

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**
ЮРГИНСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

Утверждаю
Зам директора по УР ЮТИ ТПУ
_____ В.Л. Бибик
« ____ » _____ 2009 г.

ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ ОДНОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ

методические указания для самостоятельной работы
по курсу «физическая химия» для студентов
по направлению 150400 «Металлургия»

Издательство
Юргинского технологического института (филиала)
Томского политехнического университета
2009

УДК 541.8: 532.6

Фазовое равновесие однокомпонентных систем: методические указания для выполнения самостоятельной работы по дисциплине «Физическая химия» для студентов, обучающихся по направлению 150400 «Металлургия» / Сост. А.П. Родзевич. – Юрга: Изд-во Юргинского технологического института (филиал) Томского политехнического университета, 2009. – 20 с.

Рецензент
канд. пед. наук

В.Ф. Торосян

Методические указания рассмотрены и рекомендованы к изданию методическим семинаром кафедры МЧМ ЮТИ ТПУ
«31» января 2009г.

Зав. кафедрой МЧМ,
к.т.н.

А.А. Сапрыкин

ВВЕДЕНИЕ

В развитии учения о растворах выдающаяся роль принадлежит работам Д.И. Менделеева. В результате тщательного изучения свойств ряда систем Менделеев впервые показал большое значение химического взаимодействия между молекулами компонентов для всех свойств растворов.

Все дальнейшее развитие наших знаний о природе растворов полностью подтвердило важность химического взаимодействия при образовании растворов. Н.С. Курнаковым было установлено, что в растворах большую роль играет также образование соединений переменного состава.

Изучение растворов в настоящее время в значительной степени базируется на использовании методов физико-химического анализа.

Физико-химический анализ представляет собой такой способ изучения физико-химических свойств различных систем, при котором исследуются зависимости между свойствами системы, ее составом и условиями существования. Изучение этих зависимостей дает возможность выяснить особенности внутреннего состояния системы, происходящие в ней изменения, образование тех или иных соединений и пр.

При изучении растворов в физико-химическом анализе широко применяется графическое изображение этих зависимостей. По оси ординат откладывается температура, а по оси абсцисс – состав системы. Фазовая диаграмма позволяет решить два типа задач.

Во-первых, она позволяет при заданных температуре и составе сплава определить его фазовый состав, т.е. число находящихся в равновесии фаз, их состав (в однофазной системе состав фазы, очевидно, совпадает с составом самой системы, однако в многофазной системе это уже не так) и относительное количество. Последнее относится только к двухфазным системам и означает, что если известна масса сплава, то можно рассчитать массу каждой фазы.

Во-вторых, фазовая диаграмма позволяет предсказать, какие изменения происходят со сплавом данного состава при его нагреве или охлаждении. Это необходимо для понимания структуры и свойств.

Фазовые диаграммы реальных двухкомпонентных систем (в том числе и металлических сплавов) могут иметь довольно сложный вид. Однако оказывается, что любая такая диаграмма есть просто комбинация нескольких основных типов диаграмм.

ЦЕЛЬ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

Целью данного методического указания является приобретение студентами определенных навыков; наиболее важными из которых являются следующие:

1. Нахождение правильного пути решения поставленной задачи с доведением ответа до количественного результата.
2. Умение правильно изобразить графически полученную зависимость (правильно выбрать масштаб, координаты, провести основные и вспомогательные линии).
3. Научиться пользоваться справочным материалом, т.е. знать, где искать соответствующие физико-химические характеристики реагирующих веществ.

Работы оформляются письменно в следующем порядке:

1. Титульный лист, согласно приложению А, формат А4;
2. Вариант работы соответствует сумме двух последних номеров в зачетной книжке;
3. Условие задачи;
4. Ход решения и выводы;
5. Графики строятся на миллиметровой бумаге.

ОСНОВНЫЕ УРАВНЕНИЯ И СИМВОЛЫ

Условия фазового равновесия выражаются равенствами:

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta, \quad (1)$$

$$f_i^\alpha = f_i^\beta, \quad (2)$$

где $\mu_i^\alpha, \mu_i^\beta$ – химические потенциалы i -го компонента в фазах α и β , находящихся в равновесии; f_i^α и f_i^β – фугитивность (летучесть).

В гетерогенной системе связь между числом степеней свободы, числом фаз и числом компонентов выражается правилом фаз Гиббса:

$$f = K - \Phi + 2, \quad (3)$$

где K – число компонентов, $K = R - q$; R – число веществ; q – число независимых реакций; Φ – число фаз; f – вариантность системы (число термодинамических степеней свободы).

Связь между основными термодинамическими параметрами однокомпонентной двухфазной системы, находящейся в состоянии равновесия,

выражается уравнением Клаузиуса – Клапейрона. Дифференциальные формы уравнения:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{ф.п}}{T\Delta V_m}; \quad \Delta H_{ф.п} = T \frac{dP}{dT} \Delta V_m, \quad (4)$$

где $\Delta H_{ф.п}$ – теплота фазового перехода в условиях равновесия фаз (испарение, плавление, возгонка, превращение модификаций); dP/dT – температурный коэффициент давления насыщенного пара; ΔV_m – разность молярных объемов фаз, находящихся в равновесии.

Для равновесий: твердое вещество \leftrightarrow пар и жидкость \leftrightarrow пар в области температур, далеких от критической температуры, при условии, что $V_{пар} = RT/P$,

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H_{ф.п}}{RT^2}. \quad (5)$$

После интегрирования уравнения (5) при условии $\Delta H_{ф.п} = const$ получаем:

$$\lg P = -\frac{\Delta H_{ф.п}}{2,3RT} + const, \quad (6)$$

$$\lg P = A - B/T, \quad (7)$$

$$\lg P = \frac{\Delta H_{ф.п}}{2,3R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1}. \quad (8)$$

Значение $\Delta H_{ф.п}$ в уравнениях (6) и (8) является средней величиной, справедливой для интервала температур $T_1 - T_2$.

Уравнение Трутона (для неполярных веществ):

$$\frac{\Delta H_{исп}}{T_{н.т.к.}} = 88,66, \quad (9)$$

где $T_{н.т.к.}$ – нормальная температура кипения при давлении $1,0132 \cdot 10^5$ Па.

При равновесии фаз в тройной точке:

$$P_{ж.ф}^0 = P_{тв.ф}^0, \quad (10)$$

где $P_{ж.ф}^0, P_{тв.ф}^0$ – давление насыщенного пара вещества над жидкой и твердой фазами. В тронной точке теплоты возгонки, плавления и испарения связаны уравнением:

$$\Delta H_{возг} = \Delta H_{исп} + \Delta H_{пл}. \quad (11)$$

Зависимость теплоты фазового перехода от температуры описывается уравнением:

$$\frac{\partial(\Delta H_{ф.п})}{\partial T} = \Delta C_{ф.п} = C^\alpha - C^\beta, \quad (12)$$

где C^a и C^b – теплоемкости находящихся в равновесии фаз a и p . В небольшом интервале температур $\Delta C_{\phi,n} = \text{const}$, тогда:

$$\Delta H_{T,\phi,n} = \Delta H_0 + \Delta C_{\phi,n} T \quad (13)$$

или

$$\Delta H_{T_2,\phi,n} = \Delta H_{T_1,\phi,n} + \Delta C_{\phi,n} (T_2 - T_1). \quad (14)$$

Уравнение зависимости давления насыщенного пара от температуры для твердых и жидких фаз с учетом (5) и (13) принимает вид:

$$\lg P = -\frac{\Delta H_0}{2.3RT} + \frac{\Delta C_{\phi,n}}{R} \lg T + \text{const}, \quad (15)$$

или

$$\lg P = A + \frac{B}{T} + D \lg T, \quad (16)$$

где ΔH_0 – константа интегрирования; A , B , D – константы.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

1. Плотность твердого фенола 1072 кг/м^3 , жидкого 1056 кг/м^3 , теплота его плавления $1,044 \cdot 10^5 \text{ Дж/кг}$, температура замерзания $314,2 \text{ К}$. Вычислите dP/dT и температуру плавления фенола при $5,065 \cdot 10^7 \text{ Па}$.

Решение. По уравнению Клапейрона-Клаузиуса (4) рассчитываем dP/dT :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{T(V_{\text{ж}} - V_{\text{тп}})}; \quad \Delta V = \frac{1}{d_{\text{ж}}} - \frac{1}{d_{\text{тв}}},$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{1,044 \cdot 10^5}{314,2 \cdot 0,014 \cdot 10^{-3}} = 2,373 \cdot 10^7 \frac{\text{Па}}{\text{К}},$$

$$\frac{dT}{dP} = 4,214 \cdot 10^{-5} \text{ К/Па}.$$

Чтобы вычислить температуру плавления при заданном внешнем давлении, принимаем, что dT/dP в интервале давлений $1,0132 \cdot 10^5 - 5,065 \cdot 10^7 \text{ Па}$ – величина постоянная, равная $4,214 \cdot 10^{-5} \text{ К/Па}$.

Тогда:

$$\int_{T_1}^{T_2} dT = 4,214 \cdot 10^{-5} \int_{P_1}^{P_2} dP,$$

$$T_2 = 314,2 + 4,214 \cdot 10^{-5} \cdot 5,065 \cdot 10^7 = 316,33 \text{ К}.$$

2. Вычислите среднюю теплоту испарения CH_4 в интервале температур от $88,2$ до 113 К , используя следующие данные:

Т К	88,2	92,2	98,2	104,2	112,2
Р · 10 ⁻³ , Па	8	13,31	26,62	52,24	101,3

Решение. Расчет можно провести двумя путями:

1) по уравнению (8):

$$\Delta H_{\text{исп}} = 2,3 \cdot 8,314 \frac{112,2 \cdot 88,2}{112,2 - 88,2} \lg \frac{1,013 \cdot 10^5}{8 \cdot 10^3} = 8,62 \text{ кДж/моль.}$$

2) по уравнению (7) из которого следует, что зависимость $\lg P$ от $1/T$ выражается прямой линией (рис. 1). Теплоту испарения можно определить по тангенсу угла наклона прямой, который равен: $\text{tg} \alpha = -\Delta H_{\text{исп}} / 2,3R$. Вычисляем для приведенных данных $\lg P$ и $1/T$:

T, К	88,2	92,2	98,2	104,2	112,2
$P \cdot 10^{-3}$	8	13,31	26,62	53,24	93,40
(1/T)	11,37	10,89	10,21	9,62	8,94
$\lg P$	3,903	4,124	4,425	4,726	4,972

Строим график $\lg P = f(1/T)$ из которого следует:

$$\text{tg} \alpha = -\frac{a}{b} = -\frac{0,96}{2,22 \cdot 10^{-3}} = -432$$

$$\Delta H_1 = 432 \cdot 2,3 \cdot 8,314 = 8,27 \text{ кДж/моль.}$$

Этот результат более точен, чем предыдущий, так как вычислен на основании пяти опытов (истинное значение теплоты испарения метана при нормальной температуре кипения 8,19 кДж/моль).

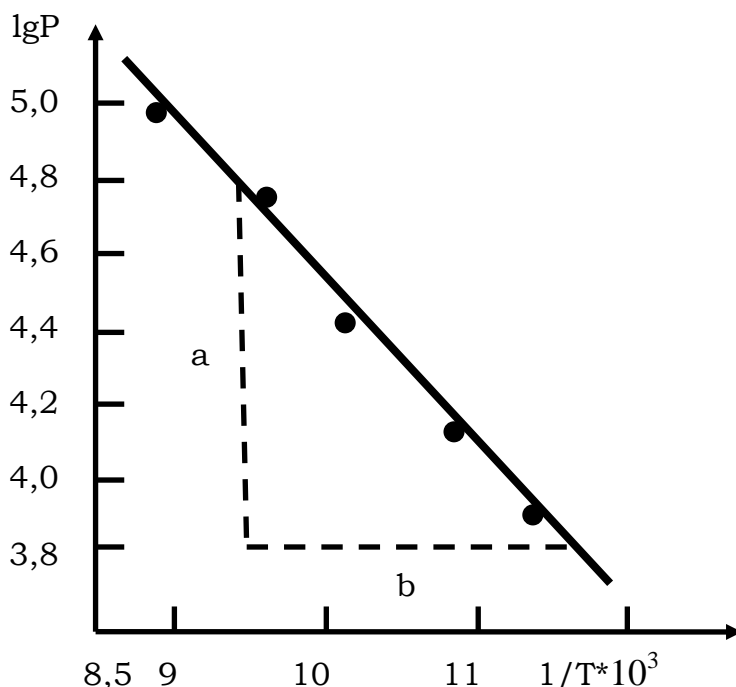


Рис. 1. Зависимость $\lg P$ насыщенного пара CH_4 от обратной температуры

3. Вычислите теплоту испарения диэтилового эфира по уравнениям Клапейрона-Клаузиуса и Труттона, если при нормальной температуре кипения (307,9 К) $dP/dT = 3,53 \cdot 10^3$ Па/К. Полученную величину сравните со справочной.

Решение: Вычисляем теплоту испарения по уравнению (5), приняв, что пары подчиняются закону идеальных газов и $\Delta V \approx V_{\text{пар}}$:

$$\Delta H_{\text{исп}} = 3,53 \cdot 10^3 \cdot 8,314 \cdot 307,9^2 \frac{1}{1,013 \cdot 10^5} = 2,74 \cdot 10^4 \text{ Дж/моль/}$$

По уравнению (9) находим $\Delta H_{\text{исп}} = 307,8 \cdot 21,00 = 6470 \frac{\text{кал}}{\text{моль}}$

или

$$\Delta H_{\text{исп}} = 6470 \cdot 4,187 = 2,72 \cdot 10^4 \text{ Дж/моль.}$$

По справочным данным находим $\Delta H_{\text{исп}} = 2,67 \cdot 10^4 \text{ Дж/моль}$, т. е, отклонение от истинного значения при расчете $\Delta H_{\text{исп}}$ по приближенным уравнениям составляет 5,5 %.

4. Зависимость давления пара (мм рт. ст.) от температуры для жидкого металлического цинка выражается уравнением:

$$\lg P = -\frac{6697}{T} - 1,2 \lg T + 12,217.$$

Вычислите теплоту испарения ($\Delta H_{\text{исп}}$) цинка при температуре плавления (692,7 К).

Решение: Теплоту испарения цинка при 692,7 К рассчитаем по уравнению (5), преобразовав его к виду:

$$\Delta H_{\text{исп}} = \left(\frac{d \ln P}{dT} \right) RT^2.$$

Дифференцируя уравнение зависимости давления пара жидкого металлического цинка от температуры:

$$\ln P = -\frac{6997 \cdot 2,3}{T} - 1,21 \ln T + 12,247 \cdot 2,3,$$

получаем

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{6997 \cdot 2,3}{T^2} - \frac{1,2}{T}.$$

Вычисляем $\Delta H_{\text{исп}}$ при 692,7 К:

$$\Delta H_{\text{исп}} = 6997 \cdot 2,3 \cdot 8,314 - 1,2 \cdot 8,314 \cdot 692,7 = 126,887 \text{ кДж/моль.}$$

5. Зависимость давления насыщенного пара муравьиной кислоты (мм рт. ст.) от температуры выражается уравнением:

$$\text{для твердой фазы } \lg P = 12,486 - \frac{3160}{T},$$

$$\text{для жидкой фазы } \lg P = 7,884 - \frac{1860}{T}.$$

Вычислите координаты тройной точки (тр.т).

Решение. Поскольку для равновесия фаз в тройной точке справедливо условие $P_{ж}^0 = P_{тв}^0$ приравниваем друг к другу приведенные уравнения и вычисляем $T_{тр.т}$ и $P_{тр.т}^0$:

$$12,486 - \frac{3160}{T_{тр.т}} = 7,884 - \frac{1860}{T_{тр.т}}, \text{ откуда } T_{тр.т} = 282,6 \text{ К};$$

$$\lg P_{тр.т} = 7,884 - \frac{1860}{282,6} = 1,302,$$

откуда

$$P_{тр.т} = 20 \text{ мм рт. ст } (2,666 \cdot 10^3 \text{ Па}).$$

6. Вычислите теплоту возгонки металлического цинка, если теплота плавления ($\Delta H_{пл.}$) при температуре тройной точки (692,7 К) равна 6,908 кДж/моль, а зависимость теплоты испарения от температуры описывается уравнением:

$$\Delta H_{исп} = 133738,66 - 9,972T \text{ (Дж/моль)}.$$

Решение: Согласно уравнению (11):

$$\Delta H_{возг} = \Delta H_{исп} + \Delta H_{пл}.$$

Вычисляем $\Delta H_{исп}$:

$$\Delta H_{исп} := 133738,66 - 9,972 \cdot 692,7 = 126,825 \text{ кДж/моль}.$$

Вычисляем $\Delta H_{возг}$:

$$\Delta H_{возг} = 126,825 + 6,908 = 133,73 \text{ кДж/моль}.$$

7. Вычислите теплоту фазового превращения для $\alpha FeS \rightarrow \beta FeS$ при 298К. Считайте, что $\Delta C = \text{const}$ в интервале температур 298К– $T_{пр.}$. Средняя теплоемкость βFeS $\bar{C}_{\beta FeS} = 53,845$ Дж/моль. Недостающие данные взять из справочника.

Решение. Согласно уравнению (14)

$$\Delta H_{пр,299} = \Delta H_{пр,T_{пр}} + \Delta C (298 - T_{пр}),$$

$$T_{пр} = 411 \text{ К}, \quad \vec{C}_a = 54,85 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)},$$

$$\Delta C = C_{\beta} - C_{\alpha} = 53,84 - 54,85 = -1,01 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)},$$

$$\Delta H_{пр,411} = 4396,35 \text{ Дж/моль},$$

$$\Delta H_{пр,299} = 4396,35 - 1,01(298 - 411) = 4510,78 \text{ Дж/моль}.$$

8. Через метиловый спирт барботирует воздух и насыщается его парами. После того как через CH_3OH пропустили 1 л воздуха, масса CH_3OH уменьшилась на 0,201 г. Общее давление в системе неизменно и равно $1,0132 \cdot 10^5$ Па. Рассчитайте давление насыщенного пара метанола при 294,5 К.

Решение. Составляем два уравнения:

$$VP = V'(P - P_{\text{CH}_3\text{OH}}^0); \quad 1 \cdot 1 = V'(1 - P_{\text{CH}_3\text{OH}}^0), \quad (1)$$

$$\left(\frac{m_{\text{CH}_3\text{OH}}}{M_{\text{CH}_3\text{OH}}}\right)RT = V'P_{\text{CH}_3\text{OH}}^0, \quad (2)$$

где V – объем воздуха до пропускания его через CH_3OH ; V' – общий объем воздуха и паров CH_3OH после пропускания; P – давление воздуха до барботирования, $P=1$ атм; $(P - P_{\text{CH}_3\text{OH}}^0)$ – давление воздуха после барботирования.

Делим уравнение (1) на уравнение (2) и решаем относительно $P_{\text{CH}_3\text{OH}}^0$:

$$P_{\text{CH}_3\text{OH}}^0 = \frac{(m/M)RT}{1+(m/M)RT} = \frac{(0,201/32)0,082 \cdot 294,4}{1+(0,201/32)0,082 \cdot 294,4} = 0,1315 \text{ атм } (1,146 \cdot 10^4).$$

9. Вычислите $S_{(\text{H}_2\text{O}, \text{н})298}^0$, если $S_{(\text{H}_2\text{O}, \text{ж})298}^0 = 69,96 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$.

Решение. Для расчета представим себе процесс превращения жидкой воды в пар под давлением $1,0132 \cdot 10^3$ Па, который состоит из двух стадий:

1) равновесное испарение под давлением, равным давлению насыщенного пара, $\Delta S_{\text{исп.}}$;

2) равновесное сжатие $\Delta S_{\text{сж.}}$ насыщенного пара до давления 1 атм. Тогда:

$$\Delta S = \Delta S_{\text{исп.}} + \Delta S_{\text{сж.}} \quad (1); \quad S_{(\text{H}_2\text{O}, \text{ж})}^0 + \Delta S,$$

Согласно уравнениям: (14) и (9):

$$\Delta S_{\text{исп.}} = \frac{\Delta H_{\text{исп.}}}{T}, \quad \Delta S_{\text{сж.}} = -R \ln \frac{1}{P_{\text{H}_2\text{O}}^0}.$$

Для определения $\Delta H_{\text{исп.}}$ по справочнику находим теплоты образования воды для разных агрегатных состояний при 298 К:

$$\Delta H_{\text{исп.}} = \Delta H_{\text{H}_2\text{O}(\text{п})}^0 - \Delta H_{\text{H}_2\text{O}(\text{ж})}^0 = -241,84 - (-285,84) = 44,00 \text{ кДж/моль}$$

и давление насыщенного пара $P_{\text{H}_2\text{O}}^0 = 3,167 \cdot 10^3$ Па. После подстановки чисел и вычислений получаем:

$$\Delta S = \frac{44000}{298} - 8,314 \cdot 2,3 \lg \frac{760}{29,76} = 118,87 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

и абсолютная энтропия пара составит:

$$S_{(H_2O, л)}^0 = 69,96 + 118,87 = 188,83 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

10. При 268,2 К давление насыщенного пара твердого бензола 2279,8 Па, а над переохлажденным бензолом (жидким) 2639,7 Па. Вычислите изменение энергии Гиббса в процессе затвердевания 1 моль переохлажденного бензола при указанной температуре (пары бензола считать идеальным газом) и укажите, обратимый или необратимый процесс.

Решение. Поскольку изменение энергии Гиббса ΔG не зависит от пути процесса, принимаем, что процесс затвердевания состоит из трех стадий: 1) обратимое испарение жидкого бензола при давлении 2639,7 Па; 2) обратимое расширение паров до давления 2279,8 Па; 3) обратимая конденсация паров в твердую фазу. Тогда:

$$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3$$

Так как 1-я и 3-я стадии протекают при P и $T = \text{const}$ обратимо, то

$$\Delta G_1 = \Delta G_3 = 0, \text{ а}$$

$$\Delta G_2 = RT \ln(P_{\text{ТВ}}^0 / P_{\text{Ж}}^0)$$

Или

$$\Delta G_2 = \Delta G = 8,314 \cdot 268,2 \cdot 2,3 \lg \left(\frac{2279,8}{2639,7} \right) = -326,18 \text{ Дж}/\text{моль}.$$

Результат указывает на необратимость данного процесса.

11. Давление насыщенного водяного пара при 428,2 К равно $54,3 \cdot 10^4$ Па, а удельный объем пара $0,3464 \text{ м}^3/\text{кг}$. Рассчитайте фугитивность воды, находящейся при 428,2 К в равновесии со своим насыщенным паром.

Решение Согласно уравнению (2) фугитивность жидкости равна фугитивность ее насыщенного пара, а так как давление относительно невелико, фугитивность насыщенного пара можно вычислить по уравнению (15):

$$f = \frac{P^2}{P_{\text{ид}}} = P^2 \frac{V}{RT} = (54,3 \cdot 10^4 \text{ Па})^2 \cdot \frac{0,3464 \left(\frac{\text{м}^3}{\text{кг}} \right) 18,02}{8,315 \left[\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \right] 428,2 (\text{К})} = 5,16 \cdot 10^8 \text{ Па}.$$

ЗАДАЧИ

1. По зависимости давления насыщенного пара от температуры и плотности данного вещества А с молекулярной массой M в твердом и жидком состояниях ($d_{\text{ТВ}}$ и $d_{\text{Ж}}$ в $\text{кг}/\text{м}^3$) в тройной точке (тр.т): 1) постройте график зависимости $\lg P$ от $1/T$; 2) определите по графику координаты тройной точки; 3) рассчитайте среднюю теплоту испарения и возгонки; 4) постройте график зависимости давления насыщенного пара от температуры; 5) определите теплоту плавления вещества при температуре тройной точки; 6) вычислите dT/dP для процесса плавления при температуре тройной точки; 7) вычислите температуру плавления вещества при давлении P Па; 8) вычислите изменение энтропии, энергий Гиббса и Гельмгольца, энтальпии и внутренней энергии для процесса

возгонки 1 моль вещества в тройной точке; 9) определите число термодинамических степеней свободы при следующих значениях температуры и давления: а) $T_{\text{тр.т.}}, P_{\text{тр.т.}}$; б) $T_{\text{н.т.к.}}, P = 1 \text{ атм}$; в) $T_{\text{н.т.к.}}, P_{\text{тр.т.}}$. Необходимые для расчета данные возьмите из таблицы (см. табл.1).

2. Для вещества А даны: теплота испарения, теплота возгонки, плотности твердой и жидкой фаз $d_{\text{тв.}}, d_{\text{ж}}$ при температуре тройной точки $T_{\text{тр.т.}}$. На основании этих данных: 1) вычислите температуру кипения вещества А по уравнению Трутона; 2) составьте уравнение $\lg P_{\text{ж}} = \frac{a}{T} + b$ (a и b – константы) для равновесия жидкость \rightleftharpoons пар; 3) вычислите по полученному уравнению давление насыщенного пара А в тройной точке; 4) составьте уравнение $\lg P_{\text{тв}} = \frac{a'}{T} + b'$ для равновесия твердая фаза \rightleftharpoons пар; 5) вычислите dP/dT для равновесия твердая фаза \rightleftharpoons жидкость; 6) постройте график зависимости равновесного давления от температуры фазового перехода для трех фазовых состояний в интервале давлений от 0 до $1,013 \cdot 10^5$ Па. В данном интервале давлений зависимость давления от температуры для равновесия твердая фаза \rightleftharpoons жидкая фаза выражается прямой линией, т. е. $dP/dT = \text{const}$ (см. табл.2).

3. Вещество А испаряется при температуре T . Вычислите удельную теплоту испарения при этой температуре. Составьте уравнение зависимости теплоты испарения вещества А от температуры. Теплоемкости насыщенного пара и жидкости возьмите из справочника, приняв, что в данном интервале температур они постоянны. Теплоты, испарения при нормальной температуре кипения приведены в таблице (см. табл.3).

4. Сухой воздух, занимающий при температуре T_1 и давлении P , объем V , пропущен над веществом А при температуре T_2 и насыщен парами этого вещества. Насколько изменится масса вещества после пропускания воздуха? Давление паров вещества А при температуре T_2 возьмите из справочника. При расчете учтите, что общее давление в системе в течение всего процесса остается неизменным и равным P (см. табл.4).

Таблица 1

№ варианта	Твердое состояние		Жидкое состояние		Условия
	Т, К	Р, Па	Т, К	Р, Па	
1	268,2	401,2	269,2	505	M = 18 P=40,5·10 ⁵ Па d _{ТБ} =918 d _ж =1000
	269,2	437,2	272,2	533,2	
	270,2	475,9	273,2	573	
	271,2	517,2	275,2	656	
	272,2	533,3	278,2	760	
			283,2	982	
			288,2	1600	
2	248,0	7998	260,0	23327	M=27 P=800·10 ⁵ Па d _{ТБ} =718 d _ж =709
	254,4	13300	265,0	27190	
	258,0	17995	270,0	31860	
	259,0	19995	278,0	40290	
	260,0	23327	282,0	47990	
3	55	1133	60,0	12663	M=28 P=500·10 ⁵ Па d _{ТБ} =1026 d _ж =808
	58	3999	64,0	17329	
	59,5	11997	66,0	22394	
	63	14663	67,8	27993	
	64	17329	69,0	31992	
			71,0	39990	
4	100	4132	105	17329	M=30 P=900·10 ⁵ Па d _{ТБ} =1272 d _ж =1260
	104	8531	112	29653	
	107	14663	114	34738	
	109	19995	115	38657	
	110,5	25367	116	46435	
	112	29653	117	53053	
5	229,2	133,3	273,2	4786	M=32 P=300·10 ⁵ Па d _{ТБ} =837 d _ж =825
	248,0	694,5	282,5	6665	
	257,0	1333	298,2	12697	
	267,2	2966	306,7	16396	
	273,2	4786	312,5	18929	
		316,5	21328		
6	173	7330	190	31192	M=34 P=450·10 ⁵ Па d _{ТБ} =1010 d _ж =980
	178	11600	196	38657	
	183	16795	200	46655	
	184	19995	207	55986	
	190	31192	215	69476	
			221	77314	
7	196	101325	212	592751	M=44 P=750·10 ⁵ Па d _{ТБ} =1542 d _ж =1510
	203	190491	220	648480	
	213	402360	223	674824	
	220	648480	239	1005114	
			241	1065237	
			242	1131722	

Продолжение таблицы 1

№ вар иан та	Твердое состояние		Жидкое состояние		Условия
	Т, К	Р, Па	Т, К	Р, Па	
8	276,6	1413	277,2	1826	M = 46 P=950·10 ⁵ Па d _{тв} =1240 d _ж =1290
	278,2	1706	279,2	2082	
	279,2	1879	281,2	2372	
	280,2	2066	283,2	2626	
	281,2	2372	285,2	2932	
			288,7	3279	
9	230	26260	236	63315	M=52 P=350·10 ⁵ Па d _{тв} =3010 d _ж =2955
	233	31458	246	78647	
	237	39900	248	83979	
	240	49997	249	96942	
	243	58518	252,5	100508	
	245	66650	253,5		
	249	86645			
10	1758,2	22,65	1832	187	M=52,5 P=500·10 ⁵ Па d _{тв} =6800 d _ж =6750
	1788,2	63,98	1873,2	300	
	1810,2	99,97	1905	387	
	1835,2	115,99	19,38	486	
	1873,2	300,00	1956	573	
			1991	800	
		2040	973		
11	242,1	1333	293	26660	M=58 P=700·10 ⁵ Па d _{тв} =822 d _ж =812
	252,4	2666	303	37724	
	263,8	5332	308	46188	
	271,2	7998	311	51720	
	180,9	13 330	313	56186	
	293,0	26 660	316	63317	
12	183,2	333,3	201	4665,6	M=64 P=1000·10 ⁵ Па d _{тв} =1600 d _ж =1560
	188,0	586,5	203,7	5305	
	196,2	1850	214	7198	
	199,2	3000	216	7998	
	203,7	5305	230,2	13328	
			244,0	21728	
13	131	1333	137	6665	M=68 P=300·10 ⁵ Па d _{тв} =1542 d _ж =1510
	135	1999,5	141	7331,5	
	137	2666	145	6665	
	139,2	3999	146	7331,5	
	141,5	5332	149	8664,5	
	144,0	7998	151,4	9997,5	
	146	9997,5		12668	
				15996	

Продолжение таблицы 1

№ варианта	Твердое состояние		Жидкое состояние		Условия
	T, К	P, Па	T, К	P, Па	
14	273,2	3265,8	274,2	3730	M = 78 P=900·10 ⁵ Па d _{тв} =893 d _ж =890
	274,2	3465,8	275,2	4000	
	276,2	3932,3	276,2	4160	
	277,2	4305,6	278,2	4530	
	278,2	4560	283,2	6050	
			290,2	8930	
15	177,3	15 996	180	26660	M=81 P=300·10 ⁵ Па d _{тв} =1626 d _ж =1610
	180	19 995	185,5	32992	
	182	23 994	188	37067	
	184	28 659	191	43456	
	185,5	32 992	194	41987	
			196,8	59985	
16	99	10 675	111	63984	M=83,5 P=800·10 ⁵ Па d _{тв} =3830 d _ж =2150
	101,9	13 995	115,5	68649	
	103	17 380	117	72782	
	104,5	19 995	118	77980	
	107,2	26 660	119	82646	
	115,5	68 649	119,6	87711	
17	272,5	3 332,5	275,7	4878,8	M=84 P=120·10 ⁵ Па d _{тв} =796 d _ж =788
	273,4	3 599,1	280,2	5598,6	
	275,7	4 065,6	281,7	5798,6	
	277,2	4 398,9	283,3	6198,6	
	279,2	5 065,4	285,2	6931,6	
	281,7	5 798,6	287,5	7731,4	
18	353,2	39,99	363,3	186,6	M=122 P=850·10 ⁵ Па d _{тв} =1105 d _ж =1095
	363,2	79,98	393,2	679,8	
	373,2	186,6	395,2	733,1	
	383,2	393,2	400,7	973,1	
	393,2	679,6	403,7	1133	
			408,7	1399,6	
19	205,2	16796	219,2	55319	M=127,5 P=500·10 ⁵ Па d _{тв} =2970 d _ж =2850
	208	19195	224,2	59985	
	209,2	22662	226,7	66650	
	213,2	29859	229,2	75981	
	216,4	35991	281,2	83979	
	220	45988	323,7	87975	
	224,2	59985			

Продолжение таблицы 1

№ варианта	Твердое состояние		Жидкое состояние		Условия
	T, К	P, Па	T, К	P, Па	
20	334,6	266,6	248,2	1046	M = 127,5 P=180·10 ⁵ Па d _{ТВ} =1145 d _ж =982
	338,8	352,2	353,7	1266,3	
	343,2	533,2	358,2	1399	
	348,2	733,1	363,8	1666	
	353,2	1039,1	368,8	4066	
	353,7	1266,3	373,8	2466	
21	423,5	23 994	446,4	47000	M=152 P=600·10 ⁵ Па d _{ТВ} =985 d _ж =977
	433,2	31 325	448,2	47454	
	437,7	35 324	451,2	49987	
	441,2	39 323	460	55986	
	444,2	43 322	470	63317	
	448,2	47 454	480	71345	
22	223,2	133,3	244,2	1200	M=154 P=60,8·10 ⁵ Па d _{ТВ} =1680 d _ж =1650
	237,2	466,5	253,2	1319	
	246,2	799,8	270,1	2465	
	252,2	1213	282,5	3865	
	253,2	1319	285,7	4398	
23	418,0	133,3	490,5	5332,0	M=174 P=220·10 ⁵ Па d _{ТВ} =954 d _ж =948
	446,5	667,0	504,8	8020,0	
	460,2	1333,0	523,0	13300	
	474,9	2666,0	552,0	26600	
	490,5	5332,0	583,2	53320	
			612	101308	
24	377,2	7064	373,2	10662	M=254 P=200·10 ⁵ Па d _{ТВ} =3960 d _ж =3900
	381,2	8531	388,2	12397	
	383,2	9331	392,2	13997	
	386,2	10397	393,2	14796	
	389,7	11997	397,2	16929	
	392,2	13997	401,2	19462	

Таблица 2

№ варианта			Вещество А	T, К	Теплота испарения 10 ⁻⁴ , Дж/моль	Теплота возгонки 10 ⁻⁴ , Дж/моль	d _{ТВ} ·10 ⁻³ , кг/м ³	d _ж ·10 ⁻³ , кг/м ³
1	12	23	Zn	692,6	12,84	12,84	6,914	6,920
2	13	24	Cu	1356,1	32,09	33,39	8,41	8,37
3	14	25	Ag	1234,1	25,54	26,67	9,68	9,32
4	15		K	336,65	8,77	8,99	0,851	0,830
5	16		Bi	644,15	17,42	18,50	9,350	10,240
6	17		Hg	234,35	6,45	6,68	14,19	13,69
7	18		KF	1159,1	18,04	20,68	2,43	1,914
8	19		I ₂	386,7	4,53	6,08	4,820	3,970
9	20		Br ₂	266	3,22	4,27	3,14	2,93
10	21		NH ₃	199,15	2,41	3,18	0,810	0,664
11	22		CH ₃ COOH	256,4	2,97	4,12	1,266	1,053

Таблица 3

№ варианта		Вещество А	Т _{н.т.и.} , К	ΔН _{исп} при Т _{н.т.и.} , Дж/моль	Т, К	
I	II				I	II
1	16	TiCl ₄	409	35,75	309	460
2	17	HNO ₃	357	38,2	300	400
3	18	Br ₂	331,5	29,6	270	400
4	19	H ₂ O	373,2	40,7	300	450
5	20	CS ₂	319,5	26,8	250	370
6	21	CCl ₄	350	30,0	300	400
7	22	Hg	630	59,3	550	700
8	23	CH ₂ O ₂ (муравьиная кислота)	373,6	22,3	320	400
9	24	CH ₄ O (метанол)	338	35,3	300	400
10	25	C ₂ H ₄ O ₂ (уксусная кислота)	391	45,0	320	450
11	26	C ₂ H ₆ O (этанол)	351	39,5	300	400
12	27	C ₃ H ₆ O (ацетон)	329,3	98,3	280	370
13	28	C ₆ H ₆ (бензол)	353,2	30,8	300	400
14	29	C ₇ H ₈ (толуол)	384	33,2	320	450
15	30	n- C ₆ H ₁₄ (гексан)	342	28,9	290	

Таблица 4

№ варианта	Т ₁ , К	P·10 ⁻⁴ , Па	V·м ²	Вещество А	Т ₂ , К	№ варианта	Т ₁ , К	P·10 ⁻⁴ , Па	V·м ²	Вещество А	Т ₂ , К
2	285	9,97	4	H ₂ O	353	15	293	9,91	9	CH ₃ OH	288
3	287	10,05	5	H ₂ O	343	16	293	10,05	7	CH ₃ COCH ₃	323
4	289	11,12	6	H ₂ O	333	17	295	10,12	8	CH ₃ COCH ₃	318
5	291	9,71	7	H ₂ O	323	18	297	9,71	9	CH ₃ COCH ₃	313
6	299	9,78	8	CCl ₄	333	19	299	9,78	10	CH ₃ COCH ₃	308
7	295	9,85	9	CCl ₄	318	20	301	9,85	2	CH ₃ COCH ₃	303
8	297	9,91	10	CCl ₄	313	21	283	9,71	2	C ₆ H ₆	343
9	299	9,97	2	CCl ₄	308	22	285	9,78	3	C ₆ H ₆	333
10	301	10,05	3	CCl ₄	303	23	287	9,85	4	C ₆ H ₆	323
11	285	10,12	4	CH ₃ OH	308	24	289	9,91	5	C ₆ H ₆	313
12	287	9,71	5	CH ₃ OH	303	25	291	9,97	6	C ₆ H ₆	303
13	289	9,78	6	CH ₃ OH	298						

Список литературы

1. Бокштейн Б.С., Менделев М.И. Краткий курс физической химии. – М.: Че-ро, 1999. – 230 с.
2. Жуховицкий А.А., Шварцман Л.А. Физическая химия. – М.: Металлургия, 1987. – 686 с.
3. Киселева Е.В., Каретников Г.С., Кудряшов И.В. Сборник примеров и задач по физической химии. – М.: Высшая школа, 1983. – 456 с.
4. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. – М.: Высшая школа, 2001. – 527 с.
5. Стромберг А.Г., Лельчук Х.А. Сборник задач по химической термодинамике. – М.: Высшая школа, 1988. – 126 с.
6. Краткий справочник физико-химических величин / под ред. А.А. Равделя, А.М. Пономаревой – Л.: Химия, 1983. – 231 с.
7. Физическая химия. В 2 кн. Кн. 1. Строение вещества. Термодинамика: Уч. Для вузов. / под ред. К.С. Краснова. – 3-е изд., испр. – М: Высш. школа, 2001. – 512 с.
8. Физическая химия. В 2 кн. Кн. 2. Электрохимия. Химическая кинетика и катализ: Уч. Для вузов. / под ред. К.С. Краснова. – 3-е изд., испр. – М: Высш. школа, 2001. – 319 с.

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**
ЮРГИНСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

Механико-машиностроительный факультет
Кафедра «Металлургия черных металлов»

ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ ОДНОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ
Самостоятельная работа №

Исполнитель:
студент гр. _____

(подпись) И.О.Фамилия
(дата)

Руководитель:
(должность, ученая степень)

(подпись) И.О.Фамилия
(дата)

Юрга 20__

ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ ОДНОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ

Методические указания для самостоятельной работы по курсу
«Физическая химия» для студентов, обучающихся
по направлению 150400 «Металлургия»

Составитель Родзевич Александр Павлович

Подписано к печати 04.05.2009 г.
Формат 60x84/16. Бумага офсетная
Плоская печать. Усл. печ. л. 1,16. Уч.-изд.л. 1,05.
Тираж 20 экз. Заказ 1002. Цена свободная.
ИПЛ ЮТИ ТПУ. Ризограф ЮТИ ТПУ.
652050. Юрга, ул. Московская, 17.