Инконгруэнтно плавящееся экзотермическое соединение.

Если соединение плавится инконгруэнтно, то образуется жидкость иного состава, чем плавящееся вещество. Это возможно в тех случаях, когда при плавлении вещества (кроме жидкости) еще выделяется твердое вещество другого состава, чем взятое вначале.

Если химическое соединение плавится конгруэнтно, то его состав характеризуется сингулярной точкой или рациональным максимумом на кривой ликвидуса соединения, которая пересекает кривые ликвидуса компонентов в двух эвтектических точках E_1 и E_2 (рис. 1а). В данном случае максимум называется *явным*, или *открытым*. Если химическое соединение плавится инконгруэнтно, то отвечающий ему максимум M' попадает в область, находящуюся под кривой ликвидуса одного из компонентов, например, компонента *B*, как это показано пунктиром на рис. 1б. Такой максимум называется неявным, или скрытым. В этом случае устойчива лишь ветвь *EP* кривой ликвидуса соединения, расположенная между эвтектической точкой *E* и переходной, или перитектической, точкой *P*.

При температуре точки *P* соединение A_mB_n распадается на жидкую фазу L_p состава точки *P* и твердую фазу S_B, имеющую состав компонента *B*

$$A_mB_n \leftrightarrow S_B + L_p$$

Если химическое взаимодействие в системе совершенно отсутствует, то диаграмма плавкости (рис. 2, диаграмма I) состоит из двух кривых ликвидуса, следующих законам идеальных растворов. Обе кривые пересекаются в эвтектической точке *E*. Метаустойчивые участки кривых показаны пунктиром. Если между компонентами системы существует очень слабо выраженная тенденция к химическому взаимодействию, то она отражается на кривых ликвидуса, которые уже не следуют уравнению идеальных кривых растворимости. Изотермы свойств жидких систем в этом случае обнаруживают отклонения от аддитивности. Можно предположить, что вся кривая ликвидуса соединения *E'M'E"* расположена ниже кривых ликвидуса компонентов (рис. 2, диаграмма II), т. е. находится в метаустойчивой области, отвечающей переохлажденным раство-

рам. Насколько известно, пока еще не удалось осуществить кривую *E'M'E"* экспериментально. Если кривая ликвидуса соединения расположена так, что ее отрезок *EP* попадает в устойчивую область (рис. 2, диаграмма III), то получаем систему с инконгруэнтно плавящимися соединениями. Температурный максимум *M'*, отвечающий этому соединению, остается в метаустойчивой области. При известных условиях удается получить метаустойчивые участки *PM'* и *PE',* чем экспериментально доказывается правильность интерпретации переходной точки *P* как пересечения кривых ликвидуса компонента и соединения. Если кривая ликвидуса соединения расположена так, что ее максимум попадает в устойчивую область, то получаем типы диаграмм с конгруэнтно плавящимся соединением, которое либо частично диссоциировано в жидкой фазе (рис. 2, диаграмма IV), либо совершенно не диссоциировано (диаграмма V). Метаустойчивые продолжения кривых ликвидуса компонентов без образования соединения, предусматриваемые теоретической схемой (диаграмма IV), могут быть осуществлены на опыте.

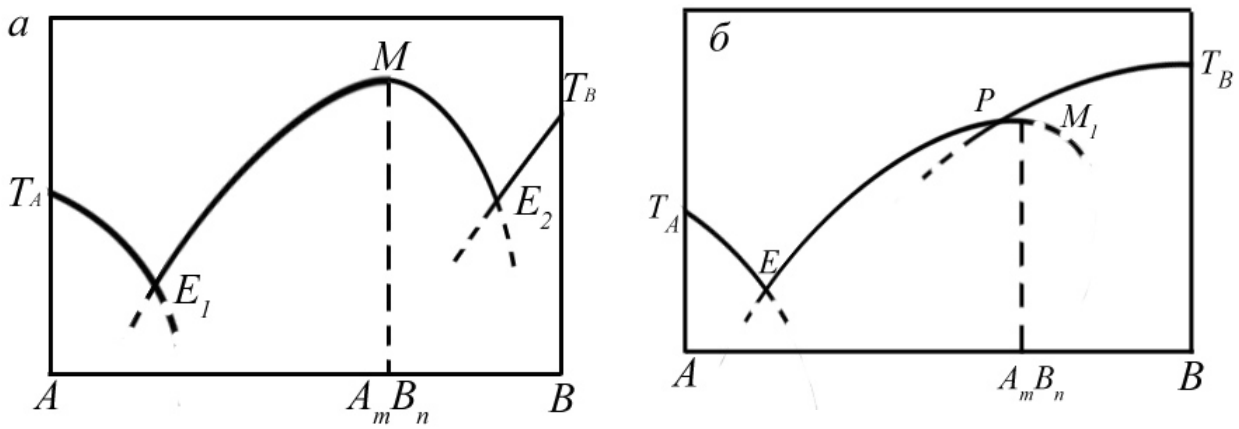


Рис. 1 Диаграмма ликвидуса систем с одним химическим соединением: *а* – плавящимся конгруэнтно; *б* – плавящимся инконгруэнтно.

Строение диаграммы состояния системы с одним инконгруэнтно плавящимся соединением A_mB_n (рис. 3) состоит из трех кривых: кривая T_AE отвечает кристаллизации компонента *A*, кривая *EP* отвечает кристаллизации соединения и кривая T_BP отвечает кристаллизации компонента *B*. Эти моновариантные кривые пересекаются в нонварпантных точках: эвтектической *E* и перитектической, или переходной, *P*. Жидкая фаза состава точки *E* сосуществует с двумя

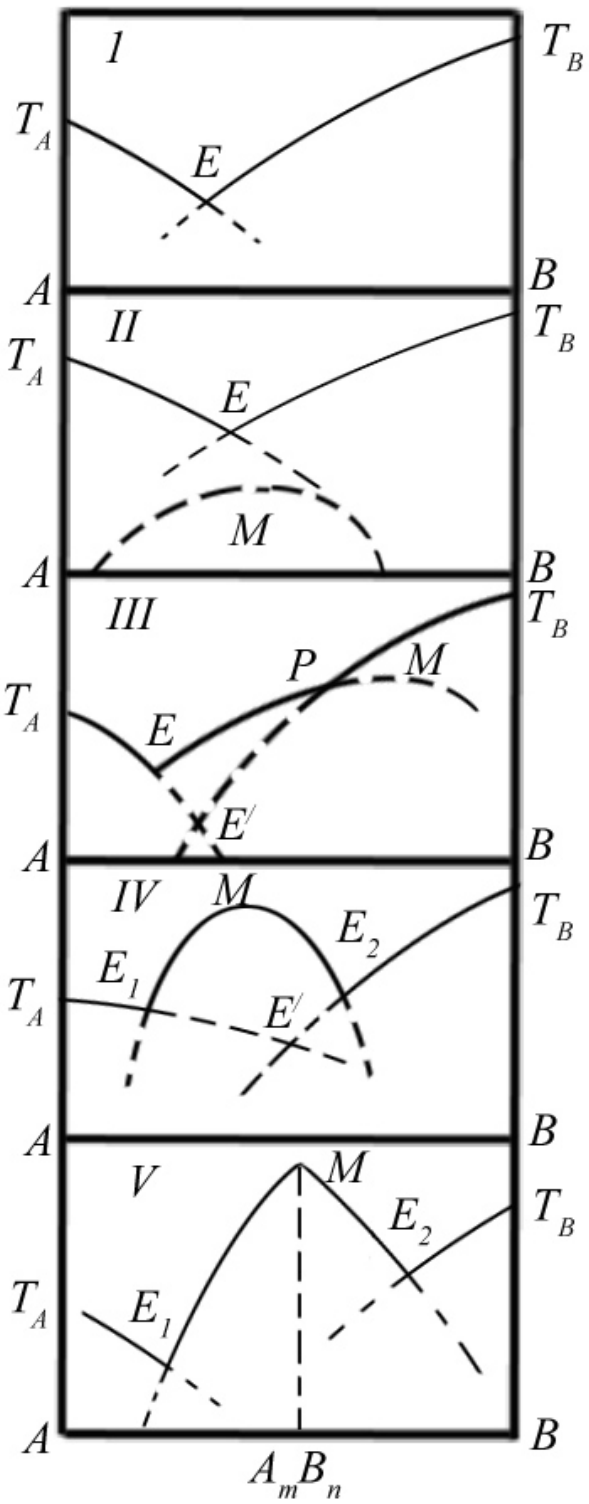


Рис.2 Влияние химического взаимодействия компонентов на вид диаграммы ликвидуса.

твердыми фазами, имеющими состав компонента *A* и соединения A_mB_n, то есть лежащими по обе стороны точки *E*. Жидкая фаза состава *P* сосуществует с двумя твердыми фазами, имеющими состав соединения A_mB_n и компонента *B*, то есть лежащими по одну сторону точки *P*. Три кривые ликвидуса и две конноды (*FEG*, проведенная через точку *E*, и *PJH*, проведенная через точку *P*) делят плоскость диаграммы на шесть фазовых полей. Из них только поле I, отвечающее жидким системам, однофазно, все же остальные поля двухфазны. В поле II жидкая фаза сосуществует с кристаллами *B*, в поле III - с кристаллами и A_mB_n и в поле IV - с кристаллами *A*. В поле V кристаллы A_mB_n сосуществуют с кристаллами *A*, а в поле VI - с кристаллами *B*. При охлаждении из жидкого состояния затвердевание сплавов, состав которых лежит между компонентом *A* н точкой *P*, происходит по хорошо известной эвтектической схеме. Из сплавов между *A* и *E* первично выпадают кристаллы *A*, а из сплавов между *E* и *P* первично кристаллизуется соединение A_mB_n. Во всем

интервале между *A* и *P* затвердевание заканчивается кристаллизацией эвтектики, состоящей из *A* и A_mB_n.

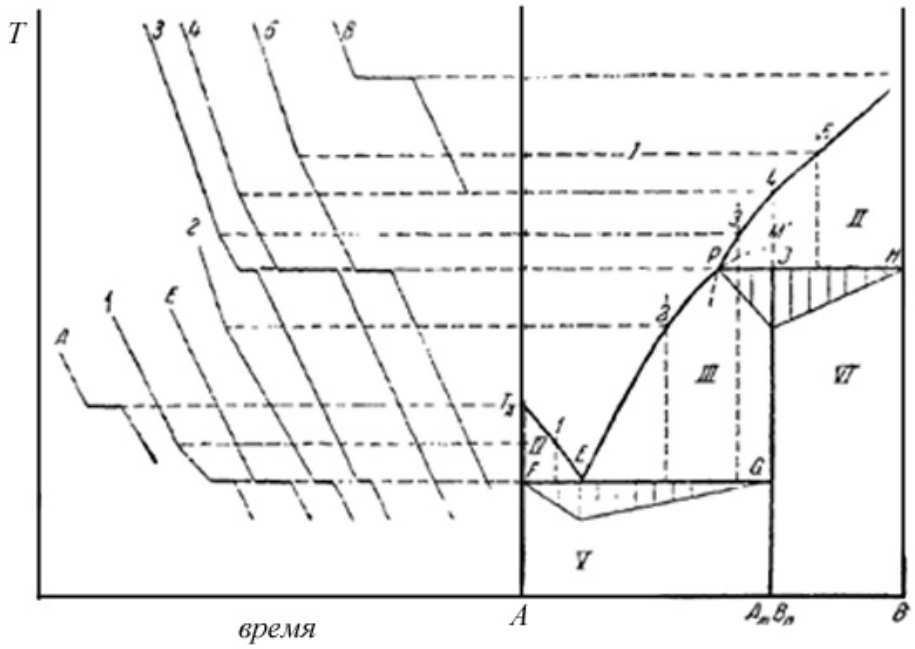


Рис.3 Диаграмма состояния и кривые охлаждения системы с одним инконгруэнтно плавящимся соединением.

Тестовые и расчетные задания

Вариант 1.

Тестовые задания

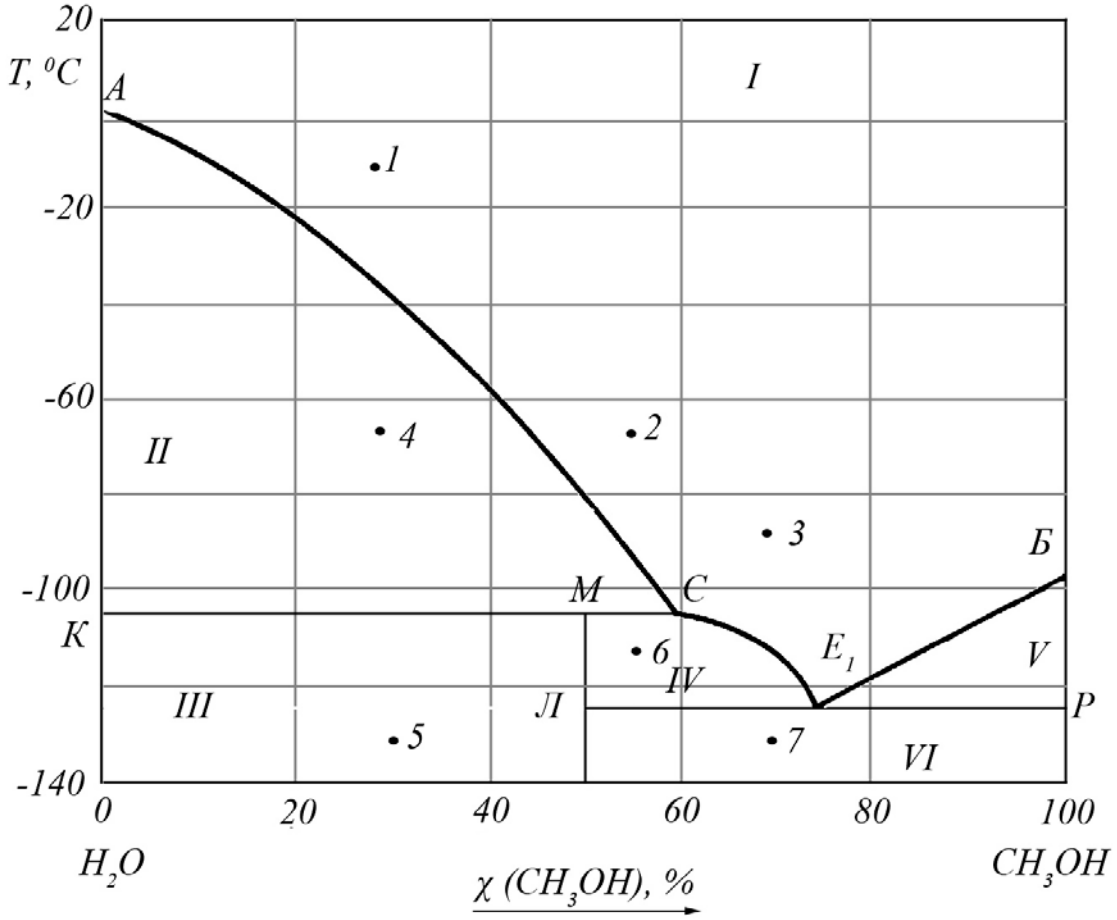


Рисунок 4. Диаграмма состояния системы, содержащей метанол и воду

Используя диаграмму плавкости метанола и воды, представленную на рисунке 4, предложите правильные ответы на следующие вопросы:

Часть 1. Описание диаграммы

1. Укажите название линий на диаграмме (выбранный ответ укажите в таблице):

Линия на диаграмме	*АСЕ₁Б*	*КС*	*ЛР*

Варианты ответов:

а) ликвидус; б) солидус; в) линия эвтектики; г) линия перитектики..

2. Какому фазовому равновесию соответствуют линии на диаграмме (выбранный ответ укажите в таблице):

Линия на диаграмме	*АС*	E_1C	$БE_1$

Варианты ответов:

а) вода (тв) ↔ раствор;

б) раствор↔ метанол (тв);

в) раствор↔ химическое соединение (тв);

г) раствор↔ метанол (тв) ↔ химическое соединение (тв).

3. Какому фазовому равновесию соответствуют точки на диаграмме (выбранный ответ укажите в таблице):

Точки на диаграмме	*А*	*Б*	E_1	*С*

Варианты ответов:

а) вода (тв) ↔ раствор;

б) раствор↔ метанол (тв);

в) раствор↔ химическое соединение (тв);

г) раствор↔ метанол (тв) ↔ химическое соединение (тв);

д) вода (ж) ↔ вода (тв);

е) метанол (ж) ↔ метанол (тв);

ж) раствор ↔ вода (тв) ↔ химическое соединение (тв).

4. Все точки на линиях на диаграмме характеризуют зависимость (возможно несколько вариантов ответа, выбранный ответ укажите в таблице):

Линия на диаграмме	*АБ*	*КР*

Варианты ответов:

а) температуры начала кристаллизации от состава системы;

б) температуру конца кристаллизации от состава системы;

в) температуру начала плавления от состава системы;

г) температуру конца плавления от состава системы.

5. В какой области на диаграмме система гомогенна?

Варианты ответов: а) I; б) II; в) III; г) IV; д) V; е) VI.

6. В каких областях на диаграмме система гетерогенна?

Варианты ответов: а) I; б) II; в) III; г) IV; д) V; е) VI.

7. В каких точках на диаграмме система гомогенна? _____

8. В какой точке на диаграмме система гетерогенна? _____

9. Укажите фазовый состав системы, представленной на диаграмме фигуративными точками (выбранный ответ укажите в таблице):

Точки на диаграмме	*1*	*2*	*3*	*4*	*5*	*6*	*7*	*А*	*Б*	E_1	*С*	*М*

Варианты ответов:

а) жидкость; **б) жидкость + две твердые фазы;**

в) жидкость + твердая фаза; **г) две твердые фазы.**

10. Укажите состав жидкой фазы в системе, представленной на диаграмме фигуративными точками (выбранный ответ укажите в таблице):

Точки на диаграмме	*1*	*2*	*3*	*4*	*5*	*6*	*7*	*А*	*Б*	*С*

Варианты ответов:

а) 100 % метанола; **б) 100 % воды;**
в) 44 % метанола; **г) 60 % метанола;**
д) 30 % метанола; **е) 70 % метанола;**
ж) 28 % метанола; **з) 43% метанола;**
и) 50 % метанола; **к) нет жидкой фазы;**
л) 55 % метанола.

11. Укажите точку плавления химического соединения _____

12. Укажите точку плавления метанола _____

13. Укажите точку плавления воды _____

14. Укажите состав твердой фазы в системе, представленной на диаграмме фигуративными точками (выбранный ответ укажите в таблице):

Точки на диаграмме	*4*	*А*	*Б*	E_1	*С*

Варианты ответов:

а) 100 % метанола; **б) 100 % метанола;**
в) 50 % метанола; **г) 60 % метанола;**
д) 75 % метанола.

15. Укажите вариативность (число степеней свободы) системы, представленной на диаграмме фигуративными точками (выбранный ответ укажите в таблице):

Точки на диаграмме	*1*	*2*	*3*	*4*	*5*	*6*	*7*	*А*	E_1	*С*	*Б*	*М*	*К*	*Л*	*Р*

Варианты ответов: а) С=0; б) С=1; в) С=2.

16. В каких точках, указанных на диаграмме, система нонвариантна?_____

17. В каких точках, указанных на диаграмме, система моновариантна?_____

18. В каких точках, указанных на диаграмме, система дивариантна?_____

Часть 2. Процессы, протекающие в системе

19. Какие изменения произойдут в системе, представленной на диаграмме фигуративными точками при протекании процессов, при постоянстве массы системы (выбранный ответ укажите в таблице, возможно несколько правильных ответов)?

из точки *1*, при переходе в точку *2*	из точки *1*, при переходе в точку *4*	из точки *1*, при переходе в точку *5*	из точки *2*, при переходе в точку *3*	из точки *2*, при переходе в точку *4*	из точки *Б*, при переходе в точку *А*	из точки *С*, при переходе в точку *А*	из точки *С*, при переходе в точку *Б*

Варианты ответов:

а) изменится температура;

б) изменится число степеней свободы;

в) изменится количество фаз в системе;

г) изменится состав твердой фазы;

д) изменится состав жидкой фазы;

е) изменится масса твердой фазы;

ж) изменится масса жидкой фазы.

20. Как перевести систему, представленную на диаграмме (выбранный ответ укажите в таблице, возможно несколько правильных ответов)?

из точки *5*, при переходе в точку *2*	из точки *5*, при переходе в точку *7*	из точки *5*, при переходе в точку *6*	из точки *6*, при переходе в точку *1*	из точки *1*, при переходе в точку *4*

Варианты ответов:

а) увеличить температуру; **б) уменьшить температуру;**

в) добавить воду; **г) добавить метанол.**

21. При какой температуре начнется, и при какой закончится плавление системы, изображенной на диаграмме фигуративными точками (выбранный ответ укажите в таблице)?

Точки на диаграмме	К	5	7	Р

Варианты ответов:

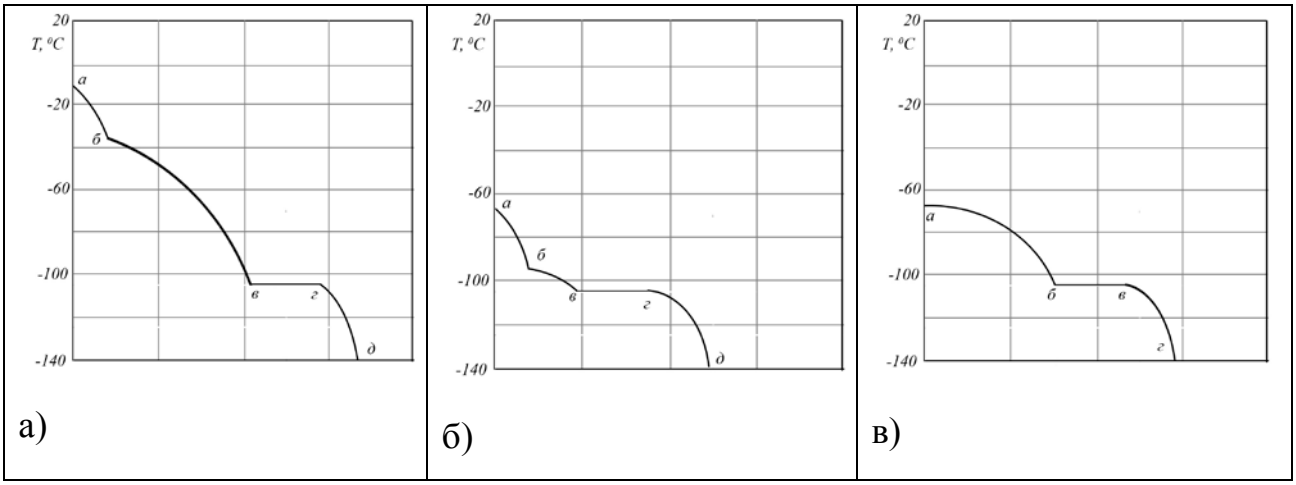
а) -105 ºС и -35 ºС; **б) -125 ºС и -115 ºС;**

в) -98 ºС и -98 ºС; **г) +2 ºС и +2 ºС.**

22. Выберите график, характеризующий кривую охлаждения системы, изображенной на диаграмме фигуративной точкой (выбранный ответ укажите в таблице).

Точки на диаграмме	2	1	4

Варианты ответов:



23. На рисунке 5 представлена кривая охлаждения системы, изображенной на диаграмме точкой *З*.

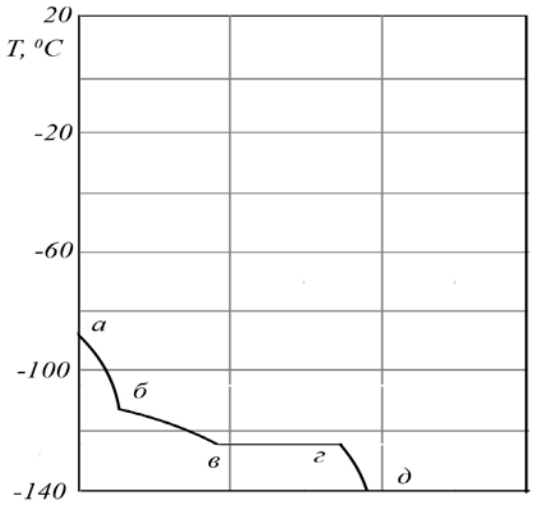


Рис. 5 Кривая охлаждения

Какой участок на кривой охлаждения соответствует процессу в системе (выбранный ответ укажите в таблице)?

Процессы	кристаллизация эвтектической смеси	охлаждение расплава	кристаллизация исходного расплава	охлаждение смеси твердых фаз

Варианты ответов: а) *аб*; б) *бв*; в) *вг*; г) *гд*.

24. От каких факторов зависит длина участка *вг*?

Варианты ответов:

а) от массы эвтектической смеси;

б) от состава эвтектики;

в) длина участка всегда остается постоянной;

г) от начальной температуры.

25. Чем объясняется точка перегиба *б* на кривой охлаждения?

Варианты ответов:

а) изменением способа охлаждения;

б) изменением фазового состава смеси;

в) началом кристаллизации эвтектической смеси.

26. Чем объясняется изменение угла наклона кривой охлаждения в точке перегиба *б*?

Варианты ответов:

а) изменением способа охлаждения;

б) изменением фазового состава смеси;

в) началом кристаллизации эвтектической смеси.

27. Будет ли угол наклона участка *аб* равен углу наклона участка *гд* и почему?

Варианты ответов:

а) углы наклона равны. В системе сохраняются одни и те же вещества;

б) углы наклона равны. Скорость охлаждения зависит только от технологических особенностей процесса;

в) углы наклона не равны. С изменением фазового состава системы, меняется теплоемкость;

г) углы наклона не равны. С изменением температуры, меняется скорость охлаждения.

28. Чем объясняется не линейный характер кривой охлаждения?

Варианты ответов:

а) способом охлаждения;

б) изменением фазового состава смеси и ее теплоемкости;

в) изменением температуры;

Расчетные задачи

Задача №1. Рассчитайте массы сопряженных фаз в точке 6, если общая масса системы составляет 257 г (см. рис. 4).

Задача № 2. Найти массу воды, содержащуюся в жидкой и твердой фазе в системе массой 111 г, изображенной на диаграмме фигуративной точкой 4 (см. рис. 4).

Задача № 3. Какое количество и какого компонента необходимо добавить к системе массой 100 грамм, изображенной на диаграмме фигуративной точкой 1, чтобы система перешла в гетерогенное состояние без изменения температуры (см. рис. 4).

Задача № 4. Определить температуру, при которой полностью расплавится вся система, которая получится, если к 100 г смеси, содержащей 23 % метанола, добавить 100 грамма воды и 100 грамм смеси, содержащей 23 % воды (см. рис. 4).

Вариант 2.

Тестовые задания

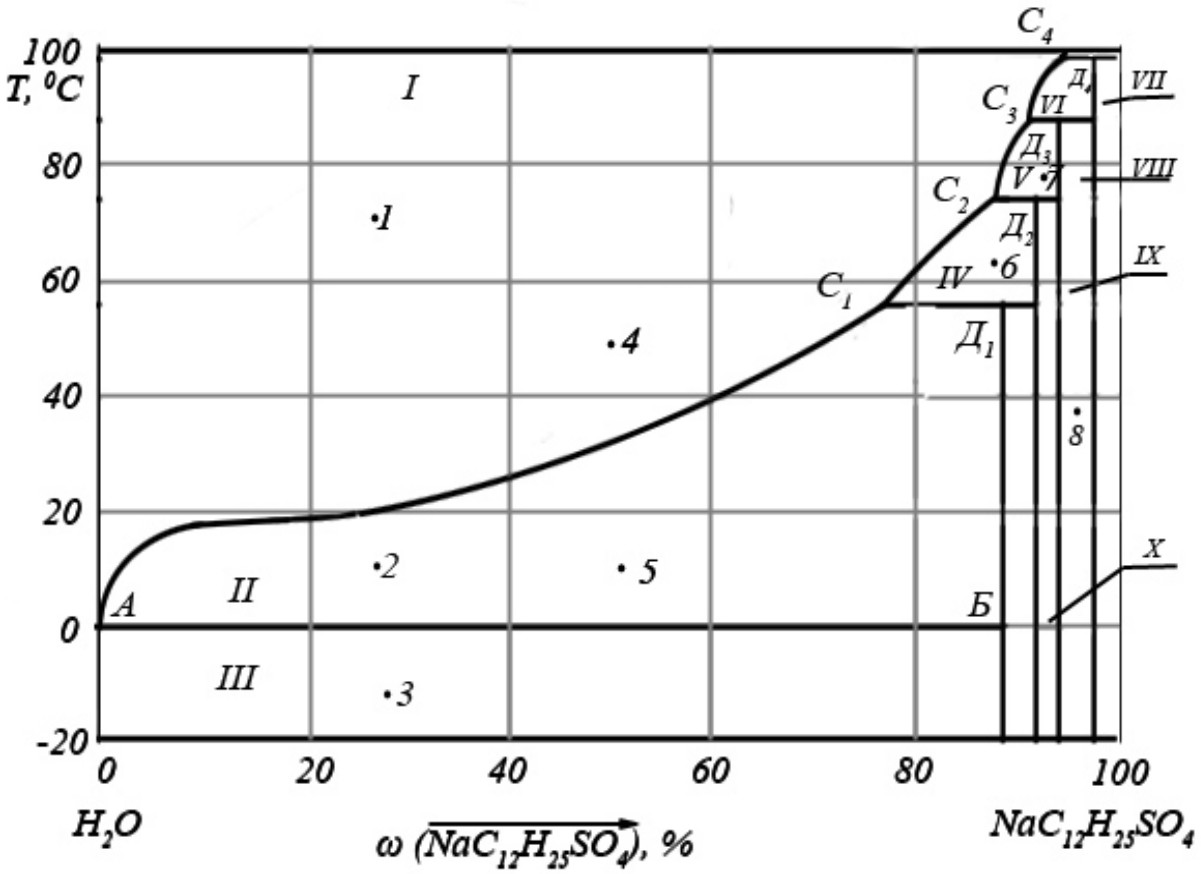


Рисунок 6. Диаграмма состояния системы, содержащей додецилсульфат натрия и воду

Используя диаграмму плавкости додецилсульфата натрия и воды, представленную на рисунке 6, предложите правильные ответы на следующие вопросы:

Часть 1. Описание диаграммы

1. Укажите название линий на диаграмме (выбранный ответ укажите в таблице):

Линия на диаграмме	$AC_1C_2C_3C_4$	$AБ$	$C_1Д_1$

Варианты ответов:

а) ликвидус; б) солидус; в) линия эвтектики; г) линия перитектики.

2. Какому фазовому равновесию соответствуют линии на диаграмме (выбранный ответ укажите в таблице):

Линия на диаграмме	AC_1	C_1C_2	C_2C_3	C_3C_4

Варианты ответов:

а) химическое соединений 4 (тв) ↔ раствор;

б) раствор↔ химическое соединение 1 (тв);

в) раствор↔ химическое соединение 2 (тв);

г) раствор↔ химическое соединение 3 (тв).

3. Какому фазовому равновесию соответствуют точки на диаграмме (выбранный ответ укажите в таблице):

Точки на диаграмме	A	C_1	C_2	C_3	C_4

Варианты ответов:

а) раствор↔ химическое соединение 1(тв) ↔ химическое соединение 2(тв);

б) раствор↔ химическое соединение 2(тв) ↔ химическое соединение 3(тв);

в) раствор↔ химическое соединение 3(тв) ↔ химическое соединение 4(тв);

г) раствор↔ вода (тв) ↔ химическое соединение 1 (тв);

д) раствор↔ химическое соединение 4(тв) ↔ додецилсульфат натрия (тв) .

4. Все точки на линиях на диаграмме характеризуют зависимость (возможно несколько вариантов ответа, выбранный ответ укажите в таблице):

Линия на диаграмме	AC_4	*АБ*

Варианты ответов:

а) температуры начала кристаллизации от состава системы;

б) температуру конца кристаллизации от состава системы;

в) температуру начала плавления от состава системы;

г) температуру конца плавления от состава системы.

5. В какой области на диаграмме система гомогенна?

Варианты ответов: а) I; б) II; в) III; г) IV; д) V; е) VI.

6. В каких областях на диаграмме система гетерогенна?

Варианты ответов: а) I; б) II; в) III; г) IV; д) V; е) VI.

7. В каких точках на диаграмме система гомогенна? _____

8. В какой точке на диаграмме система гетерогенна? _____

9. Укажите фазовый состав системы, представленной на диаграмме фигуративными точками (выбранный ответ укажите в таблице):

Точки на диаграмме	*1*	*2*	*3*	*4*	*5*	*6*	*7*	*8*	*А*	C_1	C_2	*Б*

Варианты ответов:

а) жидкость; **б) жидкость + две твердые фазы;**

в) жидкость + твердая фаза; **г) две твердые фазы;**

д) одна твердая фаза.

10. Укажите состав жидкой фазы в системе, представленной на диаграмме фигуративными точками (выбранный ответ укажите в таблице):

Точки на диаграмме	*1*	*2*	*3*	*4*	*5*	*6*	*7*	*А*	*Б*	C_1

Варианты ответов:

а) 100 % $NaC_{12}H_{25}SO_4$; **б) 100 % H_2O;**

в) 13 % $NaC_{12}H_{25}SO_4$; **г) нет твердой фазы;**

д) 81 % $NaC_{12}H_{25}SO_4$; **е) 58 % $NaC_{12}H_{25}SO_4$;**

ж) 76 % $NaC_{12}H_{25}SO_4$; **з) 84% $NaC_{12}H_{25}SO_4$.**

11. Укажите точку плавления химического соединения _____

12. Укажите точку плавления метанола _____

13. Укажите точку плавления воды _____

14. Укажите состав твердой фазы в системе, представленной на диаграмме фигуративными точками (выбранный ответ укажите в таблице):

Точки на диаграмме	*8*	*А*	*Б*	C_2	C_3	$Д_1$

Варианты ответов:

а) 100 % $NaC_{12}H_{25}SO_4$; **б) 100 % H_2O;**

в) 87 % $NaC_{12}H_{25}SO_4$; **г) 90 % $NaC_{12}H_{25}SO_4$;**

д) 95 % $NaC_{12}H_{25}SO_4$; **е) 84 % $NaC_{12}H_{25}SO_4$.**

15. Укажите вариативность (число степеней свободы) системы, представленной на диаграмме фигуративными точками (выбранный ответ укажите в таблице):

Точки на диаграмме	*1*	*2*	*3*	*4*	*5*	*6*	*7*	*8*	*А*	*Б*	C_1	C_2	C_3	C_4	$Д_1$

Варианты ответов: а) С=0; б) С=1; в) С=2.

16. В каких точках, указанных на диаграмме, система нонвариантна?_____

17. В каких точках, указанных на диаграмме, система моновариантна?_____

18. В каких точках, указанных на диаграмме, система дивариантна?_____

Часть 2. Процессы, протекающие в системе

19. Какие изменения произойдут в системе, представленной на диаграмме фигуративными точками (выбранный ответ укажите в таблице, возможно несколько правильных ответов)?

из точки *1*, при переходе в точку *4*	из точки *1*, при переходе в точку *2*	из точки *1*, при переходе в точку *3*	из точки *6*, при переходе в точку *8*	из точки *4*, при переходе в точку *2*	из точки C_4, при переходе в точку *A*	из точки C_1, при переходе в точку *A*	из точки C_1, при переходе в точку C_4

Варианты ответов:

а) изменится температура;

б) изменится число степеней свободы;

в) изменится количество фаз в системе;

г) изменится состав твердой фазы;

д) изменится состав жидкой фазы;

е) изменится масса твердой фазы;

ж) изменится масса жидкой фазы.

20. Как перевести систему, представленную на диаграмме (выбранный ответ укажите в таблице, возможно несколько правильных ответов)?

из точки *2*, при переходе в точку *4*	из точки *2*, при переходе в точку *5*	из точки *3*, при переходе в точку *5*	из точки *5*, при переходе в точку *1*	из точки *1*, при переходе в точку *2*

Варианты ответов:

а) увеличить температуру; **б) уменьшить температуру;**

в) добавить H_2O; **г) добавить $NaC_{12}H_{25}SO_4$.**

21. При какой температуре начнется, и при какой закончится плавление системы, изображенной на диаграмме фигуративными точками (выбранный ответ укажите в таблице)?

Точки на диаграмме	З	Б	8

Варианты ответов:

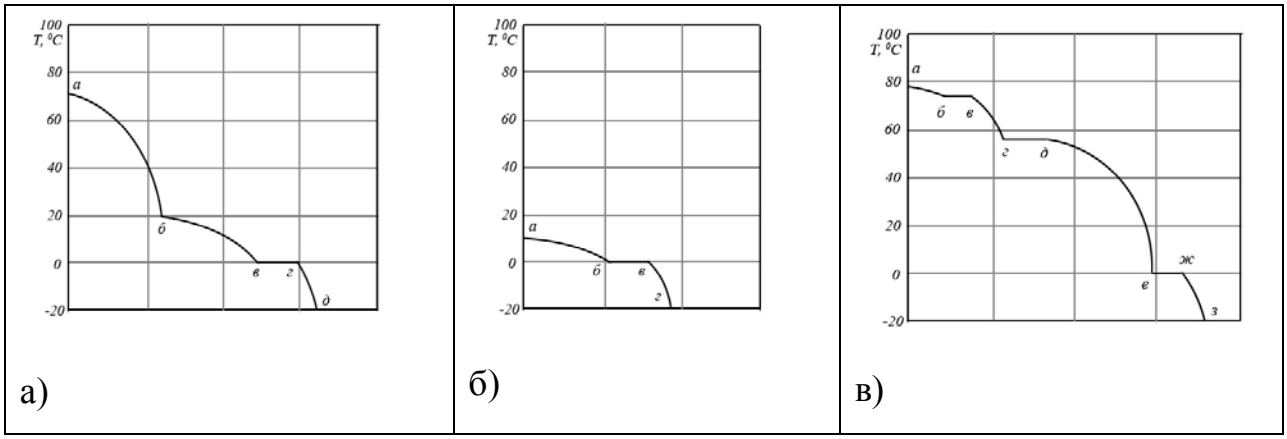
а) 55ºС и >100 ºС; **б) 0 ºС и 20 ºС;**

в) 10 ºС и 36 ºС; **г) 55 ºС и 35 ºС;**

22. Выберите график, характеризующий кривую охлаждения системы, изображенной на диаграмме фигуративной точкой (выбранный ответ укажите в таблице).

Точки на диаграмме	5	1	7

Варианты ответов:



23. На рисунке 7 представлена кривая охлаждения системы, изображенной на диаграмме точкой *4*.

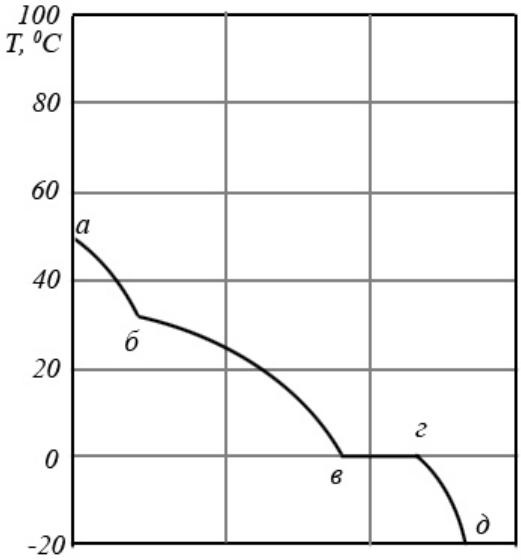


Рис. 7 Кривая охлаждения

Какой участок на кривой охлаждения соответствует процессу в системе (выбранный ответ укажите в таблице)?

Процессы	кристаллизация эвтектической смеси	охлаждение расплава	кристаллизация исходного расплава	охлаждение смеси твердых фаз

Варианты ответов: а) *аб*; б) *бв*; в) *вг*; г) *гд*.

Конец ознакомительного фрагмента.
Приобрести книгу можно
в интернет-магазине
«Электронный универс»
e-Univers.ru