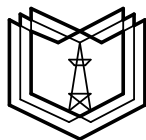


Министерство науки и высшего образования Российской Федерации



КГЭУ

Федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего образования  
«Казанский государственный энергетический университет»

# **ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ТЕХНОЛОГИИ МАТЕРИАЛОВ**

**Практикум**

**Казань  
2021**

УДК 544.3:66.017

ББК 24.531

Ф50

**Физико-химические процессы в технологии материалов:**  
Ф50 практикум / составитель Р. О. Сироткин. – Казань : КГЭУ, 2021. – 61 с.

Содержит основные теоретические положения, а также примеры решения задач и задания для самостоятельного выполнения по химической термодинамике и кинетике, химическому и фазовому равновесию.

Предназначен для обучающихся по образовательной программе направления подготовки 22.03.01 Материаловедение и технологии материалов, направленность (профиль) «Материаловедение и технология материалов».

УДК 544.3:66.017

ББК 24.531

## ВВЕДЕНИЕ

Получение материалов любых типов происходит в результате протекания химических реакций. Примерами могут являться реакции восстановления металлов из их оксидов в соответствующих рудах, реакции полимеризации и поликонденсации, протекающие при производстве полимерных материалов, или реакции, протекающие при обжиге керамических материалов.

Соответственно, для оптимизации технологических процессов получения и переработки материалов необходимо уметь управлять химическими реакциями, сопровождающими эти процессы, то есть делать так, чтобы они шли быстро, безопасно, с высокой конверсией и т. д. При этом поскольку часто данные требования являются взаимоисключающими (например, чрезмерное ускорение реакции может быть чревато взрывом), поэтому при организации технологического процесса необходимо уметь соблюдать тонкий баланс между различными его параметрами.

Настоящий практикум содержит основные теоретические положения, а также примеры решения задач и задания для самостоятельного выполнения по химической термодинамике, химической кинетике, химическому и фазовому равновесию.

# ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ТЕХНОЛОГИИ МАТЕРИАЛОВ

## 1. Общая характеристика химических реакций и превращений

Традиционно под химическим превращением понимают процесс превращения одного или нескольких химических соединений (химических веществ) в другое (другие). Поэтому необходимо четко понимать, что превращения одних элементарных частиц, ядер, атомов или агрегатов и ассоциатов в другие не являются химическими реакциями. При этом обычно не различаются понятия химическая реакция и химическое превращение, предполагая их синонимами. Однако протекание химического превращения всегда сопровождается изменением типа межъядерного химического взаимодействия (с сохранением или изменением элементного состава) и (или) типа химической структуры исходного (исходных) гомо- или гетеро-соединения (соединений), что приводит к обязательному превращению его (или их) в другое. Следовательно, химическое превращение всегда на данном этапе «необратимо» и приводит к получению нового индивидуального химического соединения (вещества). Под химической реакцией, в широком смысле слова, следует понимать реакцию химического вещества на изменение условий окружающей среды, сопровождающуюся изменением уровня химического взаимодействия между элементами, составляющими химическое соединение, не обязательно приводящую к его превращению в другое соединение. Например, при взаимодействии NaCl с каким-либо веществом (например, с водой) может иметь место химическая реакция постепенного разрушения ионной межъядерной связи между ионными атомными остовами  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$  этого химического вещества, но собственно химического превращения с образованием нового химического соединения может и не происходить. Следует понимать, что в отличие от классического физического превращения (одной элементарной частицы в другую или одного атома в другой) и химического превращения одного химического соединения в другое, физико-химическое превращение – это межуровневое (не химическое) превращение, когда, например, из двух индивидуальных атомов водорода (веществ физического уровня структурной организации) образуется индивидуальная молекула водорода  $\text{H}_2$  (химическое вещество).

Химические свойства основных (предельных) типов химических связей и структур определяются индивидуальными особенностями химической природы соответствующих классов химических соединений.

Гомоядерные химические соединения (образованные одним элементом периодической таблицы) характеризуются прежде всего окислительными (при преобладании ковалентной компоненты связи) и восстановительными (при преобладании металлической компоненты связи) свойствами и соответствующими химическими превращениями. Важнейшим химическим свойством металлических гомосоединений, построенных на основе катионно-ядерных центров, связанных преимущественно металлическими связями, является их повышенная восстановительная способность, облегчающая возможность образования гетероядерных оксидных и других соединений и определяющая специфику реакций химического превращения. Это связано прежде всего с относительной легкостью отдачи электронов для образования соответствующих гетеросвязей. В целом же химическая активность металлов определяется их элементным (нуклидным) составом, типом химической связи между ядрами и их структурой и т. д. Соответственно для преимущественно ковалентных (молекулярных) соединений важнейшим химическим свойством является окислительная способность и соответствующий специфический характер химических превращений, протекающих с их участием.

Гетероядерные химические соединения (образованные разными элементами периодической таблицы) характеризуются прежде всего основными (при преобладании ионной компоненты химической гетеросвязи), кислотными (при преобладании ковалентной химической гетеросвязи) и амфотерными (при равенстве этих компонент) свойствами и соответствующими химическими превращениями. Причем на примере гетероядерных соединений со связями элемент-кислород (оксидов) прослеживается диагональный закономерный рост кислотных их свойств (и уменьшение основных свойств) при переходе от оксида франция к оксиду фтора в периодической системе (или при переходе оксидов слева направо по периоду и, соответственно, снизу вверх внутри группы).

При этом химические свойства конкретных гомо- и гетероядерных химических соединений (реакционная способность, окислительные, восстановительные, основные, кислотные и т. д.) определяются их элементным (ядерным) составом, типом химической связи между ядрами и структуры, условиями, в которых находится соединение (среда, термодинамические, кинетические факторы) и т. д. Отметим специфическую склонность

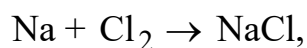
гомоядерных молекулярных соединений к гемолитическим реакциям, а гетероядерных – к гетеролитическим. В результате связи С–С наиболее естествен гемолитический механизм разрушения, а важнейшим химическим свойством ионных соединений, построенных на основе катион-анионных ядерных центров, связанных преимущественно ионными связями, является гидролитическая неустойчивость большинства из них. Другими словами, при растворении последних в воде они диссоциируют на противоионы по гетеролитическому механизму. Так как ионные соединения всегда по составу являются гетероядерными соединениями, то для них наиболее естественны химические гетеролитические реакции. Главным характеристическим свойством химических соединений является их способность к химическим реакциям (превращениям). Обычно эта способность характеризуется через понятие реакционная способность.

### **1.1. Классификация химических реакций и превращений**

На современном этапе развития химии химические реакции и превращения целесообразно классифицировать, основываясь на постоянстве или изменении их элементного состава.

1. Химические превращения с сохранением элементного состава и изменением типа связи, сопровождающиеся изменением соотношения основных компонент химической связи. При превращении одного гомоядерного соединения в другое (например, металлической сурьмы в молекулярную и наоборот или графита в алмаз) протекает реакция без изменения элементного состава конечных веществ по сравнению с исходными веществами. Она сопровождается изменением соотношения двух компонент химической связи (ковалентной и металлической), что приводит к образованию новых по структуре и свойствам химических веществ. Сохранение элементного состава в случае гетероядерных соединений также сопровождается изменением соотношения основных компонент химической связи. Например, переход  $Al_2O_3$  из тетраэдрической в октаэдрическую модификацию сопровождается увеличением степени ионности и снижением степени ковалентности связи и соответствующим изменением структуры и свойств вещества.

2. Химические превращения, сопровождающиеся изменением как элементного состава, так и типа химической связи характерны для образования из гомоядерных соединений гетероядерных, из одних гетероядерных веществ – других и т. д. Примером может служить реакция:



в которой соединение с преимущественно металлическим типом связи (натрий) взаимодействует с веществом с преимущественно ковалентным типом связи (хлор), при этом получается вещество с преимущественно ионным типом химической связи (хлорид натрия).

Кроме того, химические реакции традиционно классифицируют по следующим определенным признакам.

1. По числу и составу исходных веществ и продуктов реакции все реакции делятся на реакции:

а) соединения – это реакции, в результате которых из двух или более веществ образуется одно новое вещество;

б) разложения – это реакции, в результате которых из одного вещества образуется несколько новых веществ;

в) замещения – это реакции, в результате которых происходит замещение атомов одного из элементов в молекуле и образуется новое вещество.

г) обмена – это реакции, в результате которых молекулы веществ обмениваются своими составными частями и образуется два новых вещества.

При этом необходимо понимать, что все они сопровождаются соответствующим изменением соотношения основных компонент химической связи.

2. По признаку обратимости реакции бывают:

а) необратимыми – реакции, протекающие практически до конца в одном направлении.

б) обратимыми – реакции, протекающие одновременно в двух противоположных направлениях. Большинство химических реакций являются обратимыми.

3. По тепловому эффекту химические реакции делятся на экзотермические (протекают с выделением тепла) и эндотермические (протекают с поглощением тепла).

Многие реакции соединения являются экзотермическими, а большинство реакций разложения – эндотермическими.

4. По изменению степени окисления элементов реагирующих веществ все реакции делятся на реакции, протекающие без изменения степени окисления и окислительно-восстановительные (протекающие с изменением степени окисления). К первым относятся все реакции обмена, а также многие реакции соединения и разложения.

5. По агрегатному состоянию реагирующих веществ все реакции делятся на газо-, жидко- и твердофазные, а по однородности реагирующих систем – на гомогенные и гетерогенные.

В гомогенных химических реакциях реагирующие вещества, а также продукты реакции, находятся в одинаковом агрегатном состоянии.

В гетерогенных химических реакциях реагирующие вещества находятся в различных агрегатных состояниях.

6. По участию в реакции катализатора химические реакции делятся на каталитические и некаталитические. Каталитические реакции протекают в присутствии катализатора, некаталитические – без участия катализатора.

## **2. Химическая термодинамика**

Химическая термодинамика – наука о зависимости направления и пределов превращений веществ от условий, в которых эти вещества находятся. Термин был предложен в 1851 г. англичанином Уильямом Томсоном-Кельвином (1824–1907), когда он сформулировал второе начало. Немецкий ученый Рудольф Юлиус Эмануэль Клаузиус (1822–1888) называл новую науку «механической теорией тепла».

Термодинамический подход заключается в том, что рассматриваются лишь начальное и конечное состояния взаимодействующих веществ и не учитывается путь, по которому протекает процесс, а также развитие процесса во времени. Для исследования химических и физико-химических процессов химическая термодинамика использует законы общей термодинамики. Химическая термодинамика включает в себя термохимию, учение о химическом равновесии, учение о растворах, фазовых переходах, а также о возможности самопроизвольного протекания процессов.

Термодинамическая система – совокупность взаимодействующих между собой объектов исследования, мысленно обособленная от окружающего пространства, в которой возможен массо- и теплообмен между всеми частями, её составляющими. Системой может быть газ в сосуде, раствор реагентов в колбе, кристалл вещества или даже мысленно выделенная часть этих объектов. Система называется изолированной, если между системой и окружающей её средой отсутствует массо- и теплообмен. В случае закрытой системы возможен теплообмен, но отсутствует массообмен. Система называется открытой в том случае, если между ней и внешней средой возможны как массо-, так и теплообмен.

Фазой называется часть системы, ограниченная поверхностью раздела и обладающая одинаковым химическим составом и термодинамическими свойствами.

Гетерогенной называется система, состоящая из нескольких фаз, гомогенной – однофазная система.



Компонентами называют вещества, минимально необходимые для составления данной системы (минимум один). Число компонентов в системе равно числу веществ в ней присутствующих, минус число связывающих эти вещества независимых уравнений.

Свойства системы делят на экстенсивные (суммирующиеся) – например, общий объем, масса, и интенсивные (выравнивающиеся) – давление, температура, концентрация и т. п.

Совокупность свойств системы определяет ее состояние. Многие свойства взаимосвязаны, поэтому для гомогенной однокомпонентной системы с известным количеством вещества  $n$  достаточно выбрать для характеристики состояния два из трех свойств: температуру  $T$ , давление  $p$  и объем  $V$ . Связывающее свойства уравнение называют уравнением состояния.

Состояние системы может быть описано переменными, называемыми функциями состояния, или характеристическими функциями. Функции состояния представляют собой термодинамические функции, значения которых зависят только от состояния системы и не зависят от пути перехода между состояниями. К ним относятся температура, давление, объем, энтальпия, энтропия, энергия Гиббса, энергия Гельмгольца и внутренняя энергия. Процесс в термодинамике – это не развитие события во времени, а последовательность равновесных состояний системы, ведущих от начального набора термодинамических переменных к конечному. Термодинамика позволяет полностью решить поставленную задачу, если исследуемый процесс в целом описывается совокупностью равновесных стадий.

Внутренняя энергия  $U$  характеризует общий запас энергии системы, включающий в себя кинетическую и потенциальную энергии образующих систему частиц. Кинетическая энергия складывается из энергии поступательного, колебательного и вращательного движения частиц, а потенциальная энергия определяется силами притяжения и отталкивания, действующими между частицами.

При термодинамическом анализе обычно нет необходимости в определении абсолютных значений внутренней энергии, достаточно лишь знать её изменение при переходе системы из одного состояния в другое. Согласно первому закону (или началу) термодинамики (являющемуся одной из форм закона сохранения энергии) сообщенная системе теплота  $Q$  расходуется на приращение внутренней энергии  $U$  и совершение работы  $A$  против внешних сил:

$$Q = \Delta U + A.$$

Энтальпия ( $H$ ) – это функция, характеризующая энергосодержание системы:

$$H = U + pV .$$

Таким образом, энтальпия может рассматриваться как энергия расширенной системы. В случае процесса, протекающего при постоянном объеме (изохорный процесс), его энергетический эффект равен изменению внутренней энергии системы, а при процессе, протекающем при постоянном давлении (изобарный процесс), энергетический эффект равен изменению энтальпии системы. Процессы, протекающие с выделением тепла (экзотермические процессы) сопровождаются уменьшением энтальпии ( $\Delta H < 0$ ); процессы, протекающие с поглощением тепла (эндотермические процессы) сопровождаются увеличением энтальпии системы ( $\Delta H > 0$ ).

Энтропия ( $S$ ) – это функция, характеризующая степень неупорядоченности системы. Энтропия возрастает при испарении, диссоциации, возгонке и др. Величина изменения энтропии в ходе какого-либо процесса позволяет говорить о его термодинамической возможности. В изолированной системе самопроизвольно протекают лишь такие процессы, которые сопровождаются увеличением энтропии ( $\Delta S > 0$ ). Последнее утверждение носит название второго закона термодинамики. При этом следует отметить, что второй закон термодинамики не является абсолютным; он теряет смысл для систем, содержащих малое число частиц, и для систем космического масштаба. Второй закон, особенно в статистической формулировке, неприменим к живым объектам, которые представляют собой открытые системы и постоянно уменьшают энтропию, создавая идеально упорядоченные молекулы, например, за счет энергии солнечного света.

Кроме первого и второго законов термодинамики существуют также третий и так называемый нулевой законы. Нулевой закон был сформулирован в 1931 г. английским ученым Р. Фаулером для строгого определения термического равновесия: «Две системы, находящиеся в термическом равновесии с третьей системой, состоят в термическом равновесии друг с другом».

В 1911 г. М. Планк предложил следующий постулат (третий закон термодинамики): «Энтропия правильно сформированного кристалла чистого вещества при абсолютном нуле равна нулю».

Функцией состояния, учитывающей изменения как энтальпии, так и энтропии, является свободная энергия Гиббса ( $G$ ), изменение которой выражается следующим уравнением:

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

Термодинамически самопроизвольное протекание процесса возможно при  $\Delta G < 0$ . Исходя из приведенного выше уравнения данное неравенство может выполняться при следующих условиях:

1)  $\Delta H < 0$  (экзотермический процесс), при этом  $|\Delta H| > |T\Delta S|$ , т. е. независимо от знака  $\Delta S$  энтальпийный фактор  $\Delta H$  обеспечивает самопроизвольное протекание процесса;

2)  $\Delta H > 0$  (эндотермический процесс), при этом  $|\Delta H| < T\Delta S$ . В этом случае рост энтальпии компенсируется более значительным возрастанием энтропии, то есть энтропийный фактор является определяющим в обеспечении самопроизвольного протекания процесса.

Состояние равновесия системы достигается при  $\Delta G = 0$ , т. е.  $0 = \Delta H - T\Delta S$ . Из этого уравнения можно найти температуру, при которой наступает состояние равновесия:

$$T = \Delta H / \Delta S.$$

Тепловые явления, сопровождающие химические реакции, изучает термохимия. Её основным законом является закон, открытый русским ученым Г.И. Гессом в 1840 г.: тепловой эффект химических реакций, протекающих при постоянном давлении либо при постоянном объеме, не зависит от числа промежуточных стадий и определяется лишь начальным и конечным состояниями системы. Как следствие, например, тепловой эффект химической реакции образования одного моля химического соединения из простых веществ в стандартном состоянии (энтальпия образования) не зависит от способа его получения.

### 3. Химическая кинетика

Предсказанием скорости химической реакции, а также выяснением зависимости этой скорости от условий проведения реакции осуществляет химическая кинетика – наука о химическом процессе, его механизме и закономерностях его протекания во времени.

Одним из основных понятий химической кинетики является скорость химической реакции, которая представляет собой число элементарных актов химического взаимодействия в единицу времени в единице объема. На практике скорость химической реакции определяется как изменение концентрации одного из участвующих в реакции веществ (исходное вещество или продукт реакции) в единицу времени.

Для реакции в общем виде  $aA + bB \rightarrow cC + dD$  скорость описывается кинетическим уравнением:

$$V = -\Delta C_A / \Delta t = \Delta C_C / \Delta t,$$

или

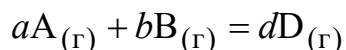
$$V = kC_A^a C_B^b,$$

где  $C$  – концентрация соответствующего вещества (компонента);  $t$  – время;  $k$  – константа скорости реакции;  $a$  и  $b$  – порядок реакции по компонентам А и В.

Первое уравнение выражает среднюю скорость реакции, при этом скорость в определенный момент времени определяется не как конечная разность концентраций, а как их производная  $V = -dC_A/dt$ . Второе уравнение выражает основной закон кинетики – закон действующих масс: скорость реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, возведенных в степени, равные коэффициентам, стоящим перед формулами соответствующих веществ в уравнении реакции.

Порядком реакции называется сумма всех показателей степеней  $a$  и  $b$ . Молекулярностью реакции называется число молекул реагентов, участвующих в простой одностадийной реакции, состоящей из одного элементарного акта. Обычно встречаются моно- и бимолекулярные (в элементарном акте реакции принимают участие одна и две молекулы, соответственно), реже – тримолекулярные (три молекулы) реакции. Реакции с молекулярностью более трех неизвестны.

В случае гетерогенных химических реакций скорость зависит не только от концентрации газообразных или жидких реагентов, но и от площади поверхности раздела между фазами. Для гетерогенной химической реакции



закон действующих масс принимает вид:

$$V = kC_A^a S,$$

где  $S$  – площадь поверхности раздела между фазами.

Большинство практически важных реакций ускоряются при нагревании. С конца XIX века известна эмпирическая закономерность, установленная голландским ученым Вант-Гоффом – правило Вант-Гоффа: скорость многих реакций при нагревании на 10 °С увеличивается в 2–4 раза:

$$v_2 = v_1 \gamma^{(T_2 - T_1)/10},$$

где  $v_2$  и  $v_1$  – скорости реакции при температурах  $T_2$  и  $T_1$ ;  $\gamma$  – коэффициент Вант-Гоффа. Отношение константы скорости при температуре  $t$  на 10 °С выше данной к константе при температуре  $t$  называется температурным коэффициентом скорости. Правило Вант-Гоффа может быть использовано лишь для ориентировочных расчетов, так как их точность невысока.

Может показаться, что увеличение скорости реакции с ростом температуры происходит вследствие увеличения числа столкновений реагирующих частиц. Расчет, однако, показывает, что число столкновений с ростом температуры увеличивается незначительно (на 1–2 % при увеличении температуры на каждые 10 °С). С другой стороны, при нормальных условиях число столкновений молекул в 1 м<sup>3</sup> газа достигает порядка 10<sup>31</sup> соударений в секунду. Если бы каждое соударение приводило к химическому взаимодействию, то скорости химических реакций были бы огромны. Следовательно, далеко не каждое соударение приводит к химическому взаимодействию. Для осуществления взаимодействия молекулы должны обладать определенным запасом энергии. Минимальная энергия  $E_a$ , достаточная для осуществления химического взаимодействия, называется энергией активации. Большинство молекул в данных условиях этой энергией не обладает.

Согласно кинетической теории газов, средняя энергия молекулы при температуре  $T$  равна  $E_{\text{ср}} = 3/2(kT)$ . При этом энергия распределена между отдельными молекулами неравномерно, что связано с передачей энергии от одних молекул другим при их столкновениях в процессе хаотического движения. При увеличении температуры доля частиц, обладающих энергией, превышающей энергию активации, резко возрастает. Таким образом, скорость реакции определяется не общим числом частиц, а числом так называемых активных частиц, обладающих высокой энергией – энергией, равной или превышающей энергию активации. С повышением температуры резко возрастает именно число активных частиц.

Число активных частиц, а, следовательно, и скорость реакции возрастают с температурой по экспоненциальному закону. Данная закономерность, которая в отличие от правила Вант-Гоффа более точно и более универсально описывает зависимость константы скорости реакции от температуры, называется уравнением Аррениуса (1889):

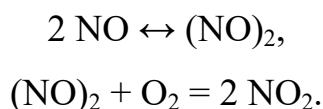
$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right),$$

где  $A$  – предэкспоненциальный множитель, связанный с частотой столкновений частиц и их ориентацией при столкновениях;  $E_a$  – энергия активации химической реакции. Для определения энергии активации данной химической реакции достаточно измерить ее скорость при двух температурах.

Положительное значение энергии активации показывает, что на пути от исходных веществ к продуктам имеется энергетический барьер, который не позволяет немедленно осуществляться всем термодинамически возможным реакциям.

Существуют также реакции, которые замедляются при нагревании; их эффективная (полученная в результате измерения скорости процесса в целом) энергия активации отрицательна. В таких случаях стехиометрическое уравнение описывает сложный многостадийный процесс.

Например, реакция  $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$  протекает в две стадии, первая из которых обратима:



Константа скорости второй реакции увеличивается с ростом температуры. Но концентрация димера  $(\text{NO})_2$  падает при нагревании, причем быстрее, чем растет константа скорости второй реакции. В результате суммарная скорость процесса при нагревании уменьшается.

При сближении активных молекул компонентов, обладающих достаточной энергией для преодоления энергетического активационного барьера, возникает переходное состояние, когда одни связи еще не полностью разорвались, а другие уже начали формироваться. Такой возбужденный нестабильный ассоциат называется активным, или активированным, комплексом. В этом комплексе происходит перераспределение электронной плотности между атомами. Вещества при этом переходят в неустойчивое состояние, характеризующееся большим запасом энергии. Энергия активации представляет как раз ту энергию, которая необходима для образования активированного комплекса. Будучи неустойчивым, активированный комплекс существует очень короткое время. Он распадается с образованием продуктов реакции и выделением энергии. Активированный комплекс возникает как промежуточное состояние в ходе как прямой, так и обратной реакции.

Как было показано выше, повысить скорость химической реакции можно, повышая температуру (правило Вант-Гоффа). Однако это связано с дополнительными затратами энергии и не всегда технологически возможно. Одним из наиболее распространенных в химической практике методов ускорения химических реакций является катализ. В присутствии катализатора реакция проходит несколько по иному пути, вследствие этого скорость реакции меняется. Вещества, изменяющие скорость химической реакции, называются катализаторами. Одни катализаторы ускоряют скорость

химический реакций – в этом случае мы имеем дело с положительным катализом. Другие катализаторы замедляют скорость химических реакций – это отрицательный катализ. Часто отрицательный катализ называют также ингибированием, а катализаторы, снижающие скорость химической реакции – ингибиторами. Химические реакции, протекающие с участием катализаторов, называются каталитическими.

Активность катализатора определяется изменением скорости, вызываемым катализатором. Различают два вида катализа – гомогенный и гетерогенный. При гомогенном катализе реагенты и катализатор образуют одну фазу – жидкую или газовую, то есть между катализатором и реагирующими веществами отсутствует поверхность раздела. При гомогенном катализе скорость химической реакции пропорциональна концентрации катализатора. При гетерогенном катализе реагенты и катализатор находятся в разных фазах. В этом случае между катализатором и реагирующими веществами существует поверхность раздела, на которой и протекают химические реакции (а точнее – на поверхности катализатора). Обычно катализатор является твердым веществом, а реагенты – газами или жидкостями.

Увеличение скорости химической реакции при положительном катализе объясняется тем, что присутствие катализатора приводит к тому, что реакция идет, как уже говорилось выше, по иному пути:

Например:

– медленная реакция:



– быстрые каталитические реакции:



При этом стадии *II* и *III* характеризуются меньшими значениями энергии активации. Как следствие, согласно уравнению Аррениуса константы скорости химической реакции (а следовательно, и сами скорости химических реакций) для стадий *II* и *III* значительно выше. Как видно из стадии *III*, сам катализатор в реакциях не расходуется и в конечные продукты не входит.

Некоторые вещества снижают или полностью уничтожают активность твердого катализатора. Такие вещества называются каталитическими ядами. При взаимодействии ядов с катализатором образуются малоактивные продукты, которые не обладают каталитическим действием; при этом говорят, что происходит отравление катализатора. В зависимости

от стабильности образовавшихся продуктов отравление может быть обратимым и необратимым. При обратимом отравлении активность катализатора можно восстановить путем пропускания свежих порций реакционной смеси. В случае необратимого отравления необходима полная регенерация катализатора или его замена.

Существуют также вещества, усиливающие действие катализаторов. Такие вещества называются промоторами. Важным свойством катализаторов является избирательность, или селективность, – способность катализаторов избирательно ускорять ту или иную реакцию. Поэтому, применяя разные катализаторы, можно из одного и того же вещества получать разные продукты.

#### 4. Химическое равновесие

Химические реакции делятся на необратимые и обратимые. Необратимые реакции протекают до конца – до полного израсходования одного из реагирующих веществ. Таким образом, необратимая реакция может протекать только в одном направлении. Обратимые реакции не протекают до конца: ни одно из реагирующих веществ не расходуется полностью. Обратимые реакции могут протекать как в прямом, так и в обратном направлениях. При этом вначале, при смешении исходных веществ, скорость прямой реакции максимальна, а скорость обратной реакции равна нулю. По мере протекания реакции исходные вещества расходуются и их концентрации падают. Скорость прямой реакции в результате этого уменьшается. При этом концентрация образующихся продуктов реакции растет. Как следствие, начинает идти обратная реакция, причем ее скорость постепенно увеличивается. Когда скорости прямой и обратной реакций становятся одинаковыми, наступает химическое равновесие. Состоянием химического равновесия называется такое состояние системы, когда в ней протекают два противоположно направленных химических процесса с одинаковой скоростью. Таким образом, химическое равновесие является динамическим; т. е. несмотря на то, что при данных условиях (температура, давление и т. д.) концентрации исходных веществ и продуктов реакции в состоянии равновесия остаются постоянными, прямая и обратная реакции протекают с одинаковыми скоростями, поэтому изменений в системе не наблюдается.

С точки зрения термодинамики условием химического равновесия является равенство:  $\Delta G = 0$ .



Для реакции  $aA + bB = cC + dD$  в состоянии равновесия скорости прямой и обратной реакций равны:

$$C_A^a C_B^b = C_C^c C_D^d.$$

Отсюда

$$K_C = C_C^c C_D^d / C_A^a C_B^b.$$

Величина  $K_C$  называется константой химического равновесия. В случае реакции, в которой участвуют газообразные вещества, константа химического равновесия может быть записана через равновесные парциальные давления реагирующих веществ,  $p$ :

$$K_p = (p_C^c p_D^d) / (p_A^a p_B^b).$$

Величина константы равновесия зависит от природы реагирующих веществ, температуры и не зависит от присутствия катализаторов. Как явствует из представленных выше выражений, константа равновесия равна отношению констант скорости прямой и обратной реакций. Вследствие того, что катализатор изменяет энергию активации как прямой, так и обратной реакции на одну и ту же величину, то на отношение констант их скорости он не оказывает влияния. Поэтому катализатор не влияет на величину константы равновесия и, следовательно, не может увеличить или уменьшить выход продуктов реакции, повлияв на положение химического равновесия. Катализатор может лишь ускорить или замедлить наступление состояния равновесия.

Система, находящаяся в состоянии равновесия, будет пребывать в нем до тех пор, пока сохраняются постоянными внешние условия (обычно это концентрации участвующих в реакции веществ, температура или давление). При их изменении система выйдет из состояния равновесия. При этом она перейдет в новое равновесное состояние (если при этом новые параметры внешних условий останутся неизменными). Процесс перехода системы из одного равновесного состояния в другое называется смещением, или сдвигом, химического равновесия.

Направление смещения химического равновесия подчиняется принципу Ле Шателье, определяющему влияние различных факторов на равновесные системы:

Если на систему, находящуюся в состоянии равновесия, оказать какое-либо воздействие, то в результате протекающих в ней процессов равновесие сместится в таком направлении, которое уменьшит оказанное воздействие.

Например, при уменьшении концентрации какого-либо из веществ, участвующих в химической реакции, равновесие смещается в сторону образования этого вещества; при увеличении концентрации какого-либо из веществ равновесие смещается в сторону расхода этого вещества. При увеличении давления в системе равновесие сместится в сторону той реакции, которая идет с уменьшением числа молекул газообразных веществ, что приведет к снижению давления в системе (и, наоборот, снижение давления приведет к тому, что преимущественно будет идти реакция, ведущая к увеличению числа молекул газообразных веществ). При повышении температуры равновесие сместится в сторону эндотермической реакции, в результате чего температура в системе упадет, а охлаждение системы приведет к тому, что равновесие сместится в сторону экзотермической реакции.

Необходимо отметить, что принцип Ле Шателье распространяется не только на химические, но и на различные физико-химические равновесия. Смещение равновесия при изменении условий во время протекания таких процессов, как кристаллизация, кипение или растворение, также происходят в соответствии с принципом Ле Шателье.

## Практическое занятие № 1

### РАСЧЕТ ИЗМЕНЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ И ТЕПЛООВОГО ЭФФЕКТА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Тепловым эффектом химической реакции называется изменение энергии системы при протекании в ней химической реакции при условии, что система не совершает никакой другой работы, кроме расширения.

Тепловые эффекты реакции рассчитывают по следствию из закона Гесса на основании стандартных теплот (энтальпий) образования веществ –  $\Delta H_{298}^0$  образования вещества. Стандартные теплоты образования простых веществ равны нулю.

Следствие из закона Гесса: тепловой эффект реакции равен разности между суммой теплот образования продуктов реакции и суммой теплот образования исходных веществ, взятых с учетом их стехиометрических коэффициентов.

По следствию из закона Гесса можно рассчитывать и другие термодинамические функции:

– энтальпию:

$$\Delta H_{\text{р-ции}}^0 = \sum \Delta H_{298}^0 \text{ обр.прод} - \sum \Delta H_{298}^0 \text{ обр.исх} ;$$

– энтропию:

$$\Delta S_{\text{р-ции}}^0 = \sum \Delta S_{298}^0 \text{ обр.прод} - \sum \Delta S_{298}^0 \text{ обр.исх} ;$$

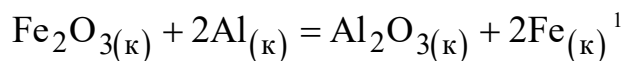
– энергию Гиббса:

$$\Delta G_{\text{р-ции}}^0 = \sum \Delta G_{298}^0 \text{ обр.прод} - \sum \Delta G_{298}^0 \text{ обр.исх}$$

Стандартные значения термодинамических функций для некоторых веществ приведены в справочных таблицах (приложение А).

### Примеры решения задач

**Пример 1.** Вычислите тепловой эффект реакции



при 298 К и постоянном давлении.

---

<sup>1</sup>Здесь и далее буквы «к», «г» и «ж» обозначают кристаллическое, газообразное или жидкое состояния вещества.

Решение: На основании следствия из закона Гесса и табличных данных стандартных энтальпий  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , а также учитывая, что энтальпии простых веществ (Al и Fe) равны нулю, составляем уравнение:

$$\begin{aligned} \Delta H_{298 \text{ p-ции}}^0 &= \left( 1 \text{ моль} \cdot \Delta H_{298 (\text{Al}_2\text{O}_3)}^0 + 2 \text{ моль} \cdot \Delta H_{298 (\text{Fe})}^0 \right) - \\ &- \left( 1 \text{ моль} \cdot \Delta H_{298 (\text{Fe}_2\text{O}_3)}^0 + 2 \text{ моль} \cdot \Delta H_{298 (\text{Al})}^0 \right) = \\ &= -1\,676,0 \text{ кДж} - (-822,16 \text{ кДж}) = -853,84 \text{ кДж}. \end{aligned}$$

Данная реакция является экзотермической, так как  $\Delta H_{298 \text{ p-ции}}^0 < 0$ , т. е. протекает с выделением тепла.

**Пример 2.** Вычислите изменения энтропии в газообразной системе в результате протекания реакции  $\text{CH}_4(\text{г}) + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}(\text{г}) + 3\text{H}_2(\text{г})$  при 298 К и постоянном давлении.

Решение: По следствию из закона Гесса можно записать:

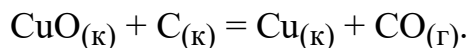
$$\Delta S_{298 \text{ p-ции}}^0 = \left( S_{298 (\text{CO})}^0 + 3S_{298 (\text{H}_2)}^0 \right) - \left( S_{298 (\text{CH}_4)}^0 + S_{298 (\text{H}_2\text{O})}^0 \right).$$

Значения стандартных энтропий определяем по табл. 1.3, подставляем в уравнение и рассчитываем энтропию реакции:

$$\begin{aligned} \Delta S_{298 \text{ p-ции}}^0 &= \left( 1 \text{ моль} \cdot 197,54 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} + 3 \text{ моль} \cdot 130,58 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \right) - \\ &- \left( 1 \text{ моль} \cdot 186,19 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} + 1 \text{ моль} \cdot 188,7 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \right) = 214,39 \frac{\text{Дж}}{\text{К}}. \end{aligned}$$

**Пример 3.** Вычислите тепловой эффект реакции восстановления оксида меди углем с образованием CO, если теплота образования  $\text{CuO}(\text{к})$  при стандартных условиях равна  $-165 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$ .

Решение: Уравнение рассматриваемой химической реакции:



Тепловой эффект реакции, протекающей при постоянном давлении, равен изменению энтальпии в ходе реакции:

$$\begin{aligned} \Delta H_{298 \text{ p-ции}}^0 &= 1 \text{ моль} \cdot \Delta H_{298 (\text{Cu})}^0 + 1 \text{ моль} \cdot \Delta H_{298 (\text{CO})}^0 - \\ &- 1 \text{ моль} \cdot \Delta H_{298 (\text{CuO})}^0 - 1 \text{ моль} \cdot \Delta H_{298 (\text{C})}^0. \end{aligned}$$

Подставляя значения стандартных энтальпий образования соответствующих веществ (табл. А.1) и учитывая то, что энтальпии образования простых веществ равны нулю, получаем:

$$\Delta H_{298}^0 \text{ р-ции} = 1 \text{ моль} \cdot \left( -110,5 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \right) - 1 \text{ моль} \cdot \left( -165,0 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \right) = 54,5 \text{ кДж.}$$

### Задачи для самостоятельного решения

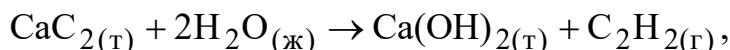
1. При сгорании газообразного метана  $\text{CH}_4$  образуются  $\text{CO}_{2(\text{г})}$  и  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$ . Напишите термохимическое уравнение этой реакции и вычислите ее тепловой эффект.

2. Равные объемы водорода и этана  $\text{C}_2\text{H}_6$ , взятые при одинаковых условиях, сожжены с образованием  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$ . В каком случае выделится больше теплоты? Во сколько раз?

3. Вычислите тепловой эффект реакции  $\text{C}_{(\text{графит})} + \text{O}_{2(\text{г})} = \text{CO}_{2(\text{г})}$  при стандартных условиях.

4. При гашении 100 кг извести ( $\text{CaO}$ ) водой рассчитайте тепловой эффект реакции  $\text{CaO}_{(\text{т})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_{2(\text{т})}$ , если теплота образования гидроксида кальция равна  $-986,2 \text{ кДж/моль}$ .

5. При растворении 16 г карбида кальция ( $\text{CaC}_2$ ) в воде:



выделяется  $31,3 \text{ кДж}$  теплоты. Рассчитайте теплоту образования гидроксида кальция  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , если теплоты образования воды, карбида кальция, ацетилена  $\text{C}_2\text{H}_2$  соответственно равны:  $-285,84$ ;  $-62,7$  и  $226,75 \text{ кДж/моль}$ .

6. Рассчитайте изменение внутренней энергии системы в стандартных условиях при протекании реакции  $2\text{Cl} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} \rightarrow 4\text{HCl}_{(\text{г})} + \text{O}_2$ , если стандартные теплоты образования воды и хлороводорода ( $\text{HCl}$ ), соответственно равны  $-241,84$  и  $92,3 \text{ кДж/моль}$ .

7. Рассчитайте изменение энтропии при реакции  $0,5\text{N}_2 + 1,5\text{H}_2 \rightarrow \text{NH}_3$ , если стандартные энтропии ( $S^0$ ) азота, водорода и аммиака соответственно равны  $191,6$ ;  $130,6$  и  $192,8 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$ .

## Практическое занятие № 2

### РАСЧЁТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ ВЕРОЯТНОСТИ САМОПРОИЗВОЛЬНОГО ПРОТЕКАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Как уже писалось выше, критерием самопроизвольного протекания процесса является изобарно-изотермический потенциал или энергия Гиббса, которую можно рассчитать по формуле (через энтальпию и энтропию):

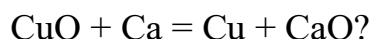
$$\Delta G_{\text{р-ции}}^0 = \Delta H_{\text{р-ции}}^0 - T\Delta S_{\text{р-ции}}^0.$$

В изобарно-изотермических условиях самопроизвольно протекают процессы с уменьшением энергии Гиббса:

$$\Delta G < 0.$$

#### Примеры решения задач

**Пример 4.** Возможно ли самопроизвольное протекание реакции



Решение: Записываем энергию Гиббса по следствию из закона Гесса:

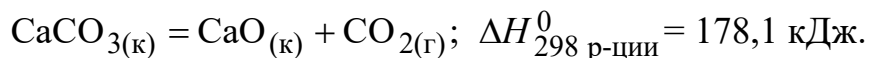
$$\Delta G_{298 \text{ р-ции}}^0 = (G_{298 \text{ Cu}}^0 + \Delta G_{298 \text{ CaO}}^0) - (G_{298 \text{ CuO}}^0 + \Delta G_{298 \text{ Ca}}^0).$$

Подставляем конкретные значения в уравнения с учетом, что энергия Гиббса простых веществ равны нулю:

$$\Delta G_{298 \text{ р-ции}}^0 = -604,2 - (-127,0) = -477,2 \text{ кДж}.$$

Так как  $\Delta G_{298 \text{ р-ции}}^0 < 0$ , то самопроизвольное протекание данной реакции возможно.

**Пример 5.** Разложение карбоната кальция протекает по уравнению:



Возможна ли эта реакция при стандартных условиях, если изменение энтропии при этом равно  $\Delta S_{298 \text{ р-ции}}^0 = 0,1605 \text{ кДж/К}$ ?

Решение: О принципиальной возможности (или невозможности) химической реакции судят по изменению энергии Гиббса:

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

Стандартным условиям соответствует  $T = 298 \text{ K}$ , поэтому:

$$\Delta G_{298 \text{ p-ции}}^0 = \Delta H_{298}^0 - T \cdot \Delta S_{298}^0 = 178,1 \text{ кДж} - 298 \text{ K} \cdot 0,1605 \text{ кДж/К} \approx 130,3 \text{ кДж}.$$

Так как  $\Delta G_{298 \text{ p-ции}}^0 > 0$ , то реакция невозможна.

**Пример 6.** Вычислите изменение энергии Гиббса для реакции



при 20, 700 и 1200 °С. Зависимостью  $\Delta H$  и  $\Delta S$  от температуры пренебречь. Сделайте вывод о возможности протекания реакции при заданных температурах.

Решение: Изменение энергии Гиббса равно:

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

Так как зависимостью  $\Delta H$  и  $\Delta S$  от температуры можно пренебречь, то для дальнейших расчетов можно воспользоваться стандартными значениями  $\Delta H_{298}^0$  и  $\Delta S_{298}^0$ , приведенными в справочных таблицах (приложение А).

Таким образом, получим:

$$\begin{aligned} \Delta H_{298 \text{ p-ции}}^0 &= 1 \text{ моль} \cdot \Delta H_{298}^0 (\text{CaO}) + 1 \text{ моль} \cdot \Delta H_{298}^0 (\text{CO}_2) - 1 \text{ моль} \cdot \Delta H_{298}^0 (\text{CaCO}_3) = \\ &= 1 \text{ моль} \cdot \left( -635,5 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \right) + 1 \text{ моль} \cdot \left( -393,5 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \right) - \\ &\quad - 1 \text{ моль} \cdot \left( -1 207,1 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \right) = 178,1 \text{ кДж}. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta S_{298 \text{ p-ции}}^0 &= 1 \text{ моль} \cdot S_{298}^0 (\text{CaO}) + 1 \text{ моль} \cdot S_{298}^0 (\text{CO}_2) - 1 \text{ моль} \cdot S_{298}^0 (\text{CaCO}_3) = \\ &= 1 \text{ моль} \cdot 0,0397 \frac{\text{кДж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} + 1 \text{ моль} \cdot 0,2137 \frac{\text{кДж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} - \\ &\quad - 1 \text{ моль} \cdot 0,0929 \frac{\text{кДж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} = 0,1605 \text{ кДж/К}. \end{aligned}$$

Для дальнейших расчетов необходим перевод значений температур, выраженных в градусах Цельсия, в абсолютную температуру, единицей измерения которой является Кельвин (К). Для этого к значению температуры, выраженной в градусах Цельсия (°С), необходимо прибавить 273,15. При этом размер единиц в этих двух температурных шкалах одинаков.

Изменение энергии Гиббса при 20 °С ( $\approx 293$  К):

$$\Delta G_{293 \text{ p-ции}}^0 = \Delta H_{298}^0 - T \Delta S_{298}^0 = 178,1 \text{ кДж} - 293 \text{ К} \cdot 0,1605 \frac{\text{кДж}}{\text{К}} \approx 131,1 \text{ кДж}.$$

Так как  $\Delta G_{293 \text{ p-ции}}^0 > 0$ , то протекание реакции при данной температуре невозможно.

Изменение энергии Гиббса при 700 °С ( $\approx 973$  К):

$$\Delta G_{973 \text{ (p-ции)}}^0 = \Delta H_{298}^0 - T \Delta S_{298}^0 = 178,1 \text{ кДж} - 973 \text{ К} \cdot 0,1605 \frac{\text{кДж}}{\text{К}} \approx 21,9 \text{ кДж}.$$

Так как  $\Delta G_{973 \text{ (p-ции)}}^0 > 0$ , то протекание реакции при данной температуре также невозможно.

Изменение энергии Гиббса при 1 200 °С ( $\approx 1 473$  К):

$$\Delta G_{1473 \text{ (p-ции)}}^0 = \Delta H_{298}^0 - T \Delta S_{298}^0 = 178,1 \text{ кДж} - 1 473 \text{ К} \cdot 0,1605 \frac{\text{кДж}}{\text{К}} \approx -58,3 \text{ кДж}.$$

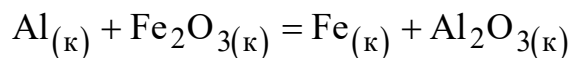
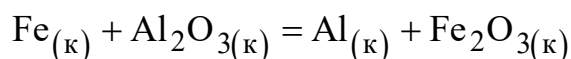
Так как  $\Delta G_{1473 \text{ (p-ции)}}^0 < 0$ , то это говорит о принципиальной возможности протекания реакции при данной температуре.

### Задачи для самостоятельного решения

1. В каком направлении при стандартных условиях может самопроизвольно протекать реакция  $3\text{SO}_{2(\text{г})} \leftrightarrow \text{S}_{(\text{ромб})} + 2\text{SO}_{3(\text{г})}$ ?

2. Рассчитайте значение  $\Delta G_{298}^0$  реакции  $\text{Pb}_{(\text{к})} + \text{CuO}_{(\text{к})} = \text{PbO}_{(\text{к})} + \text{Cu}_{(\text{к})}$  и установите, в каком направлении она может протекать самопроизвольно при стандартных условиях.

3. Укажите, какая из двух реакций будет протекать самопроизвольно при стандартных условиях:



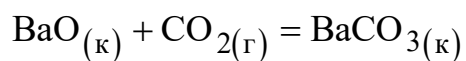
Ответ подтвердите расчетом.

4. Установите возможность (или невозможность) самопроизвольного протекания реакции  $\text{CuO}_{(\text{к})} + \text{H}_{2(\text{г})} = \text{Cu}_{(\text{к})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$  при стандартных условиях. Ответ подтвердите расчетом.

5. Установите возможность или невозможность самопроизвольного протекания реакции  $4\text{NH}_{3(\text{г})} + 5\text{O}_{2(\text{г})} = 4\text{NO}_{2(\text{г})} + 6\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$  при стандартных условиях. Ответ подтвердите расчетом.



6. Определите, какая из реакций термодинамически возможна при стандартных условиях:



Ответ подтвердите расчетом.

7. На основании стандартных теплот образования и стандартных энтропий соответствующих веществ (приложение А) вычислите  $\Delta G_{298}^{\circ}$  реакции, протекающей по уравнению:  $\text{CO}_{(г)} + \text{H}_2\text{O}_{(ж)} = \text{CO}_{2(г)} + \text{H}_{2(г)}$ .

### Практическое занятие № 3

## РАСЧЕТ КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Значение константы скорости химической реакции  $k$  зависит от природы реагирующих веществ, температуры, присутствия катализаторов и не зависит от концентраций веществ.

Константа скорости реакции численно равна скорости реакции при концентрации каждого из реагирующих веществ, равной 1 моль/л, или в случае порядков реакции по каждому реагенту, равных 0.

Размерность константы скорости реакции зависит от порядка реакции.

### Примеры решения задач

**Пример 7.** Скорость какой реакции больше, если за единицу времени в единице объема образовалось в результате первой реакции 9 г водяного пара, в результате второй реакции – 3,65 г хлористого водорода?

Решение: Скорость реакции измеряется количеством молей вещества, которое образуется в единице объема за единицу времени. Молярная масса воды  $M_{\text{H}_2\text{O}}=18$  г/моль, молярная масса хлористого водорода  $M_{\text{HCl}}=36,5$  г/моль, тогда скорость первой реакции

$$v_1 = \frac{9}{18} = 0,5 \text{ моль}/(\text{л} \cdot \text{с}),$$

а скорость второй реакции

$$v_2 = \frac{3,65}{36,5} = 0,1 \text{ моль}/(\text{л} \cdot \text{с}).$$

Скорость образования водяных паров больше, так как число молей образования водяного пара больше, чем число молей образования хлористого водорода.

**Пример 8.** Скорость химической реакции  $A + 2B = C$  при концентрациях реагирующих веществ  $[A] = 0,4$  моль/л и  $[B] = 0,5$  моль/л составила 0,012 моль/(л·мин). Найдите значение константы скорости реакции.

Решение: Выражение основного закона химической кинетики для данной реакции имеет вид:

$$v = k \cdot c_A \cdot c_B^2.$$

Отсюда

$$k = \frac{v}{c_A \cdot c_B^2} = \frac{0,012 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л} \cdot \text{МИН}}}{0,4 \text{ МОЛЬ} \cdot \left(0,5 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}}\right)^2} = 0,12 \frac{\text{Л}^2}{\text{МИН} \cdot \text{МОЛЬ}^2}.$$

**Пример 9.** Рассчитайте изменение константы скорости реакции, имеющей энергию активации 72 кДж/моль, при увеличении температуры от 330 до 400 К.

Решение: Запишем уравнение Аррениуса:

$$\lg \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \frac{E_a}{2,3R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right),$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $R = 8,32$  Дж/(К · моль).

Подставляя данные задачи в уравнение, получим:

$$\lg \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \frac{72 \cdot 10^3}{2,3 \cdot 8,32} \left( \frac{1}{330} - \frac{1}{400} \right) = 2.$$

Отсюда:

$$\frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = 10^2.$$

**Пример 10.** Во сколько раз увеличится константа скорости химической реакции при повышении температуры на 30 °С, если  $\gamma = 2,8$ ?

Решение: В соответствии с правилом Вант-Гоффа отношение констант скоростей реакции при двух температурах может быть записано следующим образом:

$$\frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \gamma^{\frac{\Delta T}{10}}.$$

Подставив в это уравнение данные задачи, получим:

$$\frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = 2,8^{\frac{30}{10}} \approx 22.$$

### Задачи для самостоятельного решения

1. Скорость химической реакции  $2\text{NO}_{(г)} + \text{O}_{2(г)} = 2\text{NO}_{(г)}$  при концентрациях реагирующих веществ  $[\text{NO}] = 0,3$  моль/л и  $[\text{O}_2] = 0,1$  моль/л составила  $1,1 \cdot 10^{-3}$  моль/(л·с). Найдите значение константы скорости реакции.

2. Во сколько раз увеличится константа скорости химической реакции при повышении температуры на  $30^\circ\text{C}$ , если  $\gamma = 3,2$ ?

3. Скорость химической реакции  $\text{A} + 3\text{B} = \text{C}$  при концентрациях реагирующих веществ  $[\text{A}] = 0,3$  моль/л и  $[\text{B}] = 0,4$  моль/л составила  $0,016$  моль/(л·мин). Найдите значение константы скорости реакции.

4. Рассчитайте, как изменяется константа скорости реакции, имеющей энергию активации  $54$  кДж/моль, при увеличении температуры от  $20$  до  $50^\circ\text{C}$ .

## Практическое занятие № 4

### ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Скорость химической реакции зависит от природы реагирующих веществ, их концентрации, присутствия катализаторов, а также температуры. В случае гетерогенных химических реакций, как уже указывалось выше, скорость будет также зависеть от площади поверхности раздела между фазами.

#### Примеры решения задач

**Пример 11.** Как изменится скорость реакции:  $2\text{NO}_{(г)} + \text{O}_{2(г)} \rightarrow 2\text{NO}_{2(г)}$ , если увеличить концентрацию NO в три раза?

Решение: Согласно закону действующих масс запишем выражение для скорости реакции:

$$v_1 = k \cdot c_{\text{NO}}^2 \cdot c_{\text{O}_2}.$$

При увеличении концентрации NO в три раза скорость реакции

$$v_2 = k \cdot (3c_{\text{NO}})^2 \cdot c_{\text{O}_2} = 9k \cdot c_{\text{NO}}^2 \cdot c_{\text{O}_2}.$$

Тогда

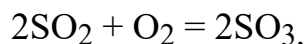
$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{(9k \cdot c_{\text{NO}}^2 \cdot c_{\text{O}_2})}{(k \cdot c_{\text{NO}}^2 \cdot c_{\text{O}_2})} = 9,$$

откуда

$$v_2 = 9v_1.$$

Таким образом, скорость реакции увеличится в 9 раз.

**Пример 12.** Определите, как изменится скорость реакции



если давление в системе увеличить в 2 раза.

Решение: Увеличение давления в системе в 2 раза вызовет уменьшение объема системы в два раза, что приведет к возрастанию концентрации реагирующих веществ в два раза.

Согласно закону действующих масс запишем начальную скорость реакции:

$$v_1 = k \cdot c_{\text{SO}_2}^2 \cdot c_{\text{O}_2}$$

и, соответственно, скорость реакции при увеличении давления в два раза:

$$v_2 = k \cdot (2c_{\text{SO}_2})^2 \cdot 2c_{\text{O}_2} = 8k \cdot c_{\text{SO}_2} \cdot c_{\text{O}_2}.$$

Тогда

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{(8k \cdot c_{\text{SO}_2}^2 \cdot c_{\text{O}_2})}{(k \cdot c_{\text{SO}_2}^2 \cdot c_{\text{O}_2})} = 8.$$

Отсюда

$$v_2 = 8v_1.$$

Скорость реакции увеличится в 8 раз.

**Пример 13.** При температуре 40 °С скорость реакции образования вещества *A* равна 0,5 моль/(л·с). Как изменится скорость этой реакции, если повысить температуру до 80 °С? Температурный коэффициент реакции равен 2.

Решение: В соответствии с правилом Вант-Гоффа о зависимости скорости реакции от температуры запишем выражение скорости реакции при 80 °С:

$$v_{80} = v_{40} \cdot \gamma^{(80-40)/10}.$$

Подставив в уравнение данные задачи, получим:

$$v_{80} = 0,5 \cdot 2^{(80-40)/10} \cdot 0,5 \cdot 2^4 = 8 \text{ моль/(л·с)}.$$

**Пример 14.** На сколько градусов следует повысить температуру системы, чтобы скорость протекания реакции в ней возросла в 20 раз ( $\gamma = 2,7$ )?

Решение: По правилу Вант-Гоффа отношение скоростей реакций при двух температурах может быть записано следующим образом:

$$\frac{v_{T_2}}{v_{T_1}} = \gamma^{\frac{\Delta T}{10}}.$$

Следовательно, повышение температуры  $\Delta T$ , приводящее к увеличению скорости в 20 раз составит:

$$\Delta T = 10 \cdot \log_{\gamma} \frac{v_{T_2}}{v_{T_1}}.$$

Подставив в это уравнение данные задачи, получим:

$$\Delta T = 10 \cdot \log_{2,7} 20 \approx 10 \cdot \ln 20 = 30 \text{ К.}$$

**Пример 15.** Вычислите температурный коэффициент скорости реакции, если константа скорости равна 0,0005 при 90 °С и 0,0623 – при 140 °С.

Решение: В соответствии с правилом Вант-Гоффа:

$$\frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \gamma^{\frac{(T_2 - T_1)}{10}}.$$

Следовательно, температурный коэффициент скорости реакции

$$\gamma = \frac{T_2 - T_1}{10} \sqrt[\frac{T_2 - T_1}{10}]{\frac{k_{T_2}}{k_{T_1}}} = \frac{(140 - 90)}{10} \sqrt[\frac{(140 - 90)}{10}]{\frac{0,0623}{0,0005}} = \sqrt[5]{124,6} = 2,62.$$

### Задачи для самостоятельного решения

1. Как изменится скорость реакции  $2\text{NO}_{(г)} + \text{O}_{2(г)} = 2\text{NO}_{2(г)}$ , если концентрацию  $\text{O}_2$  увеличить: а) в четыре раза? б) в три раза?

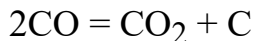
2. При температуре 30 °С скорость реакции образования вещества А равна 0,6 моль/(л·с). Как изменится скорость этой реакции, если повысить температуру до 70 °С? Температурный коэффициент реакции равен 3.

3. Как изменится скорость реакции  $2\text{NO}_{(г)} + \text{O}_{2(г)} = 2\text{NO}_{2(г)}$ , если давление в системе уменьшить в три раза?

4. На сколько градусов следует понизить температуру системы, чтобы скорость протекания реакции в ней понизилась в 30 раз ( $\gamma = 2,7$ )?

5. Во сколько раз следует увеличить концентрацию оксида углерода (II) в системе  $2\text{CO} = \text{CO}_2 + \text{C}$ , чтобы скорость прямой реакции увеличилась в три раза?

6. Во сколько раз следует увеличить давление, чтобы скорость реакции образования  $\text{CO}_2$



возросла в 100 раз?

## Практическое занятие № 5

### РАСЧЕТ КОНСТАНТ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ И КОНЦЕНТРАЦИЙ РЕАГИРУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ

Величина константы равновесия позволяет судить о полноте протекания реакции. Для необратимых реакций  $K_C \rightarrow \infty$ , поскольку равновесная концентрация продуктов реакции намного выше концентрации исходных веществ. В случае же, если равновесие сильно смещено в сторону исходных веществ, то значение константы равновесия близко к нулю.

#### Примеры решения задач

**Пример 16.** Определите температуру  $T$ , при которой установится равновесие реакции  $\text{CaO}_{(к)} + \text{CO}_{2(к)} = \text{CaCO}_{3(к)}$ .

Решение: Определяем величины изменения энтальпии и энтропии реакции:

$$\begin{aligned}\Delta H_{298 \text{ р-ции}}^0 &= \Delta H_{298 \text{ CaCO}_3}^0 - (\Delta H_{298 \text{ CaO}}^0 + \Delta H_{298 \text{ CO}_2}^0) = \\ &= -1207,1 - [(-635,5) - (-393,51)] = -965,11 \text{ кДж};\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta S_{298 \text{ р-ции}}^0 &= S_{298 \text{ CaCO}_3}^0 - (S_{298 \text{ CaO}}^0 + S_{298 \text{ CO}_2}^0) = \\ &= 92,88 - (39,7 + 213,68) = -160,5 \text{ Дж/К} = -0,1605 \text{ кДж/К}.\end{aligned}$$

В состоянии равновесия  $\Delta H_{298 \text{ р-ции}}^0 = T \cdot \Delta S_{298 \text{ р-ции}}^0$ .

Тогда температура будет равна:

$$T = \frac{\Delta H_{298 \text{ р-ции}}^0}{S_{298 \text{ р-ции}}^0} = \frac{-965,11}{-0,1605} = 6013,15 \text{ К}.$$

**Пример 17.** Рассчитайте исходные концентрации веществ А и В в гомогенной системе  $A + 3B \leftrightarrow 2C$ , если равновесные концентрации  $A = 0,1$  моль/л,  $B = 0,2$  моль/л,  $C = 0,7$  моль/л.

Решение: Известно, что исходная концентрация вещества равна сумме равновесной концентрации и убыли концентрации, обусловленной протеканием реакции (т. е. концентрацией прореагировавшего вещества):

$$c_{\text{исх}} = c_{\text{равн}} + c_{\text{прореаг}}$$



Чтобы найти  $c_{\text{исх}}^A$ , надо знать, сколько вещества А прореагировало.

Рассчитываем  $c_{\text{прореаг}}$ , составляя пропорцию по уравнению реакций:

2 моль/л С получено из 1 моль/л А

0,7 моль/л С – из  $x$  моль/л А

$$x = \frac{0,7 \cdot 1}{2} = 0,35 \text{ моль/л.}$$

Тогда

$$c_{\text{исх}}^A = c_{\text{равн}}^A + c_{\text{прореаг}}^A = 0,1 + 0,35 = 0,45 \text{ моль/л.}$$

Рассчитываем исходную концентрацию вещества В:

$$c_{\text{исх}}^B = c_{\text{равн}}^B + c_{\text{прореаг}}^B.$$

Для нахождения  $c_{\text{прореаг}}^B$  составим пропорцию:

2 моль/л С получено из 3 моль/л В

0,7 моль/л С –  $x$  моль/л В

$$x = \frac{0,7 \cdot 3}{2} = 1,05 \text{ моль/л.}$$

Тогда исходная концентрация В равна:

$$c_{\text{исх}}^B = 0,2 + 1,05 = 1,25 \text{ моль/л.}$$

**Пример 18.** Рассчитайте равновесные концентрации веществ в системе  $A + B \leftrightarrow C + D$  при условии, что исходные концентрации веществ:  $A = 1$  моль/л,  $B = 5$  моль/л. Константа равновесия равна 1.

**Решение:** Предположим, что к моменту равновесия прореагировало  $x$  молей вещества А. Исходя из уравнения реакции, равновесные концентрации будут равны:

$$c_{\text{равн}}^D = c_{\text{прореаг}}^A; \quad c_{\text{равн}}^C = c_{\text{прореаг}}^A;$$

$$c_{\text{равн}}^A = c_{\text{исх}}^A - c_{\text{прореаг}}^A = (1 - x);$$

$$c_{\text{равн}}^B = c_{\text{исх}}^B - c_{\text{прореаг}}^B = (5 - x).$$

Так как по уравнению реакции вещества В израсходовано в ходе реакции столько же, сколько прореагировало вещества А.

Подставляем значения равновесных концентраций в выражение для константы равновесия:

$$K_C = \frac{c_{\text{равн}}^C \cdot c_{\text{равн}}^D}{c_{\text{равн}}^A \cdot c_{\text{равн}}^B}$$

и находим  $x$ :

$$1 = \frac{x^2}{(1-x) \cdot (5-x)} \Rightarrow x = \frac{5}{6} \text{ моль/л.}$$

Тогда

$$c_{\text{равн}}^A = 1 - \frac{5}{6} = \frac{1}{6} \text{ моль/л.};$$

$$c_{\text{равн}}^B = 5 - \frac{5}{6} = 4\frac{1}{6} \text{ моль/л.}$$

**Пример 19.** Равновесие системы  $A + B \leftrightarrow AB$  установилось при следующих концентрациях веществ:  $[A] = [B] = [AB] = 0,01$  моль/л. Рассчитайте константу равновесия и исходные концентрации веществ.

Решение: Константа равновесия равна:

$$K_C = \frac{[AB]}{[A] \cdot [B]} = \frac{0,1}{0,1 \cdot 0,1} = 10.$$

Рассчитываем исходные концентрации веществ:

$$c_{\text{исх}}^A = c_{\text{равн}}^A + c_{\text{прореаг}}^A; \quad c_{\text{исх}}^B = c_{\text{равн}}^B + c_{\text{прореаг}}^B.$$

По уравнению реакции:

$$c_{\text{прореаг}}^A = c_{\text{равн}}^{AB} = 0,01 \text{ моль/л.};$$

$$c_{\text{прореаг}}^B = c_{\text{равн}}^{AB} = 0,01 \text{ моль/л.}$$

Тогда

$$c_{\text{исх}}^A = 0,01 + 0,01 = 0,02 \text{ моль/л.};$$

$$c_{\text{исх}}^B = 0,01 + 0,01 = 0,02 \text{ моль/л.}$$

**Пример 20.** Константа равновесия гомогенной системы  $2A + B = 3C$  при  $300^\circ\text{C}$  равна  $0,2$ . Равновесные концентрации веществ  $B$  и  $C$  составили:  $[B] = 0,40$  моль/л,  $[C] = 0,20$  моль/л. Вычислите равновесную и начальную концентрации вещества  $A$ .

Решение: Константа равновесия реакции

$$K_C = \frac{[C]^3}{[A]^2 \cdot [B]},$$

отсюда, равновесная концентрация вещества А равна:

$$[A] = \sqrt{\frac{[C]^3}{K_C \cdot [B]}} = \sqrt{\frac{0,20^3}{0,20 \cdot 0,40}} \approx 0,32 \text{ моль/л.}$$

Начальная концентрация вещества А равна сумме равновесной концентрации и убыли концентрации вещества А в ходе протекания реакции:

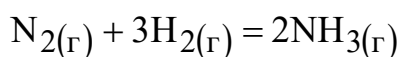
$$c_{\text{нач}}^A = [A] + c_{\text{прореаг}}^A.$$

В свою очередь, убыль концентрации вещества А в ходе протекания реакции  $c_{\text{прореаг}}^A$ , как видно из уравнения реакции, составляет  $2/3$  от равновесной концентрации вещества С:

$$c_{\text{прореаг}}^A = \frac{2}{3} \cdot 0,20 \approx 0,13 \text{ моль/л.}$$

Тогда  $c_{\text{нач}}^A = 0,32 + 0,13 = 0,45 \text{ моль/л.}$

**Пример 21.** Вычислите константу равновесия обратимой реакции



если равновесная концентрация  $[\text{NH}_3] = 0,06 \text{ моль/л}$ , а исходные концентрации веществ  $c_{\text{исх}}^{\text{N}_2} = 0,16 \text{ моль/л}$ ,  $c_{\text{исх}}^{\text{H}_2} = 0,28 \text{ моль/л}$ .

Решение: Константа равновесия реакции

$$K_C = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2] \cdot [\text{H}_2]^3}.$$

Из уравнения реакции видно, что для образования 2 моль аммиака необходимо, чтобы прореагировали 1 моль азота и 3 моль водорода. Следовательно, для образования в каждом литре реакционного объема 0,06 моль аммиака необходимо, чтобы прореагировало  $0,06/2 = 0,03 \text{ моль}$  азота и  $(0,06 \cdot 3)/2 = 0,09 \text{ моль}$  водорода. Таким образом, получим:

$$[\text{N}_2] = c_{\text{исх}}^{\text{N}_2} - c_{\text{прореаг}}^{\text{N}_2} = 0,16 - 0,03 = 0,13 \text{ моль/л};$$

$$[\text{H}_2] = c_{\text{исх}}^{\text{H}_2} - c_{\text{прореаг}}^{\text{H}_2} = 0,28 - 0,09 = 0,19 \text{ моль/л}.$$

Подставляем полученные значения в выражение для константы равновесия реакции и находим ее значение:

$$K_C = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2] \cdot [\text{H}_2]^3} = \frac{0,06^2}{0,13 \cdot 0,19} \approx 4,04 \text{ (моль/л)}^{-2}.$$

**Пример 22.** Константа равновесия системы  $\text{H}_{2(\text{г})} + \text{Cl}_{2(\text{г})} = 2\text{HCl}_{(\text{г})}$  при некоторой температуре равна 2. Вычислите процентный состав смеси в состоянии равновесия, если начальные концентрации  $\text{H}_2$  и  $\text{Cl}_2$  составляют по 1 моль/л.

Решение: Константа равновесия реакции

$$K_C = \frac{[\text{HCl}]^2}{[\text{H}_2] \cdot [\text{Cl}_2]}.$$

Предположим, что к моменту равновесия в 1 л реакционного объема образовалось  $x$  моль  $\text{HCl}$ . Как видно из уравнения реакции, для этого необходимо, чтобы прореагировало  $x/2$  моль  $\text{H}_2$  и  $x/2$  моль  $\text{Cl}_2$ . Тогда равновесные концентрации как водорода, так и хлора будут равны  $(1 - x/2)$  моль/л.

Подставим равновесные концентрации веществ в выражение для константы равновесия:

$$K_C = \frac{x^2}{\left(1 - \frac{x}{2}\right) \cdot \left(1 - \frac{x}{2}\right)} = 2.$$

Решая полученное квадратное уравнение, находим:

$$[\text{HCl}] \approx 0,83 \text{ моль/л};$$

$$[\text{H}_2] = [\text{Cl}_2] = 1 - 0,83/2 \approx 0,59 \text{ моль/л}.$$

Общая равновесная концентрация всех трех газов

$$[\text{H}_2] + [\text{Cl}_2] + [\text{HCl}] = 0,59 + 0,59 + 0,83 = 2,01 \text{ моль/л.}$$

Тогда процентное содержание для каждого из газов:

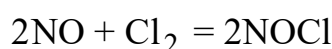
$$[\text{H}_2] = \frac{0,59 \text{ моль/л}}{2,01 \text{ моль/л}} \cdot 100 \% \approx 29,4 \%;$$

$$[\text{Cl}_2] = \frac{0,59 \text{ моль/л}}{2,01 \text{ моль/л}} \cdot 100 \% \approx 29,4 \%;$$

$$[\text{HCl}] = \frac{0,83 \text{ моль/л}}{2,01 \text{ моль/л}} \cdot 100 \% \approx 41,2 \%. .$$

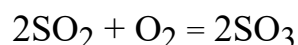
### Задачи для самостоятельного решения

1. Исходные концентрации оксида азота и хлора в системе



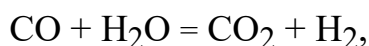
составляют соответственно 0,6 и 0,3 моль/л. Вычислите константу равновесия, если к моменту наступления равновесия прореагировало 25 % оксида азота.

2. Равновесные концентрации в системе



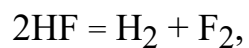
составляли, соответственно:  $[\text{SO}_2] = 0,03 \text{ моль/л}$ ,  $[\text{O}_2] = 0,05 \text{ моль/л}$ ,  $[\text{SO}_3] = 0,01 \text{ моль/л}$ . Вычислите константу равновесия и исходные концентрации оксида серы (IV) и кислорода.

3. Исходные концентрации оксида углерода (II) и воды равны и составляют 0,04 моль/л. Вычислите равновесные концентрации CO, H<sub>2</sub>O и H<sub>2</sub> в системе



если равновесная концентрация оксида углерода (IV) оказалась равной 0,02 моль/л. Вычислите константу равновесия.

3. Определите равновесную концентрацию водорода в системе



если исходная концентрация фтороводорода составляла 0,06 моль/л, а константа равновесия  $K = 0,025$ .

4. Константа равновесия гомогенной системы  $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$  при температуре 350 °С равна 0,15. Равновесные концентрации водорода и аммиака соответственно равны 0,3 и 0,1 моль/л. Вычислите равновесную и начальную концентрации  $\text{N}_2$ .

## Практическое занятие № 6

### ВЛИЯНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ ВНЕШНИХ УСЛОВИЙ НА РАВНОВЕСИЕ. ПРИНЦИП ЛЕ ШАТЕЛЬЕ

При изменении внешних условий происходит смещение химического равновесия, выражающееся в изменении равновесных концентраций исходных веществ и продуктов реакции. Направление смещения равновесия определяется принципом Ле-Шателье: если на систему, находящуюся в равновесии, оказывается внешнее воздействие, то равновесие смещается в том направлении, которое ослабляет внешнее воздействие.

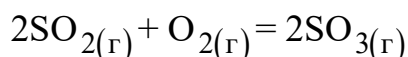
Химическое равновесие можно сместить путём изменения концентрации реагирующих веществ, температуры, давления.

#### Примеры решения задач

**Пример 23.** В системе установилось равновесие:  $2A + B_2 \leftrightarrow 2AB$ ;  $\Delta H > 0$ . В каком направлении сместится равновесие при уменьшении температуры?

Решение: Данная прямая реакция является эндотермической, т. е. идет с поглощением тепла, поэтому при уменьшении температуры в системе, равновесие в соответствии с принципом Ле-Шателье сместится в сторону экзотермической реакции, которая в данной системе является обратной. Таким образом, равновесие сместится влево ( $\leftarrow$ ).

**Пример 24.** В состоянии равновесия системы



концентрации участвующих в реакции веществ составили:

$$[SO_2] = 0,4 \text{ моль/л}; [O_2] = 0,2 \text{ моль/л}; [SO_3] = 0,4 \text{ моль/л}.$$

Как изменятся скорости прямой и обратной реакций, если давление увеличится в 4 раза? В каком направлении сместится равновесие?

Решение: Для реакций, при которых все участвующие в них вещества находятся в газовой фазе, изменение давления равноценно изменению концентрации веществ. Записываем кинетические уравнения прямой и обратной реакций.

Для прямой реакции:

– до увеличения давления

$$\begin{aligned}v_{\text{пр1}} &= k_{\text{пр}} \cdot c_{\text{SO}_2}^2 \cdot c_{\text{O}_2} = k_{\text{пр}} \cdot (0,4 \text{ моль/л})^2 \cdot 0,2 \text{ моль/л} = \\ &= k_{\text{пр}} \cdot 0,032 \text{ (моль/л)}^3 ;\end{aligned}$$

– после увеличения давления в 4 раза

$$\begin{aligned}v_{\text{пр2}} &= k_{\text{пр}} \cdot (4 \cdot c_{\text{SO}_2})^2 \cdot 4 \cdot c_{\text{O}_2} = k_{\text{пр}} \cdot (1,6 \text{ моль/л})^2 \cdot 0,8 \text{ моль/л} = \\ &= k_{\text{пр}} \cdot 2,048 \text{ (моль/л)}^3 .\end{aligned}$$

Таким образом, увеличение скорости прямой реакции составило:

$$\frac{v_{\text{пр2}}}{v_{\text{пр1}}} = \frac{k_{\text{пр}} \cdot 2,048 \text{ (моль/л)}^3}{k_{\text{пр}} \cdot 0,032 \text{ (моль/л)}^3} = 64 ,$$

т. е. увеличение давления в четыре раза приводит к увеличению скорости прямой реакции в 64 раза.

Для обратной реакции:

– до увеличения давления

$$v_{\text{обр1}} = k_{\text{обр}} \cdot c_{\text{SO}_3}^2 = k_{\text{обр}} \cdot (0,4 \text{ моль/л})^2 = k_{\text{обр}} \cdot 0,16 \text{ (моль/л)}^2 ;$$

– после увеличения давления в 4 раза

$$v_{\text{обр2}} = k_{\text{обр}} \cdot (4 \cdot c_{\text{SO}_3})^2 = k_{\text{обр}} \cdot (1,6 \text{ моль/л})^2 = k_{\text{обр}} \cdot 2,56 \text{ (моль/л)}^2 .$$

Следовательно, увеличение скорости составило:

$$\frac{v_{\text{обр2}}}{v_{\text{обр1}}} = \frac{k_{\text{обр}} \cdot 2,56 \text{ (моль/л)}^2}{k_{\text{обр}} \cdot 0,16 \text{ (моль/л)}^2} = 16 ,$$

т. е. увеличение давления в 4 раза приводит к увеличению скорости обратной реакции в 16 раз.

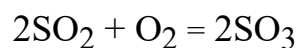
Увеличение давления в 4 раза сопровождается увеличением скорости прямой реакции в большей степени по сравнению со скоростью обратной реакции (64 и 16 раз, соответственно). Следовательно, равновесие смещается в сторону прямой реакции.

### Задачи для самостоятельного решения

1. В каком направлении и почему сместится равновесие экзотермической реакции  $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$  при повышении температуры?



2. В каком направлении и почему сместится равновесие реакции, протекающей в газовой фазе



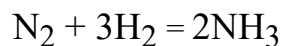
при повышении давления?

3. В каком направлении и почему сместится равновесие реакции



при увеличении концентрации азота?

4. В каком направлении и почему сместится равновесие реакции



при уменьшении концентрации аммиака?

## Практические занятия № 7–8

### ПОСТРОЕНИЕ ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ

**Цель работы:** изучить основные положения теории фазового равновесия сплавов и методику построения диаграмм состояния с помощью метода термического анализа.

#### Краткие теоретические сведения

**Основные определения и правило фаз.** Диаграмма состояния – графическое изображение состояния сплава в зависимости от его температуры и состава.

Диаграмма состояния показывает устойчивые (равновесные) состояния, т. е. состояния сплава, которые при данных условиях обладают минимумом свободной энергии. Поэтому диаграмму состояния также называют диаграммой равновесия.

Фазой называется однородная часть сплава, отделенная от других частей поверхностью раздела. При переходе через поверхность раздела химический состав или структура сплава изменяются скачкообразно.

Однородная жидкость является однофазной системой, а механическая смесь двух видов кристаллов – двухфазной, так как каждый кристалл отличается от другого по составу или по строению, и они отделены один от другого поверхностью раздела.

Компоненты сплава – простые вещества, образующие сплав. Чистый металл представляет собой однокомпонентную систему, сплавы из двух металлов – двухкомпонентную и т. д.

Число степеней свободы (вариантность системы) – число внешних и внутренних факторов, которые можно изменять без изменения числа фаз в системе.

Если число степеней свободы равно нулю (инвариантная система), то нельзя изменить внешние и внутренние факторы системы без того, чтобы это не вызвало изменения числа фаз. Если число степеней свободы равно единице (моновариантная система), то возможно изменение в некоторых пределах температуры или концентрации и это не вызовет уменьшения или увеличения числа фаз.

Правило фаз или закон Гиббса представляет собой математическое выражение условия равновесия системы. Для металлов и сплавов, находящихся при постоянном давлении, закон Гиббса имеет вид:

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

где  $C$  – количество степеней свободы;  $K$  – количество компонентов сплава;  $\Phi$  – количество фаз сплава.

Степень свободы чистого однокомпонентного металла ( $K = 1$ ) в процессе кристаллизации изменяется следующим образом. Когда металл находится в жидком состоянии, т. е.  $\Phi = 1$  (одна фаза – жидкость),  $C = 1 - 1 + 1 = 1$ . Температуру в данном случае можно изменять в некоторых пределах, не изменяя агрегатного состояния металла.

В момент кристаллизации  $\Phi = 2$  (две фазы – твердая и жидкая),  $C = 1 - 2 + 1 = 0$ . Это означает, что две фазы находятся в равновесии при строго определенной температуре (температуре кристаллизации). Увеличение или уменьшение температуры приведет к уменьшению количества фаз – одна из фаз пропадет, и система станет моновариантной ( $C = 1$ ).

### **Построение диаграмм состояния термическим методом**

Для построения диаграмм состояния пользуются результатами термического анализа. Термический анализ заключается в наблюдении за изменением температуры расплавленного вещества в процессе его охлаждения и кристаллизации. По результатам наблюдений строят зависимости температуры сплава от времени, которые называются кривыми охлаждения. По остановкам и перегибам на кривых охлаждения, вызванных тепловыми эффектами превращений, определяют температуры превращений.

Схема установки для проведения термического анализа представлена на рис. 1.

Установка включает тигельную печь 1, которая нагревается с помощью электрического нагревательного элемента 3. В печь устанавливают стакан из термостойкого материала 11, в который помещают исследуемый сплав 12. Измерения температуры сплава проводят посредством термоэлектрического термометра, включающего термопару 8, соединительные провода 9 и милливольтметр 7. Горячий спай термопары изолируют от сплава фарфоровым или кварцевым колпачком. Для измерения времени охлаждения сплава пользуются секундомером 10.

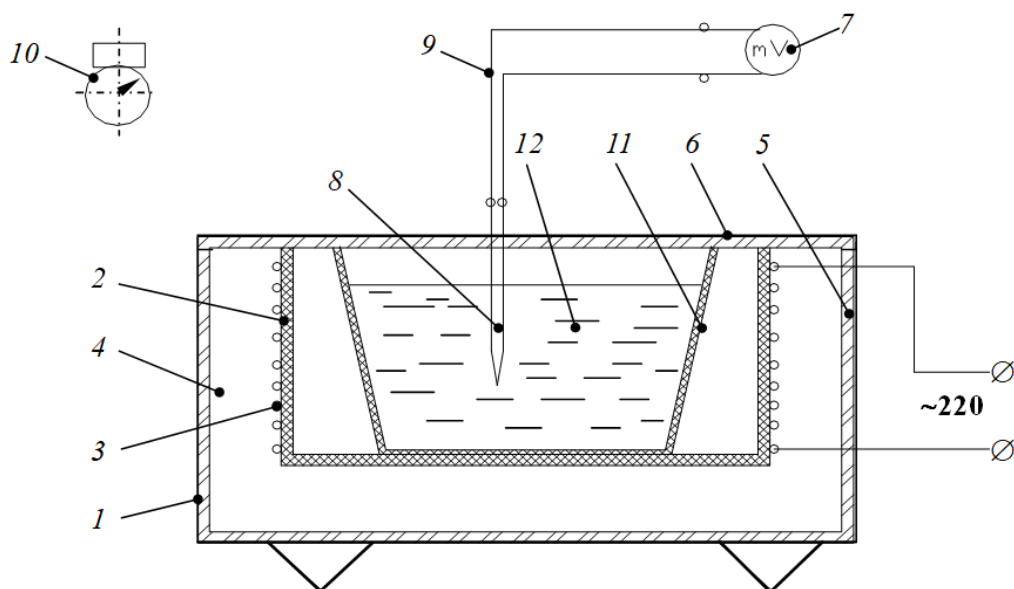


Рис. 1. Схема установки для проведения термического анализа: 1 – тигельная печь; 2 – тигель; 3 – электронагреватель; 4 – теплоизоляционный материал; 5 – корпус; 6 – крышка; 7 – милливольтметр, 8 – термопара; 9 – соединительные провода; 10 – секундомер; 11 – стакан; 12 – сплав

### Диаграмма состояния сплавов, образующих механические смеси из чистых компонентов

Рассмотрим порядок построения диаграмм состояния сплавов на примере сплава, образующего механические смеси из чистых компонентов. С некоторым приближением можно принять, что такой системой является сплав свинца с сурьмой (Pb – Sb).

Для построения диаграммы равновесия строят кривые охлаждения компонентов сплава и нескольких сплавов различного состава (рис. 2, а). Кривая I относится к чистому свинцу. На кривой охлаждения отрезок OA соответствует охлаждению жидкого свинца, на участке  $A-A^1$  при температуре  $327^\circ\text{C}$  протекает кристаллизация свинца, участок  $A^1-I$ , соответствует охлаждению твердого свинца.

Кривая II относится к сплаву, содержащему 94 % Pb и 6 % Sb. На участке 0–2 протекает процесс охлаждения сплава в жидком состоянии. Кристаллизация свинца происходит на участке 2–3 при переменной температуре, так как число степеней свободы на этом участке равно единице ( $K = 2, \Phi = 2$ ):

$$C = K - \Phi + 1 = 2 - 2 + 1 = 1.$$

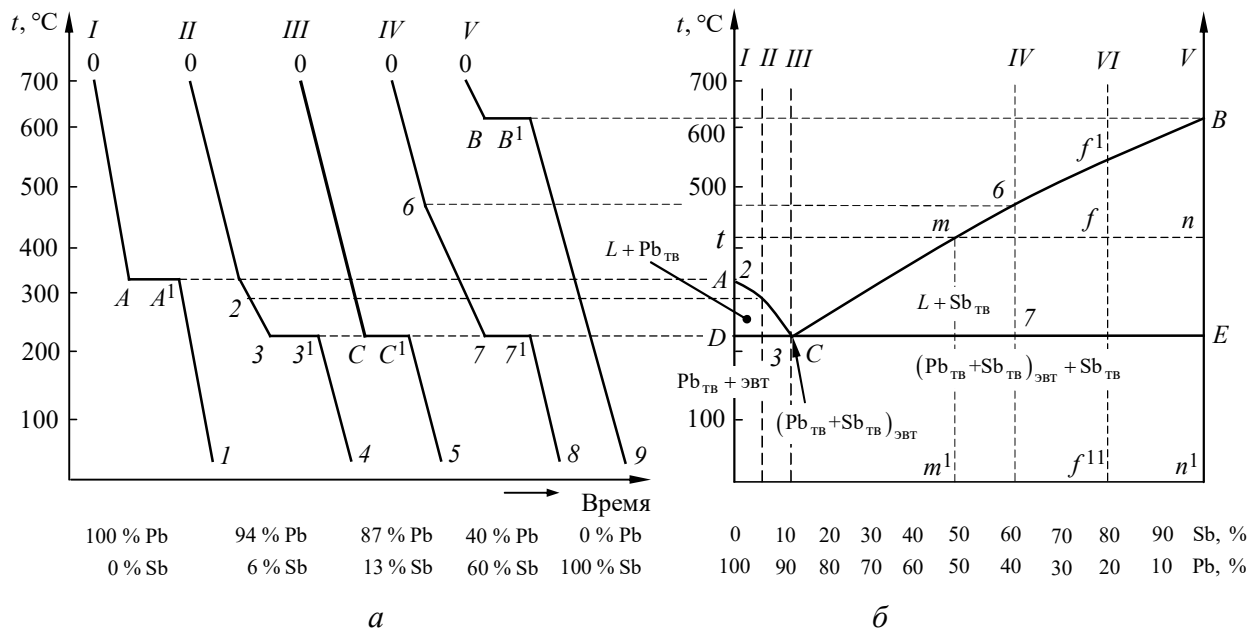


Рис. 2. Кривые охлаждения (а) и диаграмма состояния (б) сплава свинец – сурьма (Pb–Sb)

На участке кривой охлаждения  $3-3^1$  происходит одновременная кристаллизация из жидкости кристаллов свинца и сурьмы. Процесс протекает при постоянной температуре, так как количество степеней свободы в данном случае равно нулю. Действительно,  $K = 2$  и  $\Phi = 3$  (жидкость, кристаллы свинца, кристаллы сурьмы):

$$C = 2 - 3 + 1 = 0.$$

На участке  $3^1-4$  протекает процесс охлаждения сплава в твердом состоянии.

Механическая смесь двух (или более) видов кристаллов, одновременно кристаллизующихся из жидкости, называется эвтектикой (греч. *eutektos* – легко плавящийся).

Если при охлаждении сплава отсутствует предварительное выделение из жидкости какого-либо из его компонентов, а кристаллизация осуществляется только путем выпадения эвтектики, то такой сплав называется эвтектическим. Сплав эвтектического состава имеет минимальную температуру плавления среди других сплавов данной системы.

На кривой охлаждения эвтектического сплава III отрезок  $0-C$  соответствует охлаждению жидкого сплава, отрезок  $C-C^1$  – кристаллизации эвтектики, а  $C^1-5$  – охлаждению твердого сплава. Кривые охлаждения IV и V иллюстрируют процессы охлаждения сплава, содержащего 40 % Pb и 60 % Sb, и чистой сурьмы.

Температуры, соответствующие началу процесса кристаллизации компонентов и сплавов (точки *A*, 2, *C*, 7, *B*), называются точками ликвидус (лат. *liquidus* – жидкий), а температуры, отвечающие концу процесса кристаллизации (точки 3 и 7) – точками солидус (лат. *solidus* – твердый). Указанные точки также называются критическими температурами. Для компонентов сплава и эвтектики температуры начала и конца кристаллизации совпадают (табл. 1).

Таблица 1

Критические температуры сплава Pb – Sb

Состав сплава, %		Температура, °C	
свинец	сурьма	начала кристаллизации	конца кристаллизации
100	0	327	327
94	6	300	246
87	13	246	246
40	60	465	246
0	100	631	631

Диаграмму состояния сплава (рис. 2, б) строят в координатах температура (ось ординат) – состав сплава (ось абсцисс). Для построения диаграммы на ее поле наносят точки ликвидус и солидус компонентов и сплавов. Соединяя точки ликвидус, получают линию ликвидус диаграммы – линия *ACB*, а точки солидус – линию солидус *DCE*. Точки *A* и *B* диаграммы (рис. 2, б) определяют температуры кристаллизации чистых компонентов – свинца и сурьмы, соответственно. Точка *C* называется эвтектической точкой, она определяет состав эвтектического сплава. Сплавы, расположенные левее точки *C*, называются доэвтектическими сплавами, а сплавы, расположенные правее эвтектической точки, – заэвтектическими.

Выше линии ликвидус *ACB* сплав однофазный – он находится в жидком состоянии *L*. В области диаграммы *ACD* сплав двухфазный, сплав состоит из жидкости и твердого свинца  $Pb_{ТВ}$ . Область *BCE* также двухфазная, здесь сплав состоит из жидкости и твердой сурьмы  $Sb_{ТВ}$ . Ниже линии солидус *DCE* сплав находится в твердом состоянии и включает две фазы –  $Pb_{ТВ}$  и  $Sb_{ТВ}$ . Эвтектика  $(Pb_{ТВ} + Sb_{ТВ})_{ЭВТ}$  кристаллизующаяся ниже точки *C*, не является самостоятельной фазой, а представляет собой простую механическую смесь двух кристаллических фаз – кристаллов свинца и сурьмы. Доэвтектические сплавы ниже линии *DCE* состоят из эвтектики и твердого свинца, заэвтектические – из эвтектики и твердой сурьмы.

Диаграмма состояния сплавов, образующих механические смеси из чистых компонентов для произвольного сплава представлена на рис. 3.

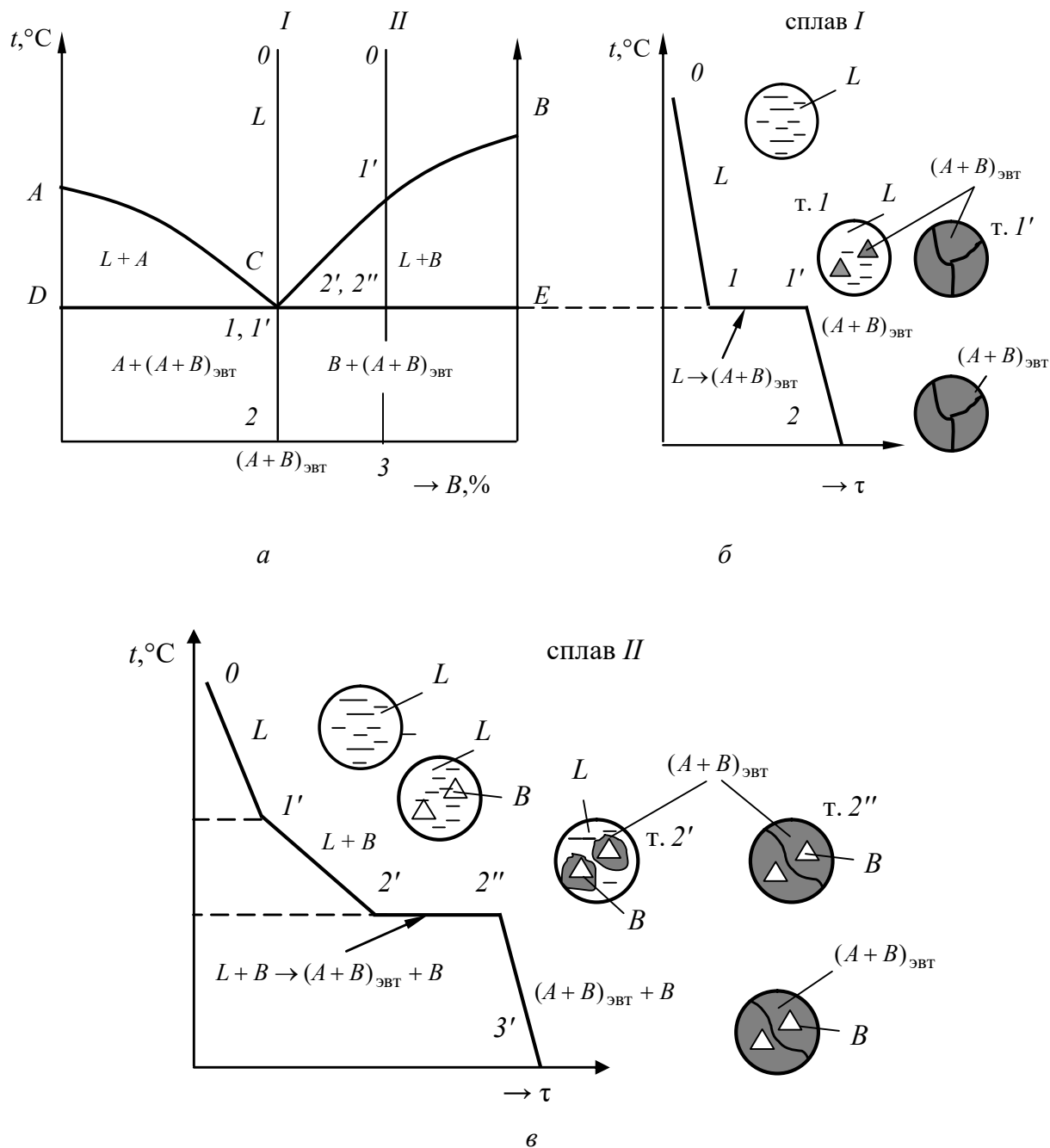


Рис. 3. Диаграмма состояния сплавов, образующих механические смеси из чистых компонентов (а) и кривые охлаждения эвтектического I (б) и заэвтектического сплавов II (в)

Компоненты сплава А и В неограниченно растворимы в жидком состоянии, не образуют друг с другом химических соединений, нерастворимы в твердом состоянии, образуют механические смеси из чистых компонентов.

Фазы сплава:  $L$  (жидкий сплав),  $A$  и  $B$  (твердые кристаллы).

Характерные точки диаграммы: точки  $A$  и  $B$  – температуры плавления компонентов  $A$  и  $B$ , соответственно; точка  $C$  – эвтектическая точка.

Характерные линии диаграммы:  $ACB$  – линия ликвидус;  $DCE$  – линия солидус.

Фазовый состав областей:

- выше линии  $ACB$  – сплав однофазный (жидкость  $L$ );
- в области  $ACD$  – сплав двухфазный ( $L + A$ );
- в области  $CBE$  – сплав двухфазный ( $L + B$ );
- ниже линии  $DCE$  – сплав двухфазный ( $A + B$ ), при этом ниже точки  $C$  кристаллизуется эвтектика  $(A + B)_{\text{эвт}}$ ;
- ниже линии  $DC$  сплав имеет состав  $A + (A + B)_{\text{эвт}}$ , ниже линии  $CE$  –  $B + (A + B)_{\text{эвт}}$ .

Рассмотрим кристаллизацию некоторых сплавов.

1) эвтектический сплав – сплав  $I$  (рис. 3):

- участок  $0-I'$  – охлаждение жидкого сплава ( $L$ );
- участок  $I'-I''$  – кристаллизация эвтектики  $(A + B)_{\text{эвт}}$ ;
- участок  $I''-2'$  – охлаждение эвтектики  $(A + B)_{\text{эвт}}$ .

2) заэвтектический сплав – сплав  $II$  (рис. 3):

- участок  $0-I$  – охлаждение жидкого сплава ( $L$ );
- участок  $I-2$  – кристаллизация компонента  $B$ ;
- участок  $2-2'$  – кристаллизация эвтектики  $(A + B)_{\text{эвт}}$ ;
- участок  $2'-3$  – охлаждение твердого сплава  $B + (A + B)_{\text{эвт}}$ ;

### Правило отрезков

Правило отрезков позволяет определить состав и количество фаз в двухфазных областях диаграммы состояния.

Чтобы определить концентрации компонентов в фазах, через заданную точку, характеризующую состояние сплава, проводят горизонтальную линию до пересечения с линиями, ограничивающими данную область. Проекция точек пересечения на ось концентраций показывают составы фаз.

Например, для сплава  $VI$  (см. рис. 2, б) при температуре  $t$  (точка  $f$ ) состав жидкой фазы (48 % Sb и 52 % Pb) определяется проекцией точки  $m$  на ось концентраций (точка  $m^1$ ), а состав твердой фазы (100 % Sb) – проекцией точки  $n$  на ось концентраций (точка  $n^1$ ).



В процессе кристаллизации состав жидкой фазы непрерывно изменяется по кривой  $f^1C$ . В начале процесса кристаллизации жидкость будет иметь состав, соответствующий точке  $f^{11}$  (78 % Sb и 22 % Pb), а в конце процесса – точке  $C$  (13 % Sb и 87 % Pb). Таким образом, в процессе охлаждения сплава его жидкая фаза непрерывно обогащается свинцом.

Для того чтобы определить количество фаз, руководствуются следующим правилом: отрезки линии между точкой, характеризующей состояние сплава в двухфазной области, и точками, определяющими состав фаз, обратно пропорциональны количествам фаз.

Для сплава  $VI$  (см. рис. 2, б) при температуре  $t$  количество фаз определяется в соответствии со следующими выражениями:

- жидкой:

$$Q_{\text{ж}} = \frac{nf}{mn} \cdot 100\%,$$

где  $nf$  и  $mn$  – длины отрезков на диаграмме состояния, мм;

- твердой:

$$Q_{\text{тв}} = \frac{mf}{mn} \cdot 100\%.$$

В процессе охлаждения сплава количество твердой фазы будет непрерывно увеличиваться, а количество жидкой фазы – уменьшаться.

### **Диаграмма состояния сплавов с неограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии**

Диаграмма состояния сплавов с неограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии представлена на рис. 4.

Компоненты сплава  $A$  и  $B$  неограниченно растворимы в жидком состоянии, не образуют друг с другом химических соединений, неограниченно растворимы в твердом состоянии.

Фазы сплава:  $L$  (жидкий сплав) и  $\alpha$  (неограниченный твердый раствор компонентов).

Характерные точки диаграммы: точки  $A$  и  $B$  – температуры плавления компонентов  $A$  и  $B$ , соответственно.

Характерные линии диаграммы:  $AnB$  – линия ликвидус;  $AmB$  – линия солидус.

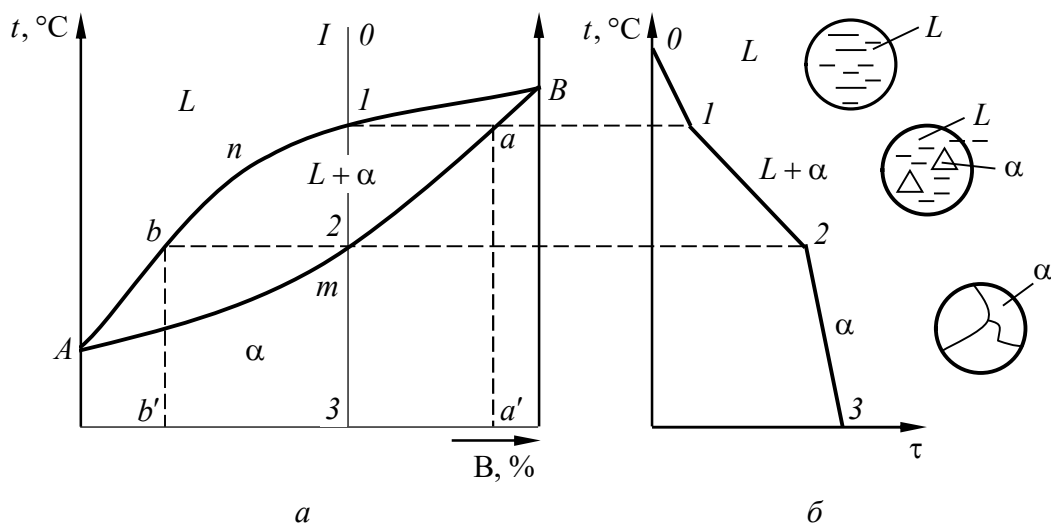


Рис. 4. Диаграмма состояния сплава с неограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии (а) и кривая охлаждения сплава I (б)

Фазовый состав областей:

- выше линии  $AnB$  сплав однофазный – жидкость ( $L$ );
- ниже линии  $AmB$  сплав однофазный – твердый раствор ( $\alpha$ );
- между линиями ликвидус и солидус сплав двухфазный – ( $L + \alpha$ ).

В процессе кристаллизации сплава I (см. рис. 4) протекают следующие процессы:

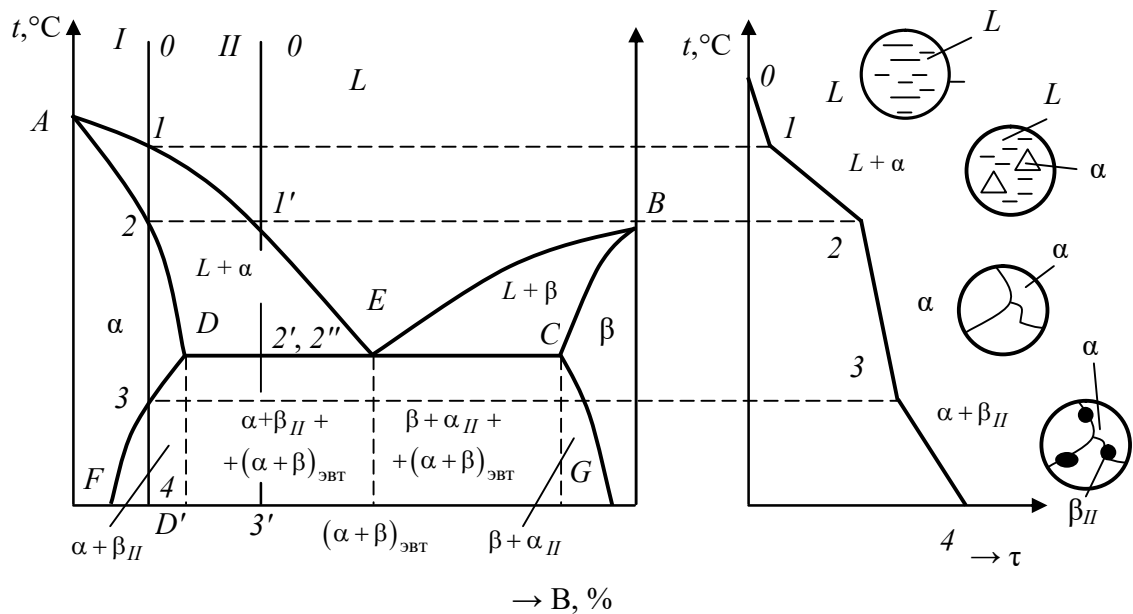
- участок  $0-1$  – охлаждение жидкого сплава ( $L$ );
- точка  $1$  – начало кристаллизации сплава: состав твердой фазы  $\alpha$  определяется точкой  $a'$ , состав жидкой фазы – точкой  $3$ ;
- участок  $1-2$  – кристаллизация сплава, здесь сплав двухфазный – ( $L + \alpha$ );
- точка  $2$  – конец кристаллизации сплава: состав твердой фазы  $\alpha$  определяется точкой  $3$ , состав жидкой фазы – точкой  $b'$ ;
- участок  $2-3$  – охлаждение твердого сплава ( $\alpha$ ).

Таким образом, в процессе кристаллизации изменяются составы фаз. Состав твердой фазы изменяется по кривой  $a2$ , состав жидкой фазы – по кривой  $1b$ . В начале кристаллизации сплав обогащен тугоплавким компонентом B, в конце кристаллизации – легкоплавким компонентом A.

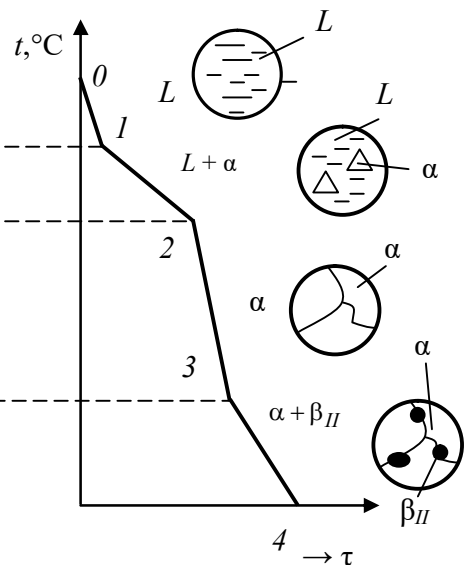
Неоднородность химического состава кристалла по его сечению называется дендритной ликвацией.

### Диаграмма состояния сплавов с ограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии

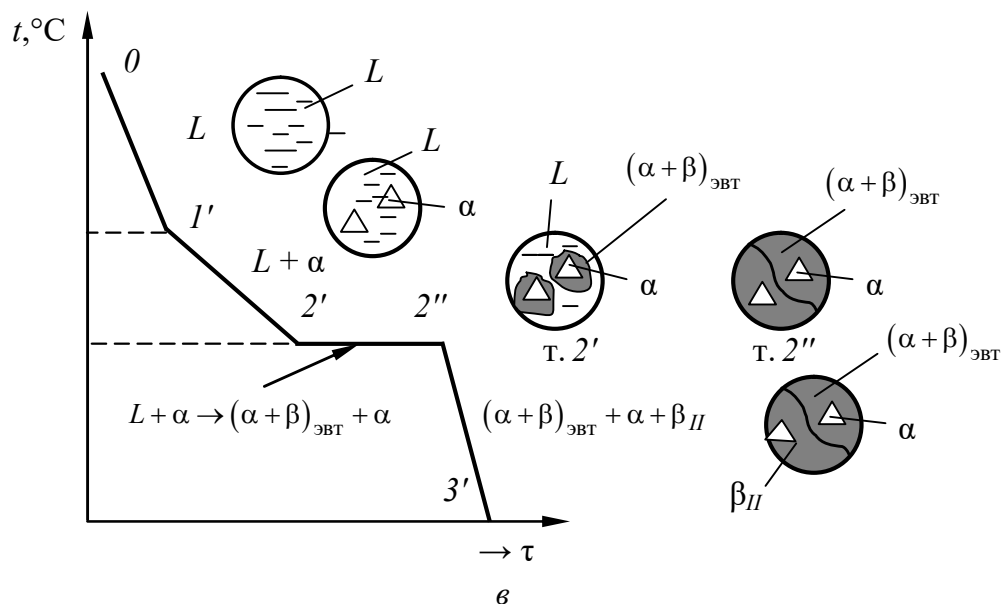
Диаграмма состояния сплавов с ограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии представлена на рис. 5.



а



б



в

Рис. 5. Диаграмма состояния сплава с ограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии (а) и кривые охлаждения сплава со вторичной кристаллизацией I (б) и доэвтектического сплава II (в)

Компоненты сплава А и В неограниченно растворимы в жидком состоянии, не образуют друг с другом химических соединений, ограниченно растворимы в твердом состоянии.

Фазы:  $L$  (жидкий сплав),  $\alpha$  (твердый раствор компонента В в компоненте А),  $\beta$  (твердый раствор компонента А в компоненте В).

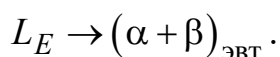
Характерные точки диаграммы: точки А и В – температуры плавления компонентов А и В, соответственно;

- точка  $E$  – эвтектическая точка;

- точка  $D$  – точка максимальной растворимости компонента В в компоненте А при температуре, соответствующей линии  $CD$ ;
- точка  $F$  – точка растворимости в компоненте А компонента В при нормальной температуре;
- точка  $C$  – точка максимальной растворимости компонента А в компоненте В при температуре, соответствующей линии  $CD$ ;
- точка  $G$  – точка растворимости компонента А в компоненте В при нормальной температуре.

Характерные линии диаграммы:

- $AEB$  – линия ликвидус;
- $ADECB$  – линия солидус;
- $FD$  – линия предельной растворимости компонента В в компоненте А. Растворимость в компоненте А компонента В увеличивается при увеличении температуры. Ниже линии  $FD$  протекает процесс вторичной кристаллизации, т. е. процесс образования новой кристаллической фазы в твердой фазе – из фазы  $\alpha$  происходит выделение компонента В с образованием вторичного твердого раствора  $\beta_{II}$ ;
- $CG$  – линия предельной растворимости компонента А в компоненте В. Растворимость компонента А в компоненте В увеличивается при увеличении температуры. Ниже линии  $CG$  протекает процесс вторичной кристаллизации – из фазы  $\beta$  происходит выделение компонента А с образованием вторичного твердого раствора  $\alpha_{II}$ ;
- $DEC$  – линия эвтектического превращения по схеме:



Фазовый состав областей:  $ADE$  –  $(L + \alpha)$ ;  $EBC$  –  $(L + \beta)$ ;  $AOFD$  –  $\alpha$ ;  $CBG$  –  $\beta$ ;  $FDECG$  – двухфазная область, здесь присутствуют только две фазы –  $\alpha$  и  $\beta$ , при этом:

- ниже точки  $E$  кристаллизуется эвтектика  $(\alpha + \beta)_{\text{эвт}}$ ;
- состав сплава ниже линии  $DF$  –  $\alpha + \beta_{II}$ , ниже линии  $DE$  –  $\alpha + \beta_{II} + (\alpha + \beta)_{\text{эвт}}$ , ниже линии  $EC$  –  $\beta + (\alpha + \beta)_{\text{эвт}}$ , ниже линии  $CG$  –  $\beta + \alpha_{II}$ .

Рассмотрим кристаллизацию некоторых сплавов:

1) сплав со вторичной кристаллизацией (см. рис. 5, б):

- участок  $0-I$  – охлаждение жидкого сплава ( $L$ );

- участок 1–2 – кристаллизация  $\alpha$ ;
  - участок 2–3 – охлаждение  $\alpha$ ;
  - участок 3–4 – кристаллизация  $\beta_{II}$  и охлаждение сплава;
- 2) доэвтектический сплав (рис. 5, в):
- участок 0–1' – охлаждение жидкого сплава ( $L$ );
  - участок 1'–2' – кристаллизация  $\alpha$ ;
  - участок 2'–2'' – кристаллизация эвтектики  $(\alpha + \beta)_{эвт}$ ;
  - участок 2''–3 – кристаллизация  $\beta_{II}$  и охлаждение сплава.

### Задание для самостоятельного выполнения

Разбейтесь на подгруппы по 8–10 человек каждая и постройте диаграммы состояния сплавов:

1-я подгруппа – свинец – сурьма;

2-я подгруппа – медь – никель;

3-я подгруппа – свинец – олово.

Исходные данные и данные для построения кривой охлаждения сплава приведены в табл. 2 и 3, соответственно.

Таблица 2

### Варианты индивидуальных заданий

Номер сплава	Состав сплава, %		Номер сплава	Состав сплава, %		Номер сплава	Состав сплава, %	
	Свинец	Сурьма		Медь	Никель		Свинец	Олово
1	100	0	13	100	0	25	100	0
2	94	6	14	90	10	26	90	10
3	87	13	15	80	20	27	80	20
4	80	20	16	70	30	28	70	30
5	70	30	17	60	40	29	60	40
6	60	40	18	50	50	30	50	50
7	50	50	19	40	60	31	40	60
8	40	60	20	30	70	32	30	70
9	30	70	21	20	80	33	20	80
10	20	30	22	15	85	34	5	95
11	10	90	23	10	90	35	2,5	92,5
12	0	100	24	0	100	36	0	100

Таблица 3

## Данные для построения кривых охлаждения сплавов

$\tau, c$	<b>Pb – Sb</b>											
	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>	<i>7</i>	<i>8</i>	<i>9</i>	<i>10</i>	<i>11</i>	<i>12</i>
0	475	395	396	400	580	640	710	830	870	905	935	780
30	425	345	346	350	480	540	600	680	720	750	775	730
60	375	305	296	300	381	440	490	530	570	600	624	680
90	327	246	246	273	337	385	420	445	470	495	515	631
120	327	246	246	246	300	330	350	370	385	400	420	631
180	327	246	246	246	246	246	246	246	246	246	246	631
240	327	246	246	246	246	246	246	246	246	246	246	631
300	275	200	200	246	246	246	246	246	246	246	246	580
360	225	154	154	200	200	200	200	200	200	200	200	530
420	175	108	108	154	154	154	154	154	154	154	154	480
$\tau, c$	<b>Cu – Ni</b>											
	<i>13</i>	<i>14</i>	<i>15</i>	<i>16</i>	<i>17</i>	<i>18</i>	<i>19</i>	<i>20</i>	<i>21</i>	<i>22</i>	<i>23</i>	<i>24</i>
0	1 230	1 310	1 440	1 580	1 630	1 680	1 700	1 720	1 730	1 740	1 750	1 605
30	1 180	1 260	1 370	1 480	1 530	1 580	1 600	1 620	1 630	1 640	1 650	1 555
60	1 130	1 210	1 300	1 380	1 430	1 480	1 500	1 520	1 530	1 540	1 550	1 505
90	1 083	1 160	1 230	1 280	1 330	1 375	1 400	1 420	1 440	1 450	1 453	1 455
120	1 083	1 143	1 200	1 238	1 290	1 330	1 358	1 375	1 400	1 420	1 428	1 455
180	1 083	1 113	1 148	1 179	1 215	1 250	1 280	1 300	1 337	1 360	1 397	1 455
240	1 083	1 090	1 100	1 120	1 150	1 180	1 210	1 240	1 290	1 315	1 360	1 455
300	1 030	1 040	1 010	1 020	1 040	1 060	1 100	1 140	1 190	1 225	1 270	1 405
360	980	990	910	920	940	945	1 000	1 040	1 090	1 125	1 170	1 355
420	930	940	810	820	840	810	900	940	990	1 025	1 060	1 305
$\tau, c$	<b>Pb – Sn</b>											
	<i>25</i>	<i>26</i>	<i>27</i>	<i>28</i>	<i>29</i>	<i>30</i>	<i>31</i>	<i>32</i>	<i>33</i>	<i>34</i>	<i>35</i>	<i>36</i>
0	475	560	600	480	350	330	333	300	320	380	330	376
30	425	480	500	380	300	280	283	250	270	330	280	328
60	375	400	400	280	250	230	233	201	220	280	230	280
90	327	320	300	247	227	206	183	195	208	230	220	232
120	327	300	260	215	205	190	183	189	195	214	210	232
180	327	280	220	183	183	183	183	183	183	199	200	232
240	327	200	183	183	183	183	183	183	183	183	140	232
300	275	120	123	183	183	183	133	183	183	130	80	180
360	225	100	63	133	133	133	83	133	130	77	60	132
420	175	80	–	83	83	83	33	83	77	24	40	84

## Методические указания по выполнению задания

1. В соответствии со своим вариантом, данные из табл. 3 занесите в табл. 4.

Таблица 4

### Результаты термического анализа

Сплав № _____	Состав сплава: компонент А (____) _____, % компонент В (____) _____, %
Время, с	Температура, °С

2. По данным табл. 4 на миллиметровой бумаге в координатах температура – время постройте кривую охлаждения сплава. По перегибам и горизонтальным площадкам на кривой охлаждения определите критические температуры сплава.

3. В табл. 5 занесите полученные значения критических температур сплавов: с 1-го по 12-й – 1-я подгруппа, с 13-го по 24-й – 2-я подгруппа, с 25-го по 36-й – 3-я подгруппа.

Таблица 5

### Экспериментальные критические температуры

Номер сплава	Состав сплава, %		Точка, °С		Температура вторичной кристаллизации, °С
	...	...	«ликвидус»	«солидус»	

4. По данным табл. 5 на миллиметровой бумаге постройте диаграмму состояния сплава. Охарактеризуйте основные линии и точки, укажите фазовый состав сплава в различных областях диаграммы. При построении диаграммы следует принять следующие масштабы:

- а) масштаб концентрации – в 1 мм – 1 %;
- б) масштаб температуры – в 1 мм – 5 °С.

5. Охарактеризуйте процессы, протекающие на участках кривой охлаждения заданного сплава (см. рис. 3–5). Рассчитайте количество степеней свободы для каждого участка кривой охлаждения сплава. Результаты занесите в табл. 6.

Таблица 6

## Количество степеней свободы сплава

Участок кривой охлаждения	Процесс	К	Ф	$C = K - \Phi + 1$
0–1				
1–2				
...				
3–4				

5. Для заданного сплава по диаграмме равновесия определите состав и количество фаз на линиях ликвидус и солидус, а также при произвольной температуре интервала первичной кристаллизации. Результаты занести в табл. 7.

Таблица 7

## Состав и количество фаз сплава

Период первичной кристаллизации	$t, ^\circ\text{C}$	Состав фаз, %				Количество фаз, %	
		Жидкая фаза		Твердая фаза		Жидкая фаза	Твердая фаза
		Компонент А	Компонент В	Компонент А	Компонент В		
Начало (точка ликвидус)							
Середина							
Конец (точка солидус)							

## Требования к оформлению отчета

Отчет оформляется каждым обучающимся индивидуально и должен содержать:

1) цель занятия;

2) основные теоретические положения:

– определения таких понятий, как диаграмма состояния, фаза, компоненты сплава, число степеней свободы, правило фаз, термический анализ, линии ликвидус и солидус, эвтектика, доэвтектические и заэвтектические сплавы, правило отрезков, вторичная кристаллизация, дендритная ликвация;

– схему установки для поведения термического анализа (см. рис. 1).



3) расчетную часть:

- таблицы экспериментальных данных (см. табл. 4 и 5);
- кривую охлаждения заданного сплава с анализом изменения фазового состояния;
- диаграмму состояния заданного сплава;
- результаты расчета количества степеней свободы по участкам кривой охлаждения (см. табл. 6), состава и количества фаз сплава (см. табл. 7).

4) выводы.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Химия. Методика решения задач : учебно-методическое пособие / составители : Р. О. Сироткин, Р. С. Заббарова, Д. Ф. Гайнутдинова [и др.]. – Казань : Казанский государственный энергетический университет, 2009. – 132 с.

2. Материаловедение. Технология конструкционных материалов. Электротехнические материалы. В 2 частях. Часть 2. Программа, методические указания и контрольные задания / составители : О. С. Сироткин, Э. В. Сахабиева, А. М. Трубачева, П. Б. Шибяев ; под общей редакцией профессора О. С. Сироткина. – Казань : Казанский государственный энергетический университет, 2008. – 40 с.

3. Сироткин, О. С. Теоретические основы химии (индивидуальность и единство) : учебное пособие / О. С. Сироткин, Р. О. Сироткин. – Казань : Казанский государственный энергетический университет, 2004. – 167 с.

4. Химия. Программа, методические указания и контрольные задания : учебно-методическое пособие / составители : Л. Ф. Урядова, Т. А. Иевлева, Р. С. Заббарова, Р. Г. Кадырова. – 3-е изд., перераб. и доп. – Казань : Казанский государственный энергетический университет, 2001. – 135 с.

5. «Методы определения порядка реакции». – Текст : электронный // Химический факультет МГУ. – URL: <http://www.chem.msu.su/rus/teaching/eremin/3.html> (дата обращения: 16.05.2021).

## ПРИЛОЖЕНИЕ А

Таблица А.1

Стандартные теплоты (энтальпии) образования  $\Delta H_{298}^0$  некоторых веществ

Вещество	Состояние	$\Delta H_{298}^0, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	Вещество	Состояние	$\Delta H_{298}^0, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Кристаллическое	-1 674	CaO	Кристаллическое	-635,5
CO	Газообразное	-110,5	CaCO <sub>3</sub>	Кристаллическое	-1 207,1
CO <sub>2</sub>	Газообразное	-393,5	FeO	Кристаллическое	-263,7
CH <sub>4</sub>	Газообразное	-74,85	H <sub>2</sub> O	Жидкое	-285,84
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	Газообразное	226,75	H <sub>2</sub> O	Газообразное	-241,82
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	Газообразное	-84,67	H <sub>2</sub> S	Газообразное	-20,15
CS <sub>2</sub>	Газообразное	115,3	MgO	Кристаллическое	-601,2
SO <sub>2</sub>	Газообразное	-296,9	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Кристаллическое	-821,3
SO <sub>3</sub>	Газообразное	-395,2	CuO	Кристаллическое	-165,0

Таблица А.2

Стандартные абсолютные энтропии  $S_{298}^0$  некоторых веществ

Вещество	Состояние	$S_{298}^0, \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$	Вещество	Состояние	$S_{298}^0, \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$
CO	Газообразное	197,4	CaCO <sub>3</sub>	Кристаллическое	92,90
CO <sub>2</sub>	Газообразное	213,7	H <sub>2</sub>	Газообразное	130,6
CaO	Кристаллическое	39,70	H <sub>2</sub> O	Жидкое	70,1
H <sub>2</sub> O	Газообразное	188,7	S	Кристаллическое	31,88
SO <sub>3</sub>	Газообразное	256,2	SO <sub>2</sub>	Газообразное	248,1
			CH <sub>4</sub>	Газообразное	186,2

Таблица А.3

Стандартные энергии Гиббса образования  $\Delta G_{298}^0$  некоторых веществ

Вещество	Состояние	$\Delta G_{298}^0, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	Вещество	Состояние	$\Delta G_{298}^0, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Кристаллическое	-1 580	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Кристаллическое	-741,5
BaCO <sub>3</sub>	Кристаллическое	-528,4	H <sub>2</sub> O	Жидкое	-237,2
BaO	Кристаллическое	-1139	H <sub>2</sub> O	Газообразное	-228,4
CO <sub>2</sub>	Газообразное	-394,4	NH <sub>3</sub>	Газообразное	-16,7
CuO	Кристаллическое	-127,0	NO <sub>2</sub>	Газообразное	-51,8
H <sub>2</sub> S	Газообразное	-33,3	PbO	Кристаллическое	-188,5
SO <sub>2</sub>	Газообразное	-300,4	FeO	Кристаллическое	-244,3
			CaO	Кристаллическое	-604,2

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>Введение .....</b>	<b>3</b>
<b>Теоретические основы физико-химических процессов в технологии материалов .....</b>	<b>4</b>
1. Общая характеристика химических реакций и превращений .....	4
1.1. Классификация химических реакций и превращений .....	6
2. Химическая термодинамика .....	8
3. Химическая кинетика .....	11
4. Химическое равновесие .....	16
<b>Практическое занятие № 1. Расчет изменения термодинамических функций и теплового эффекта химических реакций .....</b>	<b>19</b>
<b>Практическое занятие № 2. Расчёт термодинамической вероятности самопроизвольного протекания химических реакций .....</b>	<b>22</b>
<b>Практическое занятие № 3. Расчет константы скорости химических реакций .....</b>	<b>26</b>
<b>Практическое занятие № 4. Влияние различных факторов на скорость химических реакций .....</b>	<b>29</b>
<b>Практическое занятие № 5. Расчет констант химического равновесия и концентраций реагирующих веществ .....</b>	<b>32</b>
<b>Практическое занятие № 6. Влияние изменения внешних условий на равновесие. Принцип ле Шателье .....</b>	<b>39</b>
<b>Практические занятия № 7–8. Построение диаграмм состояния двухкомпонентных систем .....</b>	<b>42</b>
<b>Список литературы .....</b>	<b>58</b>
<b>Приложение А .....</b>	<b>59</b>

*Учебное издание*

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ  
В ТЕХНОЛОГИИ МАТЕРИАЛОВ**

**Практикум**

**Составитель: Сироткин Ростислав Олегович**

**Кафедра материаловедения и технологий материалов КГЭУ**

**Редактор И. В. Краснова  
Компьютерная верстка И. В. Красновой**

**Подписано в печать 04.10.2021.  
Формат 60×84 1/16. Усл. печ. л. 3,54. Уч.-изд. л. 1,96.  
Заказ № 349/эл.**

**Редакционно-издательский отдел КГЭУ  
420066, г. Казань, ул. Красносельская, 51**