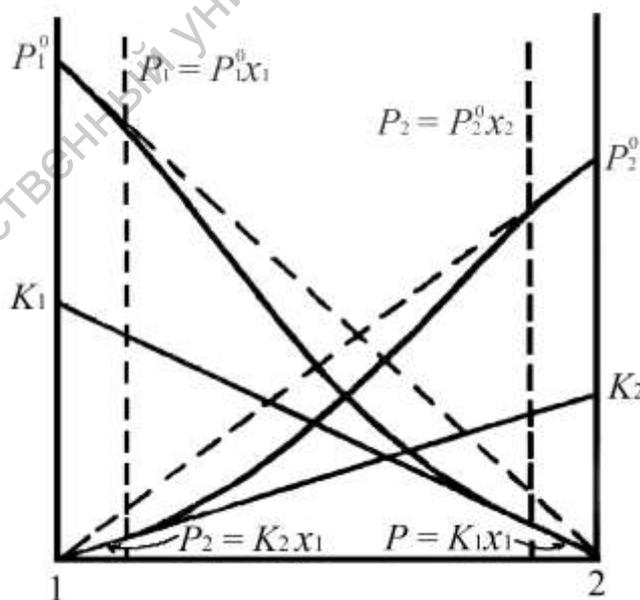


Рис.3.3. Диаграмма, иллюстрирующая выполнение законов Рауля и Генри для предельно разбавленных растворов.

В реальных растворах  $k_i \neq p_i^0$ . Для растворов с положительными отклонениями  $k_i > p_i^0$ , для растворов с отрицательными отклонениями  $k_i < p_i^0$ . Константа Генри - это гипотетическая величина, которой должно было бы равняться давление пара

растворенного вещества, если бы закон Генри выполнялся бы вплоть до его мольной доли, равной 1, т.е. до чистого компонента. Поэтому константу Генри определяют экстраполяцией линейной зависимости на мольную долю растворенного вещества равную 1.

### Диаграммы состояния жидкость - пар для бинарных систем. Разделение растворов путем перегонки. Законы Коновалова

Пар равновесный с жидкостью, содержит оба компонента. Однако состав пара отличается от состава жидкости. Это обусловлено различной летучестью компонентов.

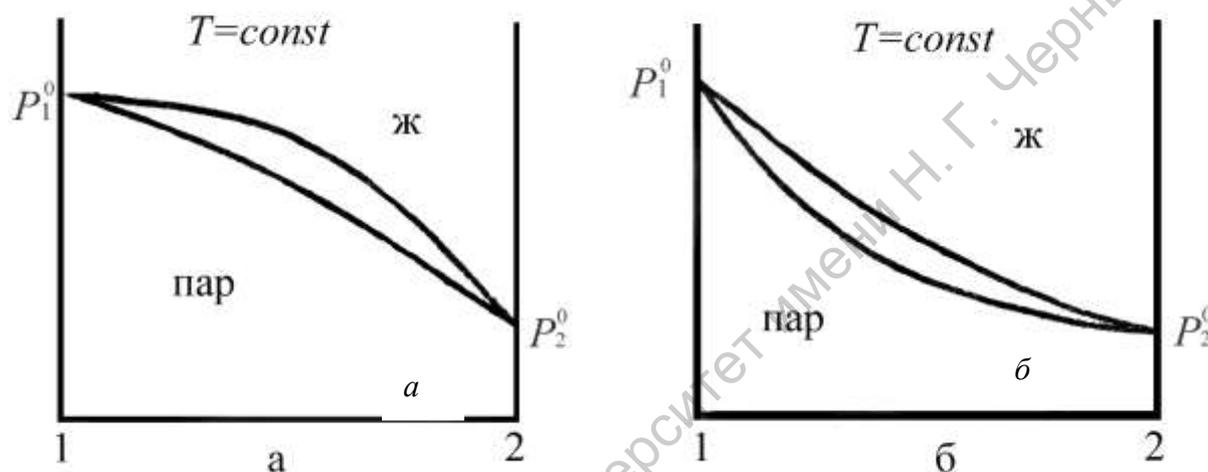


Рис.3.4. Диаграмма равновесия жидкость - пар для систем с положительными (а) и отрицательными (б) отклонениями от закона Рауля.

На рис.3.4 приведены две изотермы. Они делят плоскость диаграммы на три поля: жидкости, пара и гетерогенную область, заключенную между кривыми. Верхняя - кривая жидкости - отражает зависимость давления насыщенного пара от состава жидкости, нижняя - от состава пара.

Те же диаграммы, но в координатах  $T_{\text{кип}}$  - состав при постоянном давлении приведены на рис.3.5. Они являются зеркальным отображением диаграмм 3.4., так как более высокому давлению пара отвечает более низкая температура кипения.

Из рисунков 3.4 и 3.5 следует, что в паре (проекция точки  $m$ ) по сравнению с равновесной жидкостью (проекция точки  $n$ ) содержится больше 1-го компонента. На основании этого Коновалов сформулировал первый закон: **насыщенный пар по сравнению с равновесным раствором относительно богаче тем компонентом, добавление которого к системе повышает давление пара и понижает температуру кипения.**

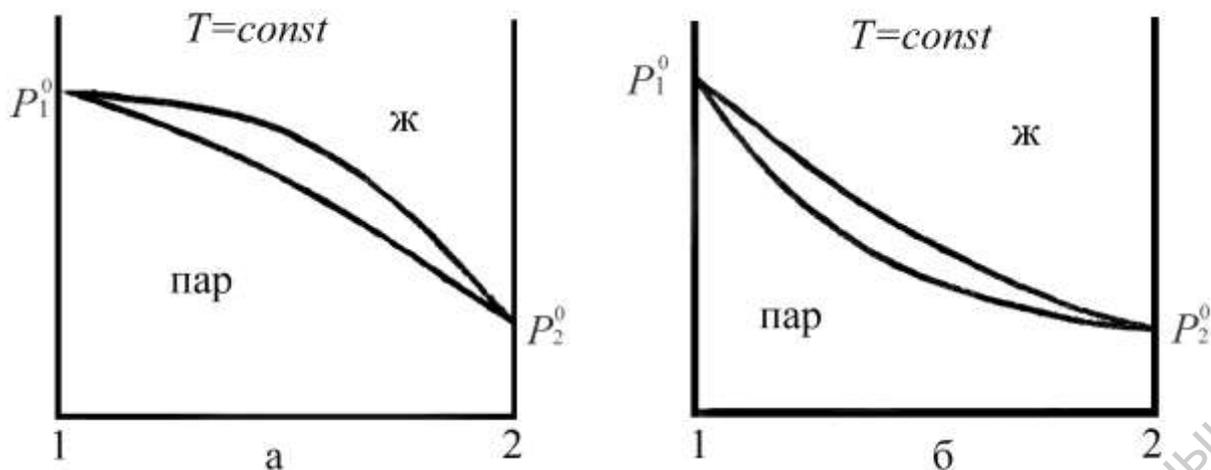


Рис.3.5. Диаграммы равновесия жидкость - пар при постоянном давлении.

Различие в составе равновесных пара и жидкости лежит в основе разделения компонентов путем фракционной перегонки (дистилляции).

Дистилляция - это процесс разделения составов путем их частичного испарения с последующей конденсацией образовавшихся паров. Сущность этого метода видна из рис.3.6., где представлена диаграмма состояния жидкость - пар в координатах температура кипения - состав при постоянном давлении.

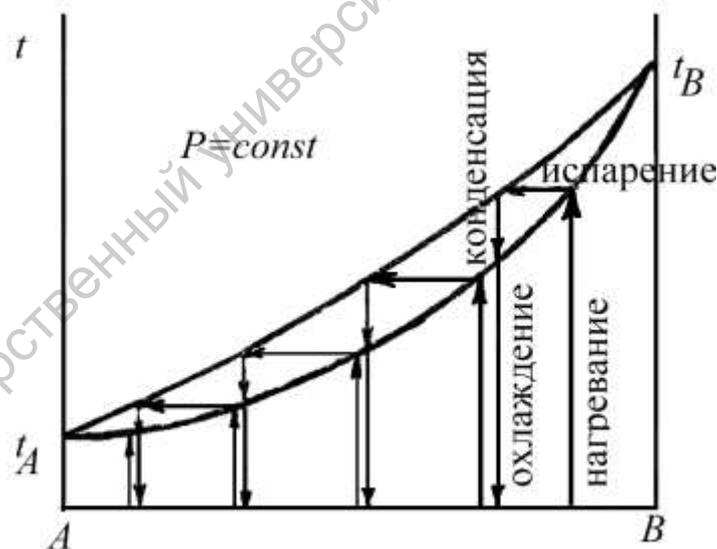


Рис.3.6. Диаграмма температура кипения - состав бинарной смеси.

Каждый цикл включает стадии нагревания исходной жидкости, испарения, конденсации пара и охлаждения конденсата.

Пусть, например, имеется жидкий раствор состава  $x_1$ . При нагревании его до температуры кипения  $T$  (рис.3.6) первые порции пара имеют состав  $y_1$ , отличающийся от состава  $x_1$  большей концентрацией более летучего компонента  $A$ . После конденсации пара исходный раствор обогащается компонентом  $B$  и закипает при более высокой температуре. Близкие по составу фракции сконденсированного пара сохраняют и фракционируют тем же способом до получения чистого

компонента *A*. Жидкость также фракционируют до получения чистого компонента *B*.

Разделение жидкой смеси на два чистых компонента можно осуществить в ходе одной операции с помощью дефлегматора или ректификационной колонны.

В лабораторной практике используют шариковые или игольчатые дефлегматоры.

Сущность метода состоит в том, что в процессе нагревания в объеме каждого шарика устанавливается своя температура, а на его большой поверхности успевает установиться равновесие между жидкостью и паром, состав которых отвечает температуре шарика. Жидкость стекает вниз, подвергаясь фракционированию на каждом находящемся ниже шарике, так что в колбу в конечном счете стекает чистый менее летучий компонент. В то же время пар, поднимаясь вверх, подвергается фракционированию до получения чистого летучего компонента, который собирается в колбе-приемнике.

Таким образом, перегонка с дефлегматором объединяет последовательные перегонки в один автоматический процесс. Эффективность разделения компонентов, т.е. чистота продуктов зависит от высоты дефлегматора и количества шариков. По тому же принципу происходит разделение компонентов в ректификационных колоннах.

### **Второй закон Коновалова. Азеотропные смеси**

При значительных отклонениях от закона Рауля на кривых полного давления пара или температуры кипения появляются экстремумы: максимум в случае положительных отклонений и минимум – в случае отрицательных. Экстремумы появляются даже при небольших отклонениях от закона Рауля, если температуры кипения обоих компонентов очень близки. Коновалов установил, что экстремумы на кривых полного давления пара или температуры кипения отвечают такому равновесию, при котором состав обеих фаз одинаков (второй закон Коновалова). Бинарные смеси, отвечающие точкам экстремума, называются *азеотропными* или *нераздельнокипящими*.

Такие смеси ведут себя как чистые компоненты, т.к. при перегонке их состав не меняется, но они не являются химическими соединениями, т.к. их состав зависит от внешних условий. Так при изменении давления в системе в разной степени могут измениться температуры кипения компонентов, поэтому экстремум может сначала сместиться в сторону обогащения одним из компонентов, а затем и исчезнуть совсем.

Диаграммы систем, в которых образуется азеотроп (рис.3.7), можно разделить линией *ab* на две части, каждую из них можно рассматривать как двухкомпонентную систему, которую можно разделить на чистый компонент и азеотроп. Так, из раствора состава  $x_1$  в чистом виде можно выделить компонент *A*, а из раствора состава  $x_2$  – компонент *B*. В обоих случаях чистый компонент отгоняется, а азеотроп остается в колбе. При перегонке растворов с составами  $x_3$  и  $x_4$  отгоняется азеотроп, а в колбе остается либо *A* (состав  $x_3$ ), либо *B* (состав  $x_4$ ).

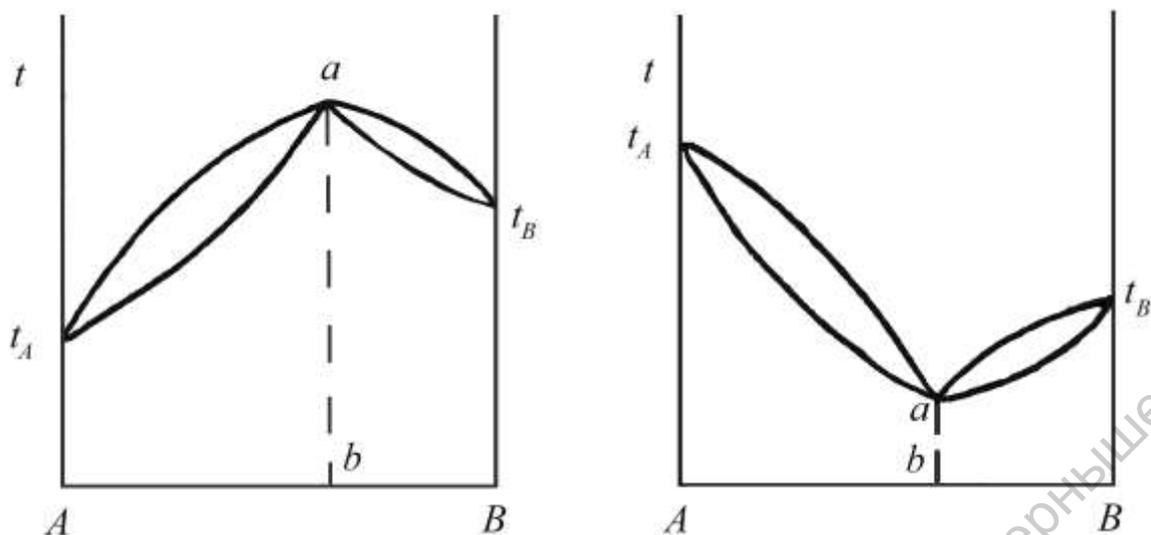


Рис.3.7. Диаграммы температуры кипения – состав бинарных систем, образующих азеотропные смеси.

Для разделения азеотропов используют несколько методов.

- 1) Различные химические методы связывания одного из компонентов.
- 2) Для улучшения разделения компонентов изменяют давление. Например, азеотропная смесь спирта и воды имеет максимальную температуру кипения, которая при давлении 760 мм рт. ст. соответствует содержанию в ней 95,6% спирта. Если же понизить давление до 100 мм рт.ст., то азеотроп будет содержать 99,6% спирта.
- 3) Азеотроп можно разделить, добавляя к раствору третий компонент, который с одним из компонентов смешивается в любых соотношениях, а с другим не смешивается вообще. Так, если в тот же азеотропный раствор спирта с водой прибавить бензол, то образуется двухслойная система, в которой один слой представляет собой бензольно-спиртовой раствор, а другой слой – водный. После разделения этих слоев с помощью делительной воронки, бензольно-спиртовой раствор разделяем на два чистых компонента путем фракционной перегонки.

### Криоскопия

**Явление криоскопии** – это явление понижения температуры замерзания раствора по сравнению с чистым растворителем.

Количественные закономерности этого явления рассматривают для бинарных систем, в которых

- а) при замерзании выделяются кристаллы чистого растворителя, но не смешанные кристаллы химического соединения или твердого раствора;
- б) растворенное вещество нелетуче;
- в) раствор разбавлен настолько, что приложим закон Рауля.

Качественно это явление иллюстрирует диаграмма 3.8 для системы вода – соль, из которой видно, что из раствора воды кристаллизуется при более низкой температуре.

Проследим ту же закономерность в координатах  $p - T$  (рис.3.9).

Кривые  $AO$  и  $OB$  – это кривые возгонки и испарения чистого растворителя. Точка их пересечения (точка  $O$ ), соответствующая равновесию между твердым и жидким растворителем, есть температура плавления (кристаллизации) растворителя  $T_0$ . Если в растворитель добавить растворенное вещество, то давление пара растворителя над раствором понизится и равновесие между растворителем в твердом и жидком состоянии будет наблюдаться в точках  $C$  или  $E$  при более низкой температуре  $T_1$  или  $T_2$ . При этом в области разбавленных растворов, где выполняется закон Рауля для растворителя, понижение температуры замерзания растворителя  $\Delta T = T_0 - T_1$  или  $\Delta T = T_0 - T_2$  увеличивается пропорционально моляльной концентрации растворенного вещества:  $\Delta T = K m$ . В этом уравнении  $m$  – моляльная концентрация раствора (моль/1000 г растворителя), а  $K$  – криоскопическая постоянная,  $K = \Delta T$  при  $m=1$ . Таким образом,  $K$  – это моляльное понижение температуры замерзания растворителя.

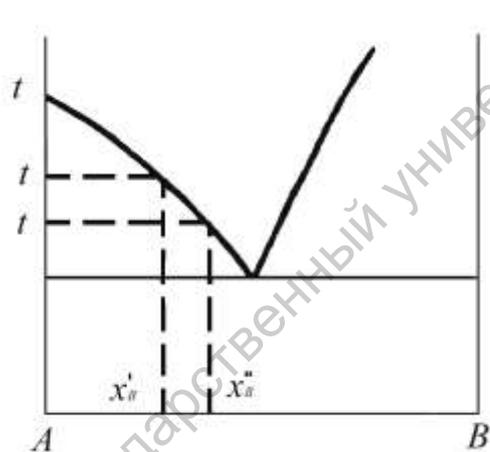


Рис.3.8. Диаграмма состояния вода – соль

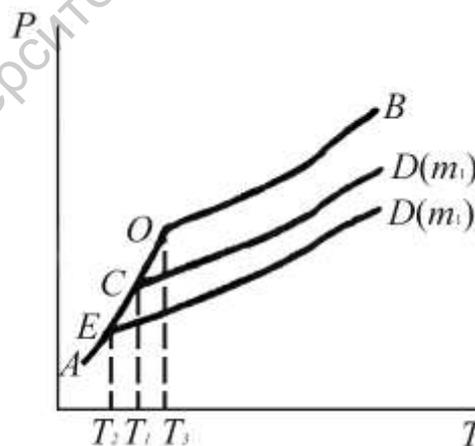


Рис.3.9. Понижение температуры за твердевания растворов.

Численное значение криоскопической постоянной определяется по формуле

$$K = \frac{RT_0^2}{1000l_{пл}}$$

где  $l_{пл} = \frac{\lambda_{пл}}{M}$  – удельная теплота плавления растворителя. Из этой формулы видно, что криоскопическая постоянная зависит только от природы растворителя и не зависит от природы растворенного вещества.

Подставив выражение для моляльности

$$m = \frac{g \cdot 1000}{MG}$$

в уравнение  $\Delta T = Km$ , получим  $\Delta T = K \frac{g \cdot 1000}{MG}$ ,

где  $g$  – масса растворенного вещества, г;

$G$  – масса растворителя, г;

$M$  – молярная масса растворенного вещества.

По этой формуле может быть рассчитана молярная масса растворенного вещества:  $M_2 = K \frac{g \cdot 1000}{\Delta T \cdot G}$ .

### Эбулиоскопия

В растворах с *нелетучим* растворенным веществом понижение давления пара влечет за собой повышение температуры его кипения по сравнению с чистым растворителем. Это явление называется *эбулиоскопией*.

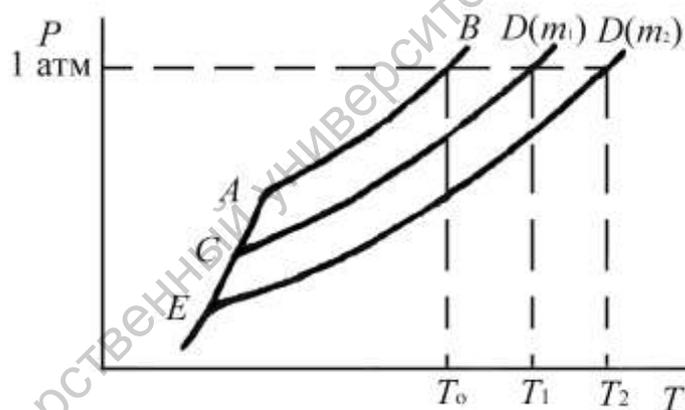


Рис.3.10. Повышение температуры кипения раствора

На диаграмме 3.10  $AB$  – кривая испарения чистого растворителя, кривые  $CD(m_1)$  и  $ED(m_2)$  – зависимости давления пара над растворами нелетучего компонента с концентрациями  $m_1$  и  $m_2$ .

Жидкость начинает кипеть, когда ее давление насыщенного пара становится равным внешнему давлению, например, 1 атм. Так как растворенное вещество нелетуче, то в паре содержится только растворитель. Давление его насыщенного пара уменьшается с увеличением концентрации растворенного вещества в соответствии с законом Рауля. Поэтому атмосферного давления система достигает при более высокой температуре ( $T_1$  и  $T_2$ ), чем чистый растворитель ( $T_0$ ). Температуры кипения повышаются с увеличением концентрации растворенного вещества:

$$\Delta T_{\text{кип}} = Em,$$

где  $E$  – эбулиоскопическая постоянная. Она представляет собой молярное повышение температуры кипения раствора по сравнению с чистым растворителем.

$$E = \frac{RT_0^2}{1000 \cdot l_{\text{исп}}},$$

где  $l_{\text{исп}} = \frac{\lambda_{\text{исп}}}{M}$  – удельная теплота испарения растворителя,  $M$  – молярная масса растворителя. Таким образом, эбулиоскопическая постоянная так же, как и криоскопическая постоянная, зависит только от природы растворителя.

Явления криоскопии и эбулиоскопии широко используются для определения молярной массы растворенного вещества.

### Осмотическое давление растворов

Если раствор отделен от растворителя мембраной, которая проницаема для растворителя, но непроницаема для растворенного вещества, то растворитель переходит через мембрану в раствор, где химический потенциал растворителя меньше. Этот процесс называется осмосом.

Явление осмоса можно наблюдать с помощью осмометра (рис. 3.11).

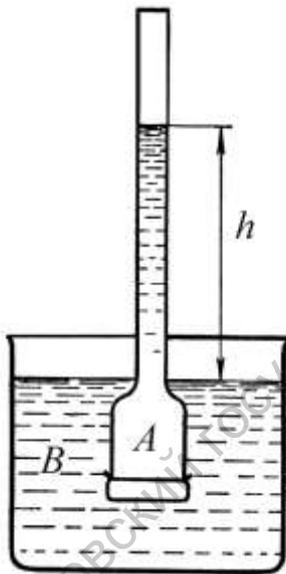


Рис.3.11. Простейший осмометр.

Пусть в сосуд  $B$  налит чистый растворитель, а в сосуд  $A$  – раствор, разделенные полупроницаемой мембраной. Раствор и растворитель содержат общий компонент – растворитель, который может проходить через мембрану. Направление перехода определяется разностью химических потенциалов растворителя в растворе и в чистом растворителе. Поскольку растворитель представляет собой чистый компонент, то давление пара над ним  $p_1 = p_1^0 x_1 = p_1^0$ , так как  $x_1 = 1$ . Раствор – двухкомпонентная система, в ней  $x_1 < 1$  и  $p_1 < p_1^0$ . Поэтому химический потенциал растворителя в чистом растворителе  $\mu_1^{p-ль} = \mu_1^0 + RT \ln p_1^0$  будет более высоким, чем химический потенциал над раствором  $\mu_1^{p-p} = \mu_1^0 + RT \ln p_1$ , и растворитель будет самопроизвольно переходить из сосуда  $B$  в сосуд  $A$  через полупроницаемую мембрану, поднимаясь вверх по капиллярной трубке. При этом химический потенциал растворителя в растворе будет увеличиваться. Сила, способствующая переходу растворителя через мембрану, называется осмотическим давлением. Уровень жидкости в капилляре будет повышаться до

тех пор, пока гидростатическое давление столба жидкости высотой  $h$  не станет равным осмотическому давлению  $\pi$ . Наступит состояние равновесия, характеризующееся равенством химических потенциалов растворителя в растворе и чистом растворителе. При этом осмотическое давление является тем дополнительным давлением, которое необходимо приложить к раствору, чтобы привести его в равновесие с чистым растворителем, отделенным от него полупроницаемой мембраной:  $\mu_1^0 + RT \ln p_1^0 = \mu_1^0 + RT \ln \phi_1 + \pi$ .

Осмотическое давление зависит от концентрации раствора и температуры. Для разбавленных растворов эта зависимость описывается уравнением Вант-Гоффа:  $\pi = cRT$ . В зависимости от способа выражения концентрации и размерности  $R$  осмотическое давление выражается либо в атмосферах, либо в Па ( $\text{Н/м}^2$ ):

$c$	$R$	$\pi$
$\frac{\text{моль}}{\text{м}^3}$	$8,314 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$	$\text{Па (Н/м}^2\text{)}$
$\frac{\text{моль}}{\text{л}}$	$0,082 \frac{\text{л} \cdot \text{атм}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$	$\text{атм.}$

Для растворов электролитов

$$\Delta T_{\text{зам}} = iK_m, \Delta T_{\text{кип}} = iE_m, \pi = icRT, i = 1 + \alpha(\nu - 1),$$

где  $i$  – изотонический коэффициент,  $\alpha$  – степень диссоциации,  $\nu$  – число ионов, образующихся при диссоциации одной молекулы растворимого вещества.

## РАЗДЕЛ 4. ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ

### *Правило фаз Гиббса*

Вещества могут образовывать различное число фаз, но число фаз, находящихся в равновесии, не может быть произвольным. Гиббс вывел простую формулу, которая связывает число фаз ( $\Phi$ ), находящихся в равновесии, число компонентов ( $K$ ) и число независимых внешних параметров, необходимых для полного описания состояния системы. Если состояние системы зависит только от температуры и давления (два внешних фактора), то правило Гиббса имеет вид:

$$C = K + 2 - \Phi,$$

где  $C$  - число степеней свободы, характеризующее вариантность системы, т.е. число независимых переменных (давление, температура, концентрации компонентов), которое можно изменять в некоторых пределах, не изменяя числа фаз, находящихся в равновесии.

*Фазой называется гомогенная (однородная) часть гетерогенной системы, отделенная от остальных видимой границей раздела. Компонентом называется независимое составляющее системы.*

Гетерогенные системы принято разделять по числу фаз на однофазные, двухфазные и т.д.; по числу компонентов – на однокомпонентные, двухкомпонентные, трехкомпонентные и т.д.; по числу степеней свободы – на безвариантные ( $C = 0$ ), одновариантные ( $C = 1$ ), двухвариантные ( $C = 2$ ) и т.д..

Из правила фаз следует, что число степеней свободы возрастает с увеличением числа компонентов и уменьшается с ростом числа фаз. При  $C = 0$  в равновесии находится максимальное число фаз для данной системы. Оно равно  $\Phi = K + 2$ . Это означает, что в однокомпонентной системе в равновесии могут находиться не более трех фаз, в двухкомпонентной – не более четырех и т.д.

Если на равновесие в системе, кроме температуры и давления, влияют другие внешние факторы, например, электрическое поле, то в правиле фаз цифру 2 следует заменить на 3.

Если один из параметров ( $T$  или  $p$ ) не влияет на равновесие, например, давление не влияет на равновесие в конденсированных системах, то правило фаз записывается следующим образом:

$$C = K + 1 - \Phi$$

Если постоянными являются и температура, и давление, то  $C = K - \Phi$ , откуда следует, что для  $C = 0$   $\Phi = K$ , т.е. максимальное число фаз, находящихся в равновесии, равно числу компонентов. В геологии эта зависимость впервые была

использована В.М. Гольдшмидтом и известна как минералогическое правило Гольдшмидта.

### Однокомпонентные системы

Для однокомпонентных систем обычно используют диаграммы состояния на плоскости в координатах  $p$  и  $T$ . Правило фаз для них имеет вид:  $C = K + 2 - \Phi = 3 - \Phi$ .

Если в определенной области температур и давлений существует только одна твердая фаза, то диаграмма состояния однокомпонентной системы имеет вид, соответствующий рис. 1а (для большинства веществ) и 1б (для воды и висмута). Каждое поле диаграммы отвечает существованию одной фазы ( $C = 3 - 1 = 2$ ). Каждая линия, проведенная в соответствии с уравнением Клапейрона-Клаузиуса  $\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda_{ф.п.}}{T_{ф.п.}(V_2 - V_1)}$ , отвечает равновесию двух фаз ( $C = 3 - 2 = 1$ ). Линии пересекаются в точке, называемой тройной точкой, которая отвечает сосуществованию трех фаз ( $C = 3 - 3 = 0$ ).

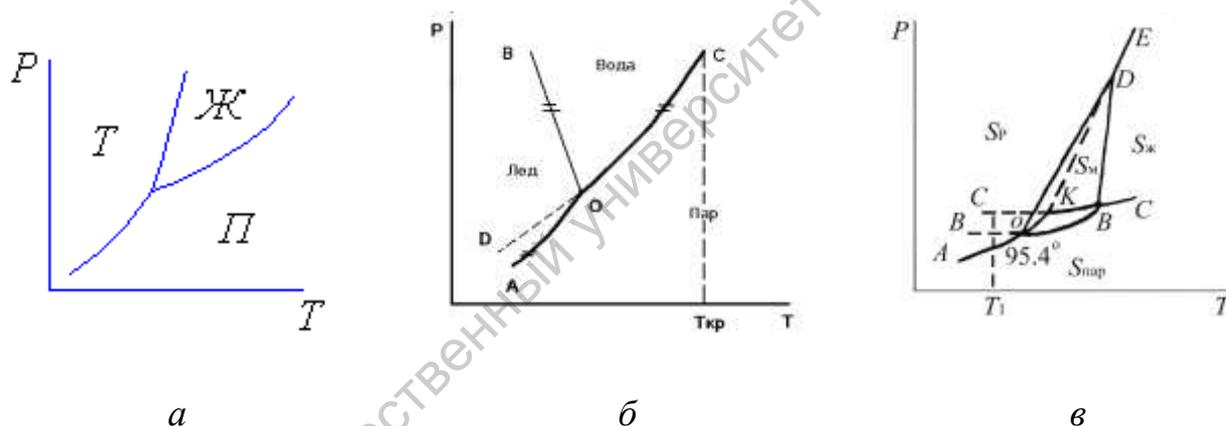


Рис.4.1. Примеры диаграмм состояния однокомпонентных систем:

а – общий вид диаграмм состояния однокомпонентных систем; б – диаграмма состояния воды; в – диаграмма состояния серы (включает образование двух модификаций серы в твердом состоянии).

Если в однокомпонентной системе возможно образование нескольких твердых фаз, то на диаграмме состояния имеется несколько тройных точек, как, например, на диаграмме состояния серы (рис.4.1в).

Для двухкомпонентных конденсированных систем при  $p = \text{const}$  правило фаз Гиббса записывается в форме  $C = K + 1 - \Phi = 3 - \Phi$ .

Двухкомпонентные системы обычно представляют диаграммами на плоскости в координатах  $T, x_i$  или  $T, c_i$  (масс, %) (рис. 4.2 и 4.3).

## *Двухкомпонентные системы*

Для получения диаграмм состояния многокомпонентных систем используют физико-химический анализ, основы которого заложены Д.И. Менделеевым, Ле-Шателье, Г. Тамманом и всесторонне развиты Н.С. Курнаковым (1912-1914гг.). В его основе лежит изучение зависимости физических свойств (плотности, вязкости, электропроводности и др.) от состава. Для двухкомпонентных систем свойства откладываются на оси ординат, а на оси абсцисс - состав, выраженный в мольных или массовых процентах, поэтому диаграмма по оси абсцисс ограничивается с двух сторон. По геометрическим особенностям диаграмм можно судить не только о химической природе образующихся веществ, но и о числе, границах устойчивости, условиях совместного существования фаз в системе.

Н.С. Курнаков сформулировал два главных принципа, устанавливающих связь геометрических образов диаграммы с фазовым составом.

*Принцип непрерывности* устанавливает, что при непрерывном изменении давления, температуры, концентрации свойства отдельной системы изменяются непрерывно до тех пор, пока не изменится число или характер ее фаз. В последнем случае свойство изменяется скачком.

*Принцип соответствия* устанавливает, что каждой совокупности фаз, находящихся в равновесии, на диаграмме состояния отвечает определенный геометрический образ.

Одним из методов физико-химического анализа является метод термического анализа, в основе которого лежит определение температур фазовых превращений. Существует два варианта этого метода: визуальный метод и метод кривых охлаждения (нагрева). В первом случае визуально определяют температуры фазовых превращений. Второй метод состоит в том, что систему определенного состава сначала нагревают выше температуры плавления, а затем при самопроизвольном охлаждении фиксируют изменение температуры. Сущность метода заключается в том, что режим охлаждения системы зависит от фазовых превращений, происходящих в ней. Появление твердой фазы сопровождается выделением тепла, может либо предотвратить охлаждение, либо уменьшить его скорость. На кривой охлаждения в первом случае будет наблюдаться площадка, во втором - перегиб. По кривым охлаждения строят диаграммы зависимости температуры плавления от состава двухкомпонентных систем при  $p = \text{const}$ . Для них правило фаз, как было показано выше, имеет вид:  $C=K+1- \Phi = 3 - \Phi$ .

### *Диаграмма плавкости с простой эвтектикой*

Особенность этой диаграммы состоит в том, что образующие ее компоненты в жидком состоянии полностью растворимы, а в твердом – совершенно нерастворимы и химически не взаимодействуют, т.е. образуют кристаллы чистых компонентов. Кривые охлаждения и диаграмма плавкости этого типа приведены на рис. 4.2.

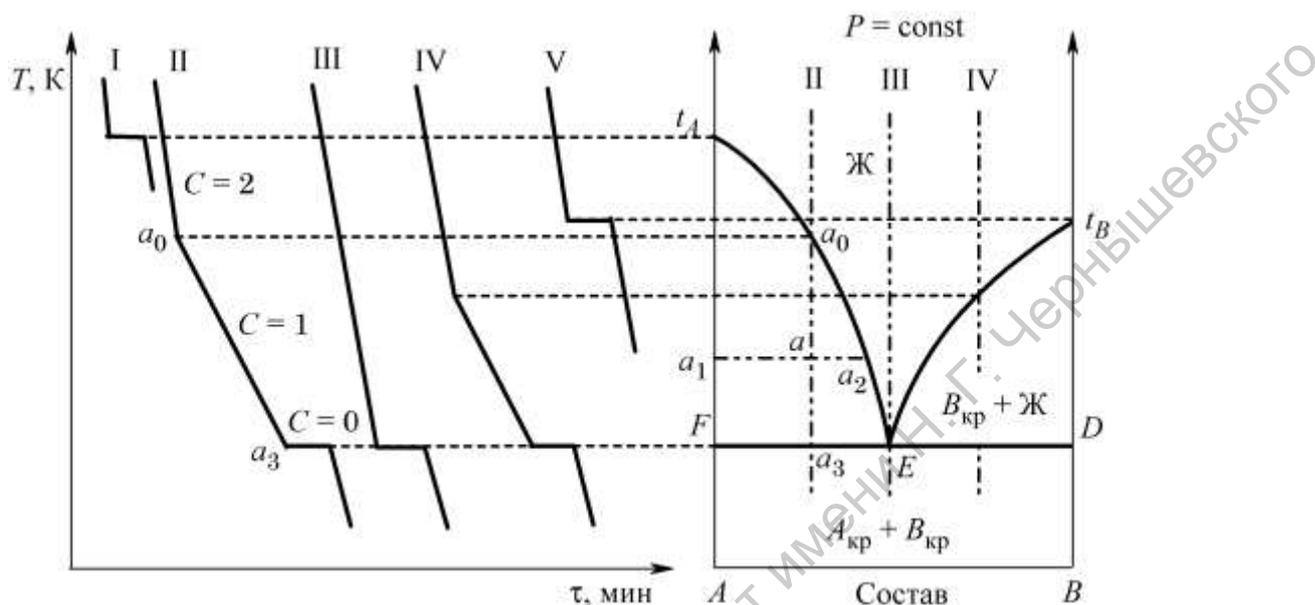


Рис. 4.2. Кривые охлаждения и диаграмма плавкости двухкомпонентной системы с простой эвтектикой.

Точками  $t_A$  и  $t_B$  обозначены температуры плавления чистых веществ. Линия  $t_A E t_B$  – линия ликвидуса. Так называются линии, выше которых лежат только жидкие фазы. В данном случае жидкая фаза одна, т.к. компоненты полностью растворимы в жидком состоянии. Линия  $F E D$  – линия солидуса – ниже нее существуют только твердые фазы. Между линиями ликвидуса и солидуса существуют жидкая и твердая фазы, находящиеся в равновесии. Для того чтобы определить природу и состав равновесных фаз, через фигуративную (отображающую) точку, лежащую в соответствующей области диаграммы, проводят ноду – линию, соединяющую равновесные фазы. Например, через фигуративную точку  $a$  проведем ноду  $a_1 a_2$ . Эта нода дважды пересекает область  $F t_A E$  в точках  $a_1$  и  $a_2$ , поэтому в равновесии находятся две фазы: точка  $a_1$  соответствует кристаллам  $A$ , а точка  $a_2$  – расплаву, состав которого можно определить по проекции точки  $a_2$  на ось абсцисс. По мере понижения температуры точка  $a_2$  перемещается по кривой  $t_A E$ , показывающей, что с уменьшением температуры растворимость  $A$  в расплаве уменьшается. Это приводит к увеличению массы кристаллов  $A$ . Соотношение масс равновесных фаз при какой-либо температуре можно определить по правилу рычага, согласно которому, например, для точки  $a$ :

$$\frac{\text{масса жидкой фазы}}{\text{масса твердой фазы}} = \frac{aa_1}{aa_2},$$

т.е. массы равновесных фаз относятся как отрезки, на которые фигуративная точка  $a$  делит ноду  $a_1a_2$ . Таким образом, из одного килограмма расплава сечения II при температуре  $T_1$  массы равновесных фаз определяются по формуле:

$$\frac{m_{\text{ж}}}{1000 - m_{\text{ж}}} = \frac{aa_1}{aa_2} = \frac{10}{5} = \frac{2}{1},$$

$$m_{\text{ж}} = 2(1000 - m_{\text{ж}}),$$

$$m_{\text{ж}} = 666 \text{ г}.$$

В области  $Dt_BE$  расплав находится в равновесии с кристаллами вещества  $B$ . Линия  $t_BE$  – кривая его растворимости в расплаве.

Точка  $E$ , лежащая на пересечении  $t_AE$  и  $t_BE$ , показывает температуру и состав расплава, который одновременно находится в равновесии с кристаллами  $A$  и  $B$ . Точка  $E$  называется эвтектической точкой, расплав в точке  $E$  – эвтектическим расплавом, а смесь кристаллов  $A$  и  $B$ , образующихся при кристаллизации эвтектического расплава – твердой эвтектикой.

Рассмотрим процесс охлаждения расплава, содержащего чистый компонент  $A$  (рис.4.2, сечение I). Выше  $t_A$  вещество  $A$  находится в жидком состоянии,  $C=1+1-1=1$ , в системе может меняться только один параметр, расплав может охлаждаться до  $t_A$ . В точке  $t_A$  начинается кристаллизация  $A$ , система двухфазна и инвариантна ( $C=1+1-2=0$ ). До тех пор пока не закончится процесс кристаллизации, температура в системе будет постоянной, так как выделяющееся при кристаллизации тепло компенсирует охлаждение. Ниже  $t_A$  система состоит только из кристаллов  $A$ , т.е. она однофазна и моновариантна ( $C=1+1-1$ ). Таким образом, кривая охлаждения для вещества  $A$  имеет вид кривой I, а для  $B$  – кривой V.

При охлаждении расплава II двухкомпонентной системы до точки  $a_0$  система однофазна и бивариантна ( $C=3-1=2$ ), одновременно в ней могут меняться и температура и состав. Ниже точки  $a_0$  из расплава выделяются кристаллы  $A$ ,  $C=3-2=1$ , выделяющееся тепло только частично компенсирует охлаждение системы, поэтому на кривой охлаждения II в точке  $a_0$  наблюдается излом, после которого скорость охлаждения системы уменьшается. При температуре  $FED$  из расплава будет кристаллизоваться компонент  $B$ . Система здесь трехфазна и инвариантна, так как  $C=3-3=0$ . Температура в системе будет постоянной до тех пор, пока полностью

не закристаллизуется твердая эвтектика. Следует обратить внимание на тот факт, что в разных точках участка  $a_3a'_3$  кривой охлаждения II в равновесии находятся разные по количеству и природе фазы: в точке  $a_3$  в равновесии находятся расплав и кристаллы  $A$ ; на участке  $a_3a'_3$  в равновесии три фазы  $A_{кр}$ ,  $B_{кр}$  и расплав; в точке  $a'_3$  – две твердые фазы  $A_{кр}$  и  $B_{кр}$ . Ниже этой точки двухфазная система охлаждается,  $C=3-2=1$ . Тот же характер будет иметь кривая охлаждения расплава IV и расплавов любого другого состава, кроме III.

При охлаждении расплава III вплоть до точки  $E$  система будет однофазной и бивариантной. В точке  $E$  из расплава одновременно будут выпадать кристаллы  $A$  и  $B$ . До полного затвердевания эвтектики система будет трехфазной и инвариантной ( $C=3-3=0$ ), далее кристаллы  $A$  и  $B$  будут охлаждаться, так как  $C=3-2=1$  (кривая охлаждения III).

Построение диаграмм состояния по экспериментально найденным кривым охлаждения производят следующим образом. На график наносят оси температура–состав. Для расплавов исследованных составов проводят перпендикуляры (в нашем случае II, III и IV) и отмечают на них температуры, при которых на кривых охлаждения наблюдался перегиб или площадка. Кроме чистых компонентов, все кривые охлаждения должны иметь площадку при одной температуре – температуре затвердевания эвтектики. Через нее проводят линию  $FED$ . Положение точек перегиба должно зависеть от состава расплава. Температуры, отвечающие точкам перегиба, соединяют с температурами  $t_A$  и  $E$  (ветвь  $t_AE$ ) или с  $t_B$  и  $E$  (ветвь  $t_BE$ ) и получают линию ликвидуса.

Диаграммы с одной эвтектикой имеют сплавы некоторых металлов (цинк – олово, свинец – кадмий и др.), смеси некоторых минералов (диопсид – альбит, диопсид – анорит и др.).

Если  $A$  и  $B$  соответственно  $H_2O$  и соль, то твердая эвтектика называется *криогидратом*. Криогидраты отличаются от кристаллогидратов тем, что они представляют механическую смесь льда и соли, а не химическое соединение (типа  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ). Пока существуют в равновесии жидкая фаза с криогидратом (смесь льда и соли) температура будет постоянной. Это свойство используется на практике для поддержания постоянной температуры при приготовлении охлаждающих смесей.

### ***Диаграммы плавкости веществ, образующих химическое соединение***

*Химическое соединение устойчиво при плавлении (плавится конгруэнтно)*

Если компоненты  $A$  и  $B$  образуют химическое соединение  $A_xB_y$ , плавящееся конгруэнтно (рис. 4.3), то на кривой ликвидуса наблюдается максимум, отвечающий температуре плавления химического соединения ( $t_{A_xB_y}$ ). Эта точка диаграммы

называется *дистектикой*. По вертикали  $t_{A_xB_y}$  -  $A_xB_y$  двухкомпонентная система вырождается в однокомпонентную, т.е. химическое соединение ведет себя как индивидуальное вещество. Эта вертикаль делит диаграмму на две части, каждая из которых представляет диаграмму с простой эвтектикой. Кривая охлаждения химического соединения, приведенная на диаграмме, имеет тот же вид, что и для чистого компонента.

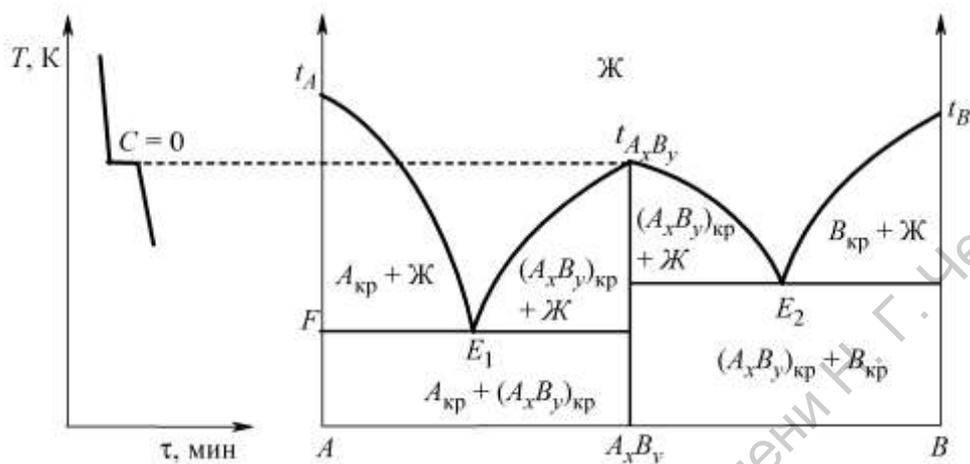


Рис. 4.3. Диаграмма состояния системы с химическим соединением, плавящимся конгруэнтно.

На диаграмме состояния (рис.4.3) обозначены фазы, находящиеся в равновесии. Из нее видно, что кристаллизации  $A_xB_y$  из расплава отвечают участки  $E_1t_{A_xB_y}$  и  $t_{A_xB_y}E_2$ , образующие согласно принципу соответствия одну непрерывную кривую  $E_1t_{A_xB_y}E_2$ . Но такая картина наблюдается только в том случае, когда  $A_xB_y$  хорошо диссоциирует в расплаве:  $A_xB_y - xA + yB$ . Если же  $A_xB_y$  не диссоциирует, то образуется максимум не пологий, а острый.

Если в системе образуется несколько устойчивых химических соединений, то на диаграмме состояния может быть несколько максимумов и несколько вертикальных линий. Химические соединения металлов находят широкое применение в производстве тугоплавких сплавов.

*Химическое соединение плавится с разложением (инконгруэнтно)*

Инконгруэнтно плавящееся химическое соединение  $A_xB_y$  устойчиво только ниже температуры  $t_{CD}$  (рис. 4.4). Эта температура называется *перитектической*. При повышении температуры  $A_xB_y$  распадается на две фазы: расплав состава  $C$  и кристаллы  $B$ . Если бы оно не разлагалось при плавлении, то на диаграмме наблюдался бы максимум в точке  $F$  с составом  $A_xB_y$ .

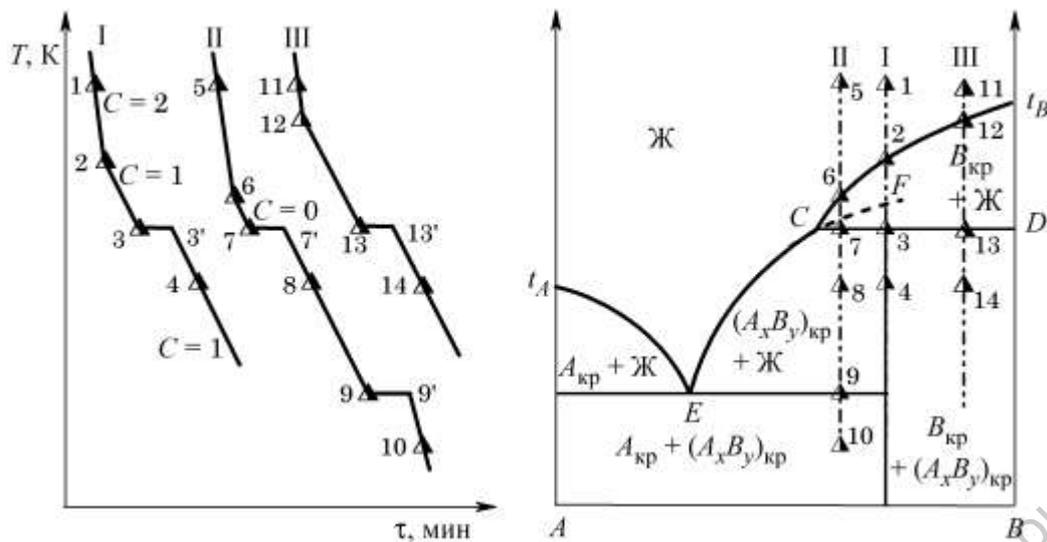


Рис. 4.4 Диаграмма состояния двухкомпонентной системы с образованием химического соединения, плавящегося инконгруэнтно.

Рассмотрим процесс охлаждения расплавов различного состава, из которых кристаллизуется химическое соединение  $A_xB_y$ .

Выберем три сечения диаграммы. Для сечения I расплав имеет состав, совпадающий с химическим соединением. В точке 1  $\Phi=1$ ,  $c=3-1=2$  до точки 2, ниже которой из расплава кристаллизуется  $B$ , система двухфазна,  $C=3-2=1$ . В точке 3 из расплава  $C$  и кристаллов  $B$  образуется химическое соединение  $A_xB_y$ . Таким образом, в перитектической точке, также как и в эвтектической, система трехфазна и инвариантна:  $c=3-3=0$ . Это означает, что в точке 3 остаются постоянными составы расплава, химического соединения и температура  $t_C$ . Чтобы состав расплава не изменился, одновременно с кристаллизацией  $A_xB_y$  кристаллы  $B$  должны растворяться в расплаве. Химическое соединение кристаллизуется до тех пор, пока не израсходуются обе фазы: расплав и кристаллы  $B$ . В точке 3' кривой охлаждения и ниже ее система становится однофазной и вырождается в однокомпонентную систему,  $C=1+1-1=1$ .

При охлаждении расплава, отвечающего точке 5 (сечение II) в точке 6, находящейся на линии ликвидуса, начнется кристаллизация  $B$ ,  $\Phi=2$ ,  $C=2+1-2=1$ . В точке 7 из расплава  $C$  и кристаллов  $B$  начнется кристаллизация химического соединения  $A_xB_y$  ( $\Phi=3$ ,  $C=0$ ). Она будет продолжаться до тех пор, пока не израсходуются кристаллы  $B$ , расплав  $C$  в этом случае останется в избытке. В точке 7' система становится двухфазной,  $C=1$ , ее температура понижается, из расплава выпадают кристаллы  $A_xB_y$ , при этом состав расплава меняется по кривой  $CE$ . В дальнейшем поведение системы соответствует диаграмме с простой эвтектикой: в точке 9 в равновесии находятся три фазы ( $A_{кр}$ ,  $(A_xB_y)_{кр}$  и расплав  $E$ ),  $C=0$ , ниже этой температуры система будет представлять твердую эвтектическую смесь ( $A_{кр}$ ,  $(A_xB_y)_{кр}$ ),  $C=1$ .

Для сечения III кристаллизация химического соединения при температуре

$CD$  (т.13) закончится тогда, когда израсходуется весь расплав, кристаллы  $B$  останутся в избытке. В точке 13 и ниже ее система двухфазна:  $((A_xB_y)_{кр}$  и  $B_{кр}$ ).

**Диаграмма состояния двухкомпонентной системы  
с ограниченной растворимостью компонентов в жидком состоянии.  
Явление ликвации**

В случае ограниченной взаимной растворимости двух компонентов в жидком состоянии в системе возникает явление ликвации, заключающееся в образовании двух несмешивающихся жидкостей в определенном интервале температур и составов. Каждая жидкость представляет собой насыщенный раствор одного компонента в другом. Очень широко явление ликвации распространено в системах, образованных кремнеземом ( $SiO_2$ ) и оксидами металлов. На рис. 4.5 область существования таких жидкостей ограничена точками  $CDM$ .

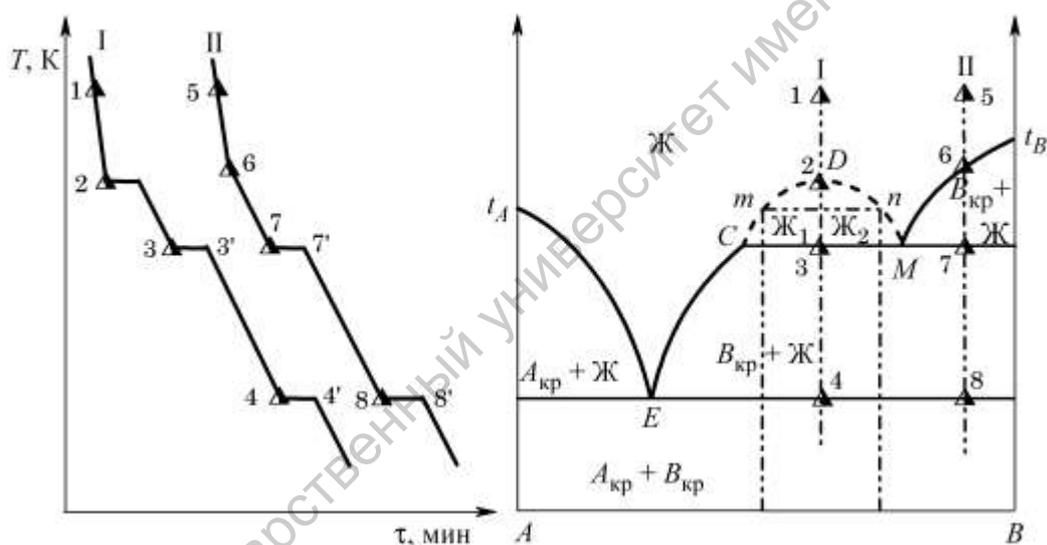


Рис. 4.5. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы с областью ликвации.

Выше линии ликвидуса  $t_A E C M t_B$  в области  $CBM$  происходит расслаивание жидкости на два слоя. Точка  $D$  является верхней критической температурой растворимости. С понижением температуры растворимость компонентов уменьшается по кривым  $CD$  и  $DM$ . При температуре  $t_1$ , например, состав равновесных жидкостей определяется проекцией точек  $m$  и  $n$  на ось составов.

По достижении температуры, отвечающей линии  $CMK$ , жидкости претерпевают монотектическое превращение. Для сечения I оно состоит в том, что сначала при этой температуре образуются кристаллы  $B$ . В дальнейшем после выделения некоторого количества кристаллов  $B$  при постоянной температуре

жидкая фаза состава  $M$  исчезает. Система становится двухфазной и моновариантной, после чего кристаллы  $B$  образуются из жидкости 1. Дальнейшее охлаждение характерно для системы с простой эвтектикой.

При охлаждении расплава II из него сначала кристаллизуется компонент  $B$ , а расплав по линии ликвидуса  $NM$  обогащается компонентом  $A$ . При температуре  $СМК$  также наблюдается монотектическое превращение: жидкость распадается на два слоя. Равновесие становится трехфазным и инвариантным. Затем при постоянной температуре исчезает жидкая фаза 2, отвечающая точке  $M$ , система становится двухфазной и моновариантной. Дальнейшее охлаждение происходит так же, как и для сечения I.

### ***Диаграммы плавкости веществ, образующих твердые растворы с неограниченной и ограниченной растворимостью***

*Твердыми растворами называются гомогенные системы переменного состава, состоящие из двух и более компонентов. Различаются твердые растворы двух типов: внедрения и замещения. В твердых растворах внедрения частицы (атомы, молекулы или ионы) одного компонента размещаются между узлами кристаллической решетки второго компонента. Компоненты, образующие твердые растворы внедрения, ограниченно растворимы друг в друге.*

В твердых растворах замещения частицы одного компонента замещают в узлах кристаллической решетки частицы другого компонента. При этом образуются смешанные кристаллы переменного состава. Это явление называется *изоморфизмом*. Основными условиями изоморфизма являются:

1) достаточно малое различие объемов частиц (атомов, молекул, ионов), замещающих друг друга в кристалле; 2) замещающие друг друга частицы должны образовывать близкие по характеру химические связи.

*Компоненты  $A$  и  $B$  неограниченно растворимы друг в друге в жидком и твердом состояниях*

На рис.4.6 приведена диаграмма состояния двухкомпонентной системы с неограниченной растворимостью компонентов.

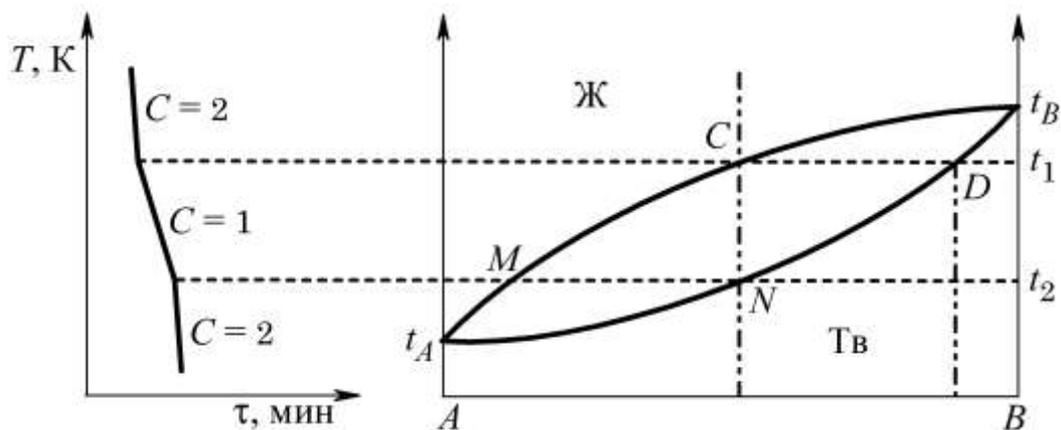


Рис. 4.6. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы с неограниченной растворимостью компонентов (твердые растворы замещения).

Выше линии ликвидуса ( $t_A M C t_B$ ) находится область жидких растворов. Ниже линии солидуса ( $t_A N D t_B$ ) расположена область твердых растворов. Между ними - область равновесного существования жидких и твердых растворов.

При охлаждении расплава I при температуре  $t_1$  образуются первые кристаллы твердого раствора состава  $D$ . Система становится двухфазной. Каждой температуре в интервале  $t_1 - t_2$  соответствуют определенные составы жидкого (участок  $MC$ ) и твердого (участок  $ND$ ) растворов. Полное затвердевание расплава произойдет при температуре  $t_2$ . При этом состав твердого раствора соответствует составу исходного расплава  $C$ .

На диаграммах состояния систем, образующих твердые растворы замещения, могут наблюдаться экстремальные точки: максимум и минимум. Подобные диаграммы представлены на рис. 4.7.

В точках экстремума состав жидкой и твердой фазы одинаков, и система вырождается в однокомпонентную, хотя и не является химическим соединением.

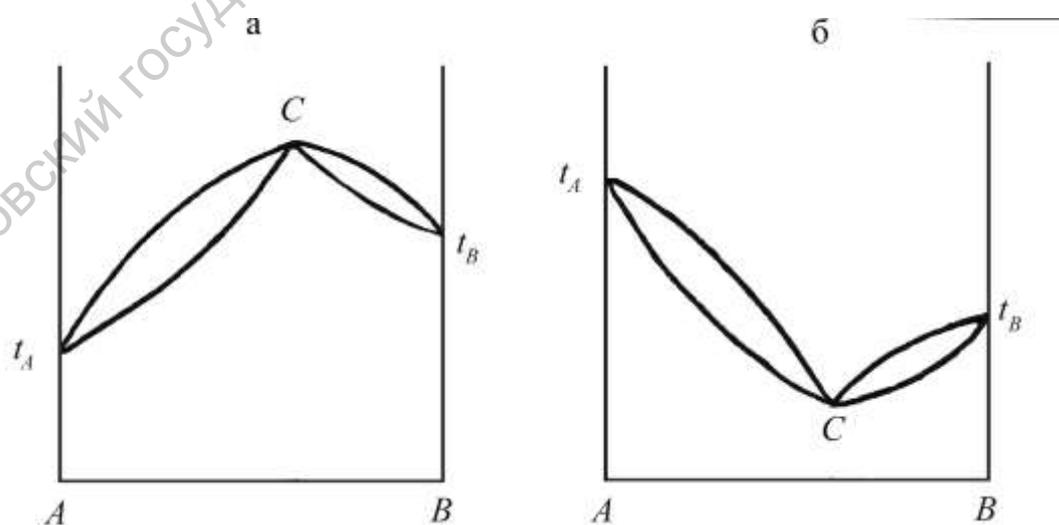


Рис. 4.7. Диаграммы состояния с неограниченной растворимостью в твердом состоянии, имеющие максимум (а) и минимум (б).

*Компоненты A и B ограниченно растворимы друг в друге в твердом состоянии*

Возможны два типа диаграмм состояния с ограниченной растворимостью. Диаграммы I типа – это диаграммы состояния систем с двумя твердыми растворами, устойчивыми при всех температурах (рис. 4.8).

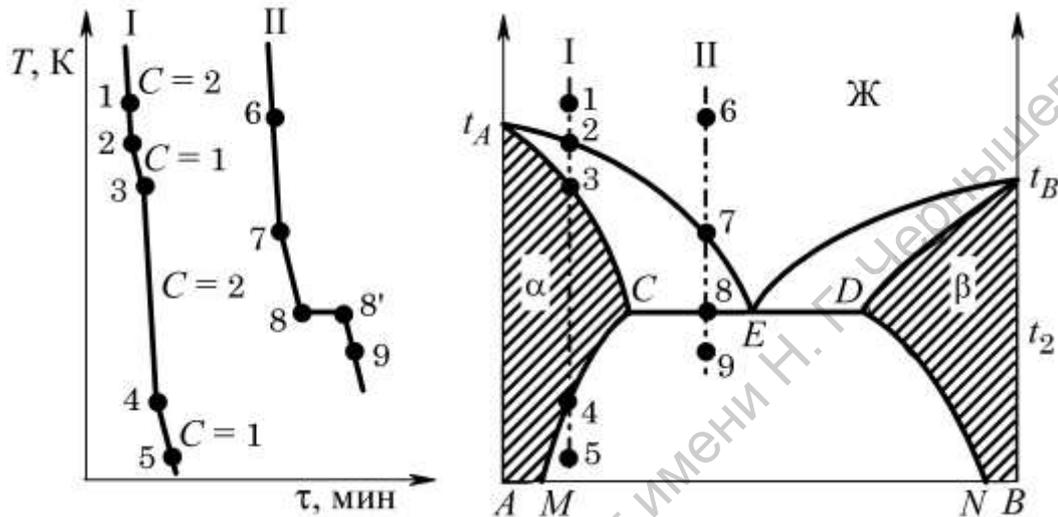


Рис. 4.8. Диаграмма состояния системы с ограниченной растворимостью в твердом состоянии (I тип).

Кривая  $t_A E t_B$  – кривая ликвидуса. Кривая  $t_A C E D t_B$  – кривая солидуса. Область  $A t_A C M$  соответствует твердому раствору  $\alpha$  (раствор компонента  $B$  в  $A$ ), область  $N D t_B B$  – твердому раствору  $\beta$  (раствор компонента  $B$  в  $A$ ).

При охлаждении расплава состава I между точками 2 и 3 в равновесии находятся две фазы: твердый раствор  $\alpha$  и жидкий расплав,  $C=2+1-2=1$ . В интервале температур между точками 3 и 4 система однофазна и бивариантна, ( $C=2+1-1=2$ ). Она представляет собой твердый раствор  $\alpha$ , состав которого по мере кристаллизации меняется по кривой  $t_A C$ . Ниже точки 4 твердый раствор  $\alpha$  расслаивается на два твердых раствора  $\alpha$  и  $\beta$  ( $\Phi=2$ ,  $C=1$ ). Кривые  $CM$  и  $DN$  называются *кривыми разрыва сплошности* твердой фазы.

При охлаждении расплава II при температуре, отвечающей точке 7, в равновесии с расплавом  $E$  существуют два твердых раствора  $\alpha$  и  $\beta$ .  $\Phi=3$ ,  $C=0$ . В точке 7' на кривой охлаждения процесс кристаллизации твердых растворов закончится,  $\Phi=2$ ,  $C=1$ .

Диаграммы состояния II типа – это диаграммы, на которых один из двух твердых растворов устойчив только ниже определенной (перитектической) температуры (рис. 4.9).

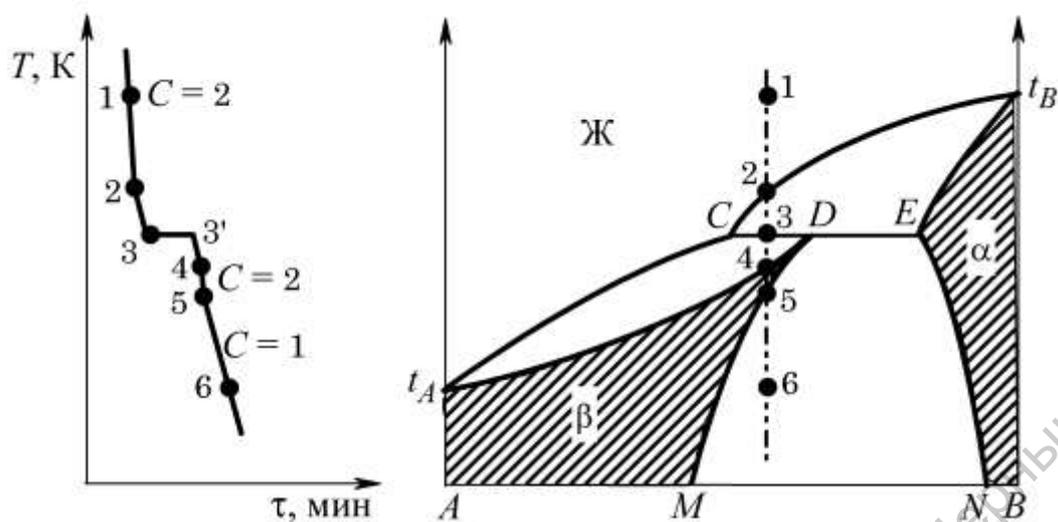


Рис. 4.9. Диаграмма состояния системы с ограниченной растворимостью в твердом состоянии (II тип).

Температура, отвечающая линии  $CDE$ , является перитектической. Ниже ее твердый раствор  $\alpha$  распадается на два твердых раствора  $\alpha$  и  $\beta$ . Выше этой температуры твердый раствор  $\beta$  неустойчив.

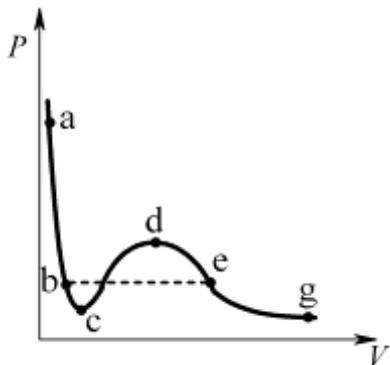
При охлаждении расплава состава I ниже точки 2 из расплава начнет кристаллизоваться твердый раствор  $\alpha$  ( $\Phi=2$ ,  $C=1$ ). В точке 3 расплав будет находиться в равновесии с двумя твердыми растворами,  $\Phi=3$ ,  $C=0$ . В точке 3' кривой охлаждения процесс закончится исчезновением кристаллов  $\beta$ . Между точками 3 и 4 в равновесии с расплавом будут находиться только кристаллы твердого раствора  $\beta$ ,  $\Phi=2$ ,  $C=1$ . В точке 4 весь расплав закристаллизуется ( $\Phi=1$ ,  $C=2$ ). Далее между точками 4 и 5 твердый раствор  $\beta$  будет охлаждаться. Ниже точки 5 произойдет разрыв сплошности твердой фазы  $\beta$ , в равновесии будут находиться два твердых раствора  $\alpha$  и  $\beta$ .

# Электронные тестовые задания

## 1 Подгруппа

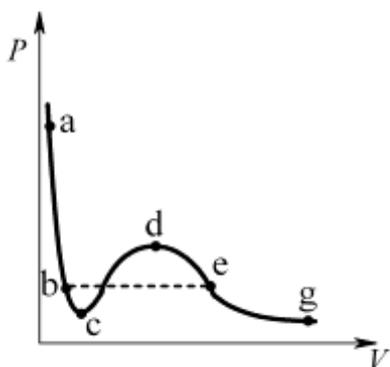
1. Невозможному состоянию на теоретической кривой Ван-дер-Ваальса отвечает участок:

- 1) ab, 2) bc, 3) cd, 4) de, 5) eg.



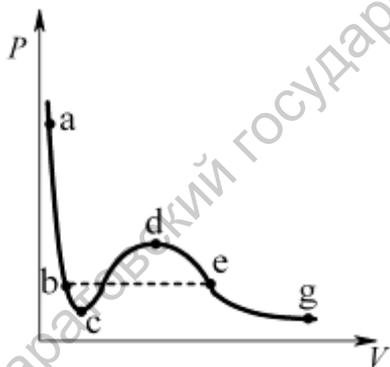
2. Состоянию переохлажденного пара отвечает участок:

- 1) ab, 2) bc, 3) cd, 4) de, 5) eg.



3. Состоянию перегретой жидкости отвечает участок:

- 1) ab, 2) bc, 3) cd, 4) de, 5) eg.



## 2 Подгруппа (I закон термодинамики)

1. Работа расширения  $n$  молей идеального газа в изобарных условиях равна:

1) 0; 2)  $p(V_2 - V_1)$ ; 3)  $nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$ ; 4)  $nc_V (T_2 - T_1)$

2. Работа расширения  $n$  молей идеального газа в изохорных условиях равна:

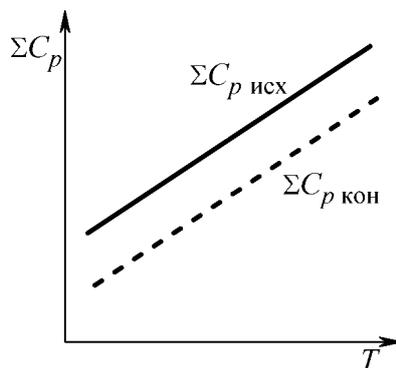
1) 0; 2)  $p(V_2 - V_1)$ ; 3)  $nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$ ; 4)  $nc_V (T_2 - T_1)$

3. Работа расширения  $n$  молей идеального газа в изотермических условиях равна:

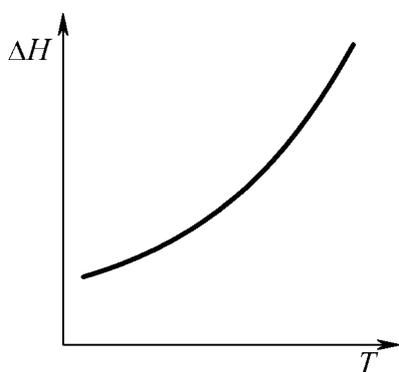
1) 0; 2)  $p(V_2 - V_1)$ ; 3)  $nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$ ; 4)  $nc_V (T_2 - T_1)$

### 3 Подгруппа (закон Кирхгофа)

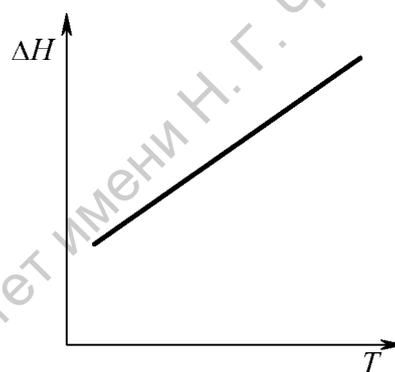
1. Зависимость теплоемкостей исходных (сплошные линии) и конечных (пунктирные линии) веществ от температуры имеет вид



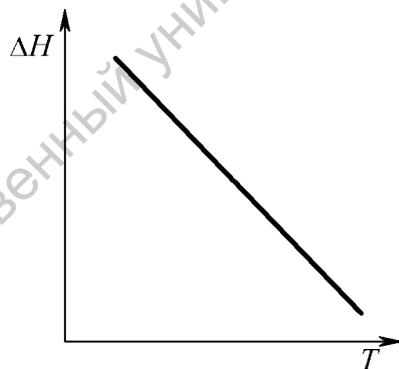
Ей соответствует зависимость теплового эффекта от температуры:



1

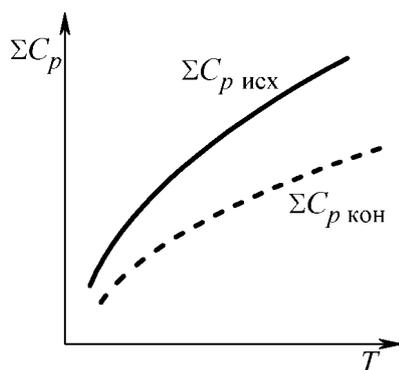


2

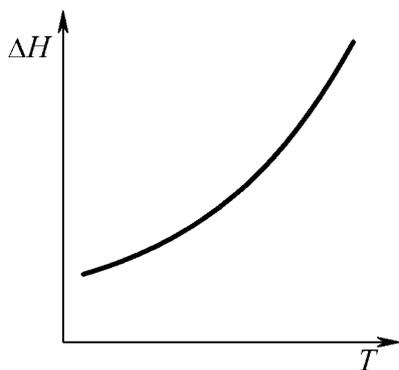


3

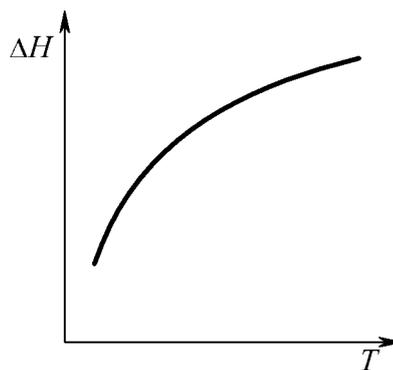
2. Зависимость теплоемкостей исходных (сплошные линии) и конечных (пунктирные линии) веществ от температуры имеет вид



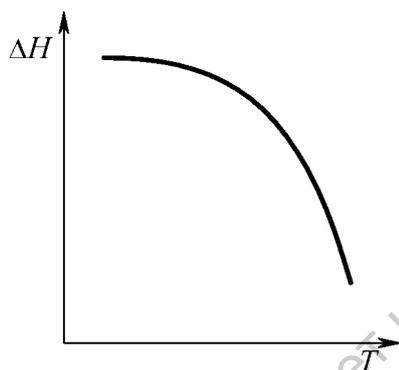
Ей соответствует зависимость теплового эффекта от температуры:



1

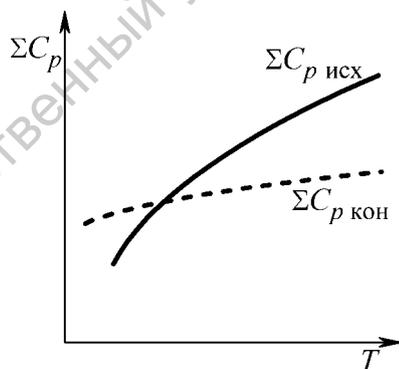


2

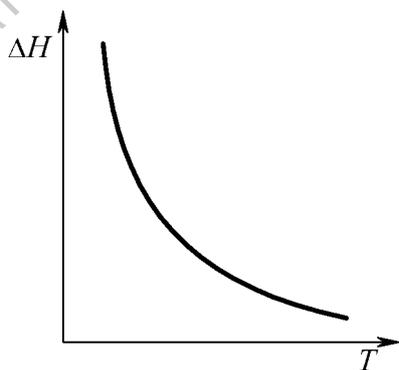


3

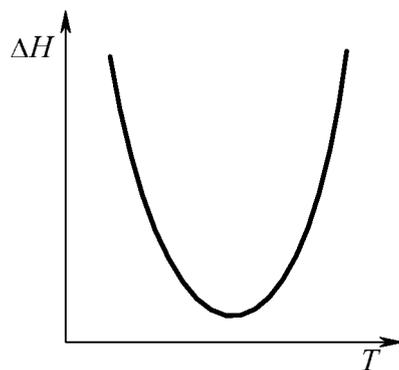
3. Зависимость теплоемкостей исходных (сплошные линии) и конечных (пунктирные линии) веществ от температуры имеет вид



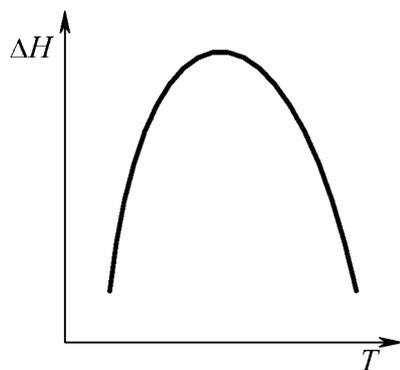
Ей соответствует зависимость теплового эффекта от температуры:



1

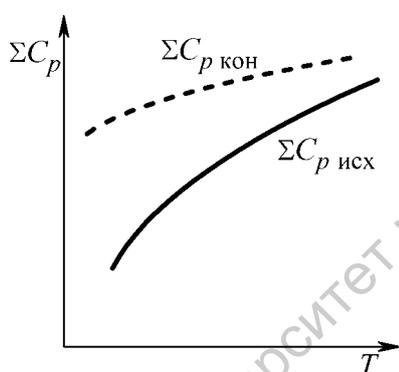


2

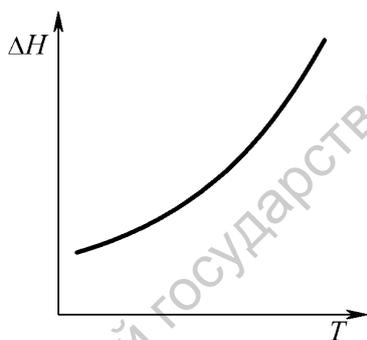


3

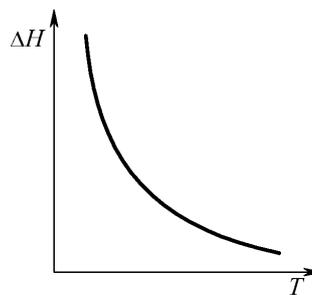
4. Зависимость теплоемкостей исходных (пунктирные линии) и конечных (сплошные линии) веществ от температуры имеет вид



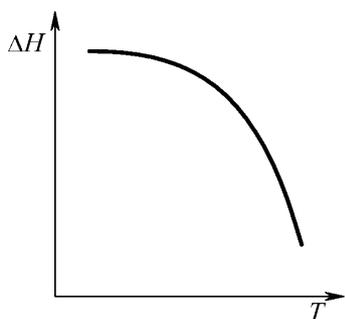
Ей соответствует зависимость теплового эффекта от температуры:



1

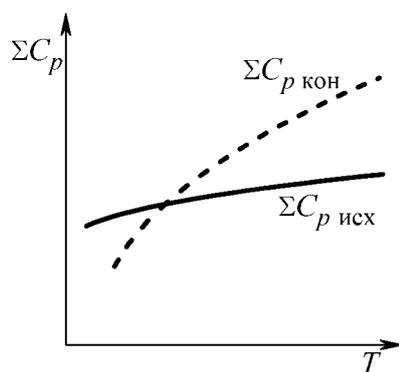


2

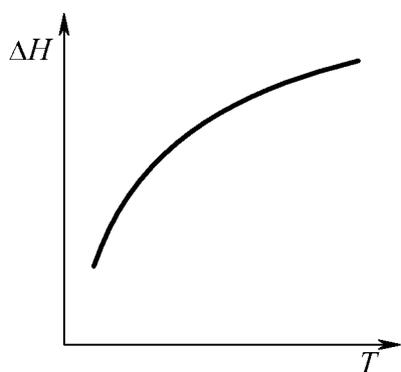


3

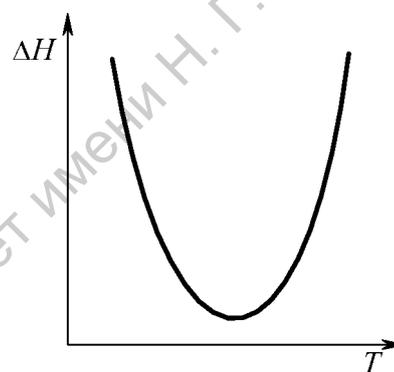
5. Зависимость теплоемкостей исходных (пунктирные линии) и конечных (сплошные линии) веществ от температуры имеет вид



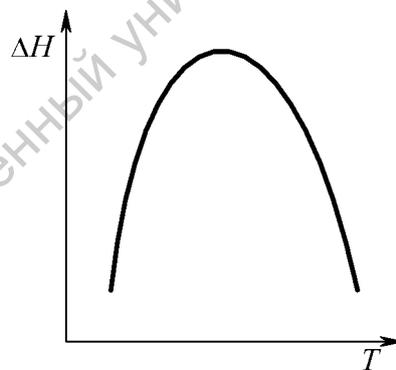
Ей соответствует зависимость теплового эффекта от температуры:



1



2



3

Саратовский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского

#### 4 Подгруппа (Химическое равновесие)

1. При 1000 К для реакции  $\text{SO}_2 + \text{NO}_2 = \text{SO}_3 + \text{NO}$   
 $K_p = 7.6$

При парциальных давлениях  $p_{\text{SO}_2} = 1 \text{ атм}; p_{\text{NO}_2} = 6 \text{ атм}; p_{\text{SO}_3} = 2 \text{ атм}; p_{\text{NO}} = 3 \text{ атм}$   
 равновесие смещено в сторону:

1) исходных веществ; 2) продуктов реакции; 3) не смещается.

2. Для реакции  $\text{Sb}_2\text{S}_{3\text{тв}} + 3\text{H}_2 = 2\text{Sb}_{\text{тв}} + 3\text{H}_2\text{S}$   $K_p = 0.4$  при 713 К.

При парциальных давлениях  $p_{\text{H}_2} = 2.5 \text{ атм}, p_{\text{H}_2\text{S}} = 5 \text{ атм}$

равновесие смещено в сторону:

1) исходных веществ; 2) продуктов реакции; 3) не смещается.

3. При 1100 К для реакции  $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + 3\text{H}_2$ ,  $K_p = 312 \text{ атм}^2$

При парциальных давлениях  $p_{\text{CH}_4} = 3 \text{ атм}, p_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \text{ атм}, p_{\text{CO}} = 9 \text{ атм}, p_{\text{H}_2} = 1 \text{ атм}$

равновесие смещено в сторону:

1) продуктов реакции, 2) исходных веществ, 3) не смещается.

4. При 530 К для реакции  $\text{PCl}_5 = \text{PCl}_3 + \text{Cl}_2$ ,  $K_p = 1 \text{ атм}$ .

При парциальных давлениях  $p_{\text{Cl}_2} = 2 \text{ атм}, p_{\text{PCl}_3} = 3 \text{ атм}, p_{\text{PCl}_5} = 6 \text{ атм}$

а) равновесие смещено в сторону продуктов реакции;

б) равновесие смещено в сторону исходных веществ;

в) состояние равновесия.

5. Для реакции  $\text{C}_2\text{H}_{4(\text{г})} + \text{H}_2 = \text{C}_2\text{H}_{6(\text{г})}$ ,  $K_p = 30 \text{ атм}^{-1}$ .

При давлениях  $p_{\text{C}_2\text{H}_4} = 3 \text{ атм}, p_{\text{H}_2} = 5 \text{ атм}, p_{\text{C}_2\text{H}_6} = 5 \text{ атм}$

реакция протекает в сторону

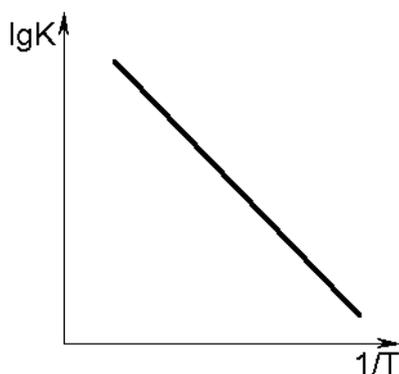
а) продуктов реакции; б) исходных веществ;

в) состояние равновесия.

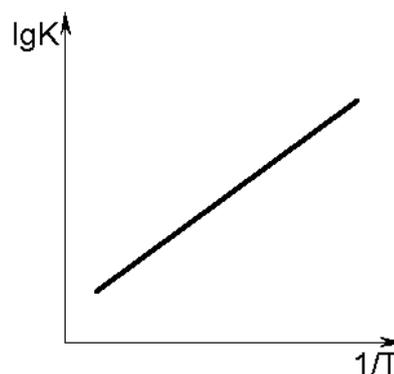
#### 5 подгруппа

1. Для реакции  $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$   $\Delta H = -213 \text{ ккал/моль}$

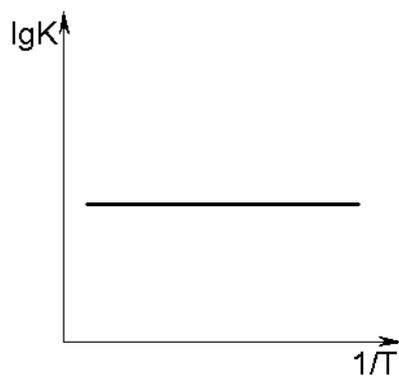
зависимость константы равновесия от температуры соответствует графику:



1

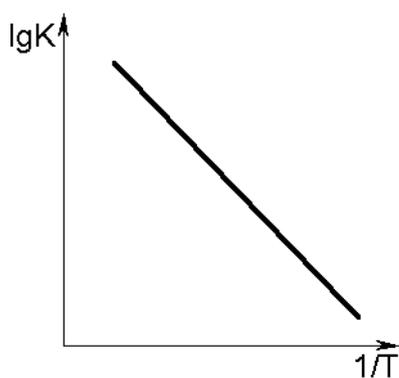


2

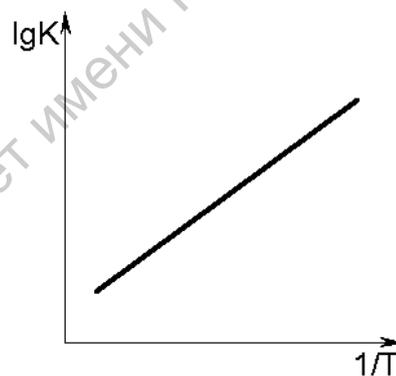


3

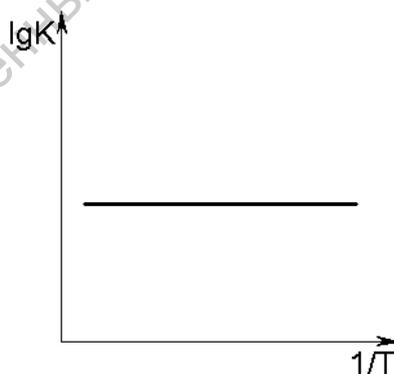
2. Зависимость константы равновесия от температуры может быть представлена графически следующим образом:



а



б

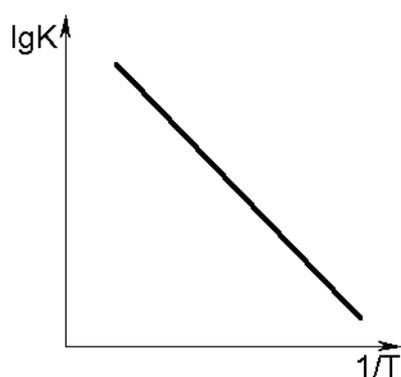


в

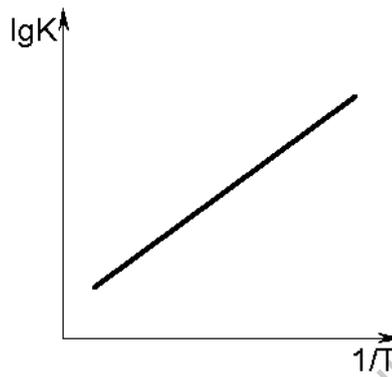
Графику «б» соответствуют реакции:

1.  $\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO} \quad \Delta H = 412 \text{ ккал/моль}$  ;
2.  $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4 \quad \Delta H = -21 \text{ ккал/моль}$  ;
3.  $\text{N}_2\text{O}_4 = 2\text{NO}_2 \quad \Delta H = 13 \text{ ккал/моль}$  ;
4.  $\text{C}_3\text{H}_8 + 5\text{O}_2 = 3\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O} \quad \Delta H = -530.5 \text{ ккал/моль}$
5.  $2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2 \quad \Delta H = -135.2 \text{ ккал/моль}$

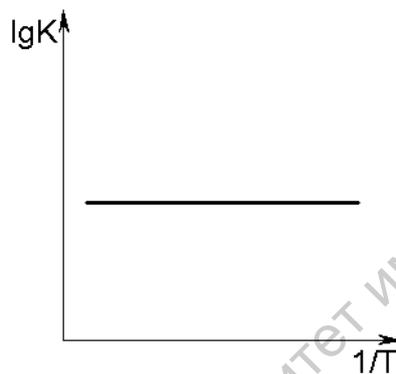
3. Зависимость константы равновесия от температуры может быть представлена графически следующим образом:



а



б



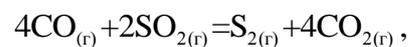
в

Графику «а» соответствуют реакции:

1.  $2\text{HI}_{(г)} = \text{H}_{2(г)} + \text{I}_{2(г)} - 12 \text{ ккал/моль}$
2.  $\text{C} + 2\text{N}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 2\text{N}_2 + 133 \text{ ккал/моль};$
3.  $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2 + 94.1 \text{ ккал/моль};$
4.  $\text{Fe} + \text{S} = \text{FeS} + 22.8 \text{ ккал/моль};$
5.  $\text{N}_2 + \text{O}_2 = 2\text{NO} - 43.2 \text{ ккал/моль}.$

6 Подгруппа.

1. К увеличению выхода продуктов реакции



если  $\Delta H = -410 \text{ ккал/моль}$

может привести увеличение

- а) температуры и давления;
- б) только температуры;
- в) только давления;
- г) ни температуры, ни давления.

2. К увеличению выхода продуктов реакции



может привести увеличение

- а) и температуры, и давления;
- б) только температуры;
- в) только давления;
- г) ни температуры, ни давления.

3. К увеличению выхода продуктов реакции

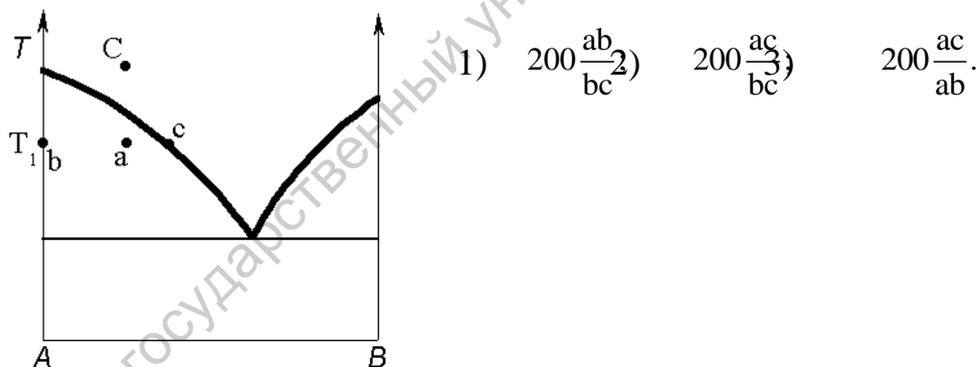


может привести увеличение

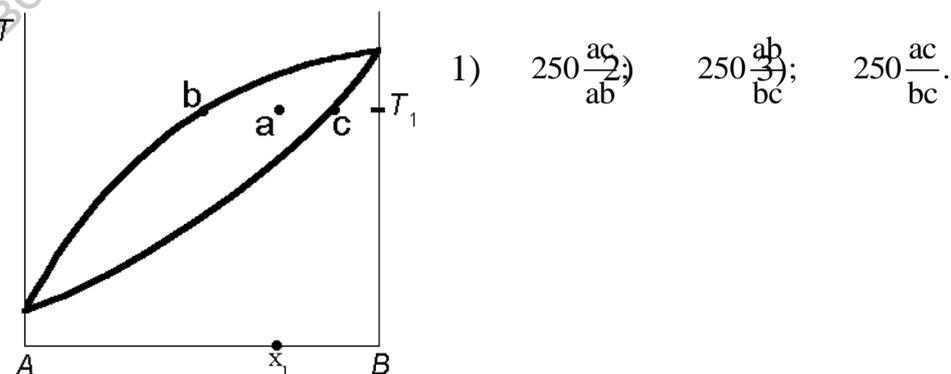
- а) и температуры, и давления;
- б) только температуры;
- в) только давления;
- г) ни температуры, ни давления.

### 7 Подгруппа (Правило рычага)

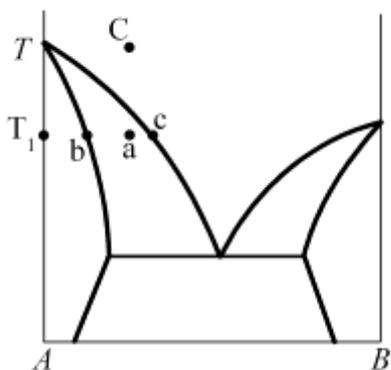
1. При охлаждении расплава С до  $T_1$  из 200 г расплава образуется кристаллов вещества А:



2. При нагревании 250 г раствора состава  $x_1$  до  $T_1$  в пар перейдет:

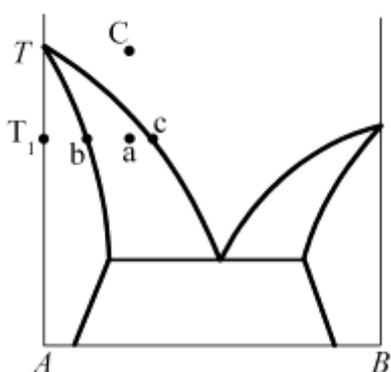


3. При охлаждении 100 г раствора состава С до температуры  $T_1$  образуется твердый раствор массой:



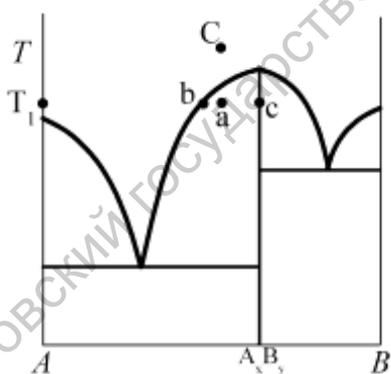
- 1)  $100 \frac{ac}{bc}$  2)  $100 \frac{ab}{bc}$  3)  $100 \frac{ac}{ab}$ .

4. При охлаждении 100 г раствора состава С до температуры  $T_1$  образуется твердый раствор состава:



- 1)  $100 \frac{ac}{bc}$  2)  $100 \frac{ab}{bc}$  3)  $100 \frac{ac}{ab}$ .

5. При охлаждении 200 г расплава состава С до температуры  $T_1$  образуются кристаллы химического соединения  $A_xB_y$  массой:

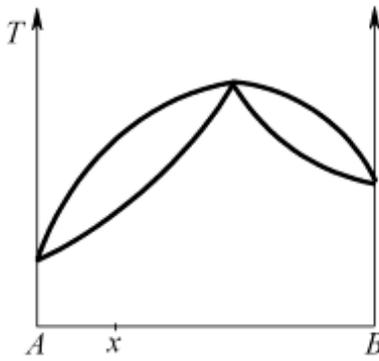


- 1)  $200 \frac{ac}{bc}$  2)  $200 \frac{ab}{bc}$  3)  $200 \frac{ab}{ac}$ .

## 8 Подгруппа (Растворы)

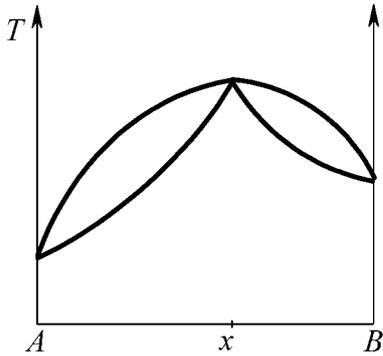
1. При перегонке смеси веществ А и В состава  $x$  можно получить в чистом виде:

- 1) компонент А; 2) компонент В;  
3) А и В; 4) ни тот ни другой.



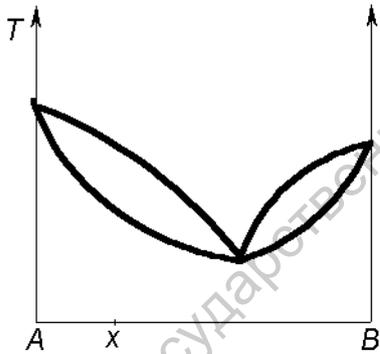
2. При перегонке смеси веществ А и В состава  $x$  можно получить в чистом виде:

- 1) компонент А;
- 2) компонент В;
- 3) А и В;
- 4) ни тот ни другой.



3. При перегонке смеси состава  $x$  в конденсат перейдет:

- а) чистый компонент А;
- б) чистый компонент В;
- в) азеотроп.



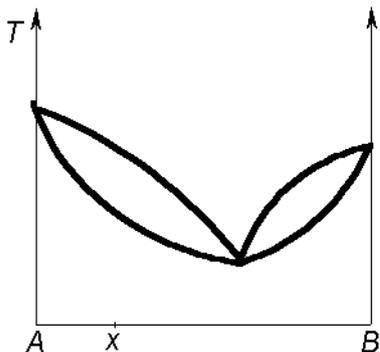
4. При перегонке смеси состава  $x_1$  компонент А:

- а) перейдет в конденсат;
- б) останется в колбе.



5 При перегонке смеси состава  $x_1$  в конденсат перейдет:

- а) чистый компонент А;
- б) чистый компонент В;
- в) азеотроп.



### 9 Подгруппа (растворы)

1. Имеются два раствора: 18 г глюкозы  $M_m=180$  в 1000 г воды и 4.6 г этилового спирта  $M_m=46$

- 1) Первый раствор замерзает при более высокой температуре;
- 2) Второй раствор замерзает при более высокой температуре;
- 3) Оба раствора замерзнут при одинаковой температуре.

2. Имеются два раствора: 0.1 моль  $KF$  в 1000 г воды и 0.1 моль сахара в 1000 г воды,  $E_{H_2O}=0.52$ .

При более высокой температуре кипит:

- 1) первый раствор;
- 2) второй раствор;
- 3) кипят при одной температуре.

3. Из двух водных растворов – 0.2 М  $KCl$  и 0.2 М  $K_2SO_4$  в 1000 г воды – большее осмотическое давление имеет:

- 1) первый раствор;
- 2) второй раствор;
- 3) имеют одинаковое осмотическое давление.

4. Имеются два водных раствора 0.1 моляльный  $NaCl$  и 0.1 моляльный  $KCl$  При более низкой температуре замерзнет:

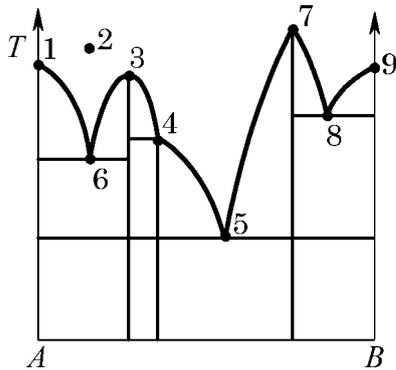
- 1) первый раствор;
- 2) второй раствор;
- 3) при одинаковой температуре.

5. Имеются два раствора: первый – 10 г фенола  $M_m=94$  в 1 л этилового спирта; второй – 10 г фруктозы  $M_m=180$  в 1 л этилового спирта. Большим осмотическим давлением обладает:

- 1) первый раствор;
- 2) второй раствор;
- 3) давление одинаковое.

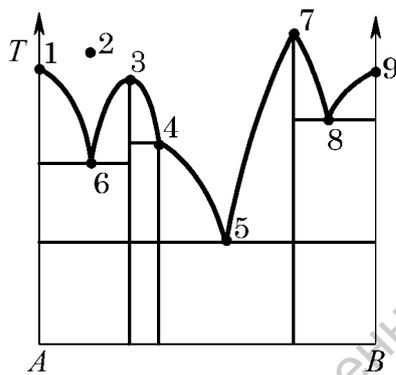
10 Подгруппа (гетерогенные равновесия)

1. На диаграмме состояния точки, в которых в равновесии находятся три фазы (в порядке возрастания номера):



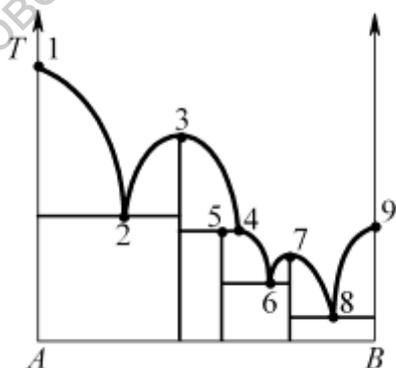
- 1) 4, 5, 7, 8
- 2) 4, 5, 6, 8
- 3) 3, 5, 6, 7

2. На диаграмме состояния точки, соответствующие названиям: сингулярная, дистектика, перитектика обозначены номерами (в порядке следования названий):



- 1) 6, 4, 8
- 2) 7, 3, 4
- 3) 3, 5, 8

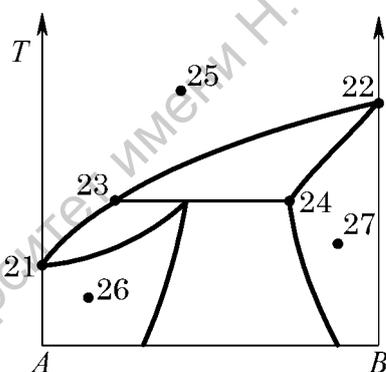
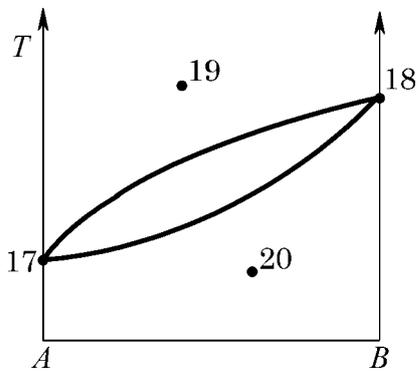
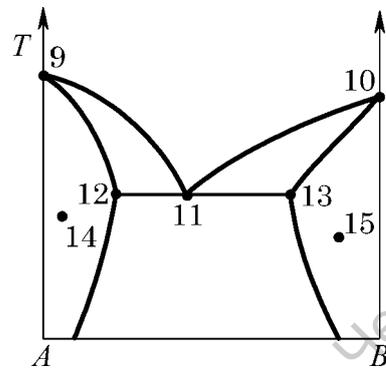
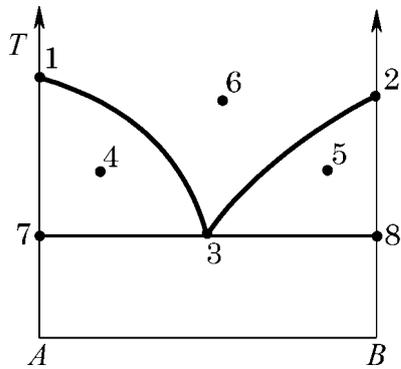
3. На диаграмме состояния точки, в которых двухкомпонентная система вырождается в однокомпонентную, обозначены номерами (в порядке их возрастания):



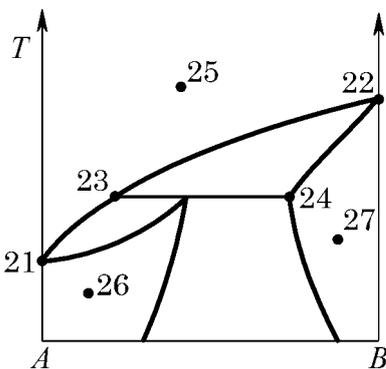
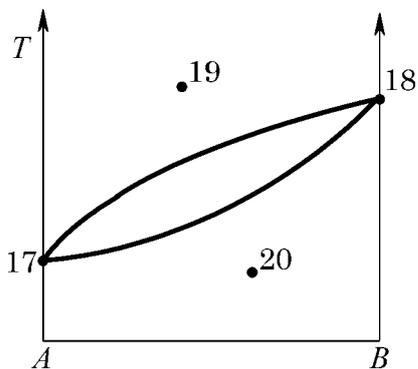
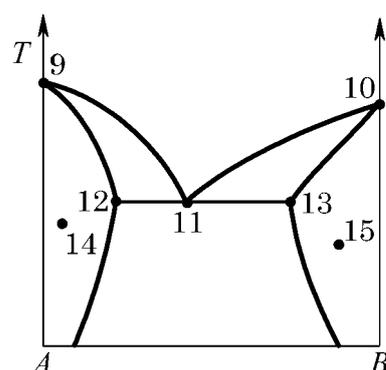
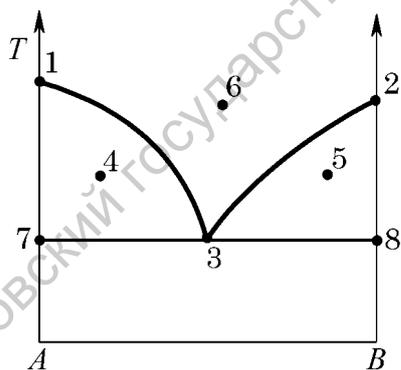
- 1) 2, 5, 7
- 2) 3, 5, 7

3) 1, 3, 7

4. На приведенных диаграммах плавкости области, где двухкомпонентная система однофазна, обозначены номерами (перечислите их в порядке возрастания через запятую):



5. На приведенных диаграммах плавкости участки (обозначенные крайними цифрами), где система трехфазна, соответствуют номерам (перечислите их в порядке возрастания через запятую):



Список литературы  
Учебники

1. Основы физической химии. Теория и задачи: Учебное пособие для вузов / В.В. Еремин, С.И. Каргов, И.А. Успенская, Н.Е. Кузьменко, В.В. Лунин – М.: Изд-во «Экзамен», 2005. – 480с.

Учебные пособия

1. Казаринов И.А., Коноплянцева Н.А., Гамаюнова И.М. Физическая и коллоидная химия. Изд. СГУ, 2006

Саратовский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского