

Министерство образования Российской Федерации
Саратовский государственный технический университет

ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ

Методические указания
к лабораторной работе по курсу общей и физической химии
для студентов специальностей 200300, 551300, 200500, 013100

Одобрено
редакционно-издательским советом
Саратовского государственного
технического университета

Саратов – 2001

Цель работы: по экспериментальным кривым охлаждения двухкомпонентных систем определить температуру кристаллизации смесей различных составов. Построить диаграммы плавкости в координатах температура-состав. На основании теоретических положений о гетерогенном равновесии провести анализ полученных диаграмм плавкости.

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

Кристаллизация из двухкомпонентных систем

Если смесь двух веществ определенного состава нагреть до высокой температуры, то, как правило, образуется однородный расплав. При охлаждении расплава до определенной температуры он начинает кристаллизоваться, так как растворимость веществ уменьшается с понижением температуры. Природа и количество вещества, выпадающего в виде кристаллов, определяется природой и составом смеси.

Физико-химический анализ подобных смесей проводится на основании изучения графиков зависимостей какого-либо свойства смеси от ее химического состава. На основании вида диаграммы состав-свойство можно судить о наличии тех или иных фаз, их числа, о характере взаимодействия составных частей системы, о наличии различных соединений.

Частным случаем диаграмм состав-свойство являются диаграммы в координатах состав-температура кристаллизации, которые называются также *диаграммами плавкости*. Наиболее распространенным методом построения диаграмм плавкости является метод *термического анализа*, который основан на изучении изменения температуры смеси данного состава в зависимости от времени. В результате получают так называемые кривые охлаждения. Вид этих кривых характерен как для чистых веществ, так и для смесей различного состава. В развитии метода термического анализа важнейшая роль принадлежит работам Н.С. Курнакова и его школы. Диаграммы плавкости подразделяются на следующие основные типы:

- 1) диаграммы плавкости веществ, неограниченно растворимых в жидком и нерастворимых в кристаллическом состоянии;
- 2) диаграммы плавкости веществ, образующих устойчивые и неустойчивые химические соединения;
- 3) диаграммы плавкости веществ, неограниченно растворимых в жидком и кристаллическом состояниях (жидкие растворы);
- 4) диаграммы плавкости веществ, неограниченно растворимых в жидком и ограниченно растворимых в кристаллическом состоянии.

Диаграммы плавкости широко применяются при изучении различных металлических сплавов, силикатных систем, солевых расплавов, смесей органических соединений.

Правило фаз Гиббса

Анализ диаграмм плавкости осуществляется с помощью правила фаз Гиббса, которое опирается на понятия “фаза, компонент, степень свободы”. Правило фаз основано на втором законе термодинамики и относится к системам, находящимся в состоянии термодинамического равновесия. Правило фаз или закон равновесия является одним из общих законов физической химии.

Гомогенные – это такие системы, внутри которых свойства изменяются непрерывно при переходе от одного места к другому. Частным случаем гомогенной системы является физически однородная система, имеющая одинаковые физические и химические свойства в любых, произвольно выбранных точках, равных по объему. Примерами таких систем являются смеси газов растворы, как жидкие, так и твердые. В этих системах могут происходить реакции между составными частями системы, диссоциации газа или растворения исходного вещества, полимеризация и сольватация.

Гетерогенные – это такие системы, которые состоят из нескольких физически однородных, или гомогенных тел, так что внутри систем имеются разрывы непрерывности в изменении их свойств. Эти системы представляют собой совокупности:

- 1) различных агрегатных состояний одного и того же вещества (лед-вода, вода-пар);
- 2) различных кристаллических модификаций (серое – белое олово);
- 3) различных продуктов взаимного растворения (водный раствор соли – твердая соль – пар);
- 4) продуктов химического взаимодействия различных веществ (жидкий сплав и твердое химическое соединение двух металлов).

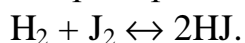
Фазой называется гомогенная часть гетерогенной системы, отделенная от других частей поверхностью раздела, на которой скачком изменяются какие-либо свойства.

Компонентом называется такая часть системы, содержание которой не зависит от содержания других частей. Компоненты могут быть выделены из системы и существовать вне ее. Смесь газов является однофазной, но многокомпонентной системой. Вода, лед также являются однофазными, но однокомпонентными системами, так как водород и кислород в них входят в определенных соотношениях: количество одного зависит от количества другого. Число компонентов системы - это наименьшее число составных частей, достаточное для образования всех фаз системы. Если между составными частями системы невозможны никакие химические реакции, то число компонентов равно числу составных частей системы K_n . При наличии химических реакций число компонентов уменьшается на число

уравнений, связывающих концентрации веществ в одной из фаз согласно закону действия масс:

K_H = число составных частей системы – число химических реакций.

Например, система, в которой происходит обратимая реакция:



При данной температуре характеризуется строго определенной величиной константы равновесия K :

$$K = \frac{C_{HJ}^2}{C_{H_2} C_{J_2}}.$$

Состав данной равновесной системы однозначно определяется концентрацией любых двух (но не трех) составных частей, поскольку составных частей в данной системе три: H_2 , J_2 , HJ , но независимых компонентов – два (любые два вещества из указанных трех, например, H_2 , J_2).

Число степеней свободы S системы (вариантностью) называется число независимых переменных (p , V , T , C), которые можно изменять произвольно и независимо в определенных пределах, не изменяя при этом числа и природы фаз. Например, идеальный газ имеет три степени свободы и три термодинамические переменные (давление, объем и температуру). Однако только две из них (любая пара, например, давление и объем) являются независимыми, так как все термодинамические переменные связаны между собой уравнением состояния:

$$pV = \nu RT$$

В химически неоднородной системе в качестве независимых переменных необходимо учитывать и концентрации компонентов. По числу степеней свободы системы подразделяются соответственно на инвариантные (безвариантные), у которых число степеней свободы равно нулю, одновариантные – с одной степенью свободы, двухвариантные – с двумя степенями свободы и т.д.

Гиббс рассмотрел общие закономерности, которым подчиняются равновесные системы, состоящие из большого числа компонентов, и ввел в 1976 г. закон, определяющий вариантность гетерогенной системы, т.е. установил математическую связь между числом степеней свободы S , числом компонентов K и числом фаз f в данной системе.

Рассмотрим случай, когда химические превращения компонентов отсутствуют, а возможны лишь простые переходы компонентов из одной фазы в другую. Пусть равновесная гетерогенная система состоит из f фаз, каждая из которых содержит k компонентов. Из внешних факторов на равновесие в системе оказывают влияние только давление и температура, называемые независимыми переменными. Для выражения состава одной фазы из k компонентов достаточно ($k - 1$) независимых концентрационных переменных. Если концентрации выражены в процентах, то сумма концентраций всех k компонентов равна 100 % и концентрация одного из

компонентов может быть вычислена, если известны все остальные. Для выражения состава всех f фаз необходимо $f(k - 1)$ концентрационных переменных. Общее число независимых переменных равно сумме концентрационных переменных, давления и температуры, т.е. $f(k - 1) + 2$.

Число степеней свободы равно общему числу переменных $f(k - 1) + 2$ минус число связывающих их уравнений $k(f - 1)$. Следовательно:

$$S = f(k - 1) + 2 - k(f - 1) = k - f + 2.$$

Выведенное соотношение является правилом Гиббса.

Правило фаз Гиббса: число степеней свободы равновесной системы, на которую из внешних факторов оказывает влияние только давление и температура, равно числу независимых компонентов минус число фаз плюс два.

Если процессы изучаются при постоянном давлении, то строят диаграмму в координатах температура-состав на плоскости. Так как число независимых переменных уменьшено на единицу, то, применяя уравнение Гиббса к плоской диаграмме двухкомпонентной, имеем:

$$S = k - f + 1.$$

Диаграмма плавкости двухкомпонентных систем, не образующих химических соединений и твердых растворов

На рис.1 приведен общий вид диаграммы плавкости системы компонентов А и В, неограниченно растворимых в жидком состоянии, а в твердом, не образующих ни химических соединений ни растворов.

Рассмотрим диаграмму с точки зрения правила фаз Гиббса. Линия “ $t_A E t_B$ ” на диаграмме называется линией *ликвидуса* (т.е. жидкости). Кривая “ $t_A E$ ” характеризует изменение состава расплава по мере выделения кристаллов чистого компонента А. Каждая точка кривой характеризует равновесие расплава с кристаллами вещества А. Расплав обогащается компонентом В. Кривая “ $t_B E$ ” характеризует изменение состава расплава по мере выделения кристаллов чистого вещества В. При этом расплав обогащается компонентом А. Каждая точка этой кривой характеризует равновесие расплава с кристаллами вещества В. Точка Е пересечения кривых “ $t_A E$ ” и “ $t_B E$ ” показывает температуру и состав расплава, который находит-

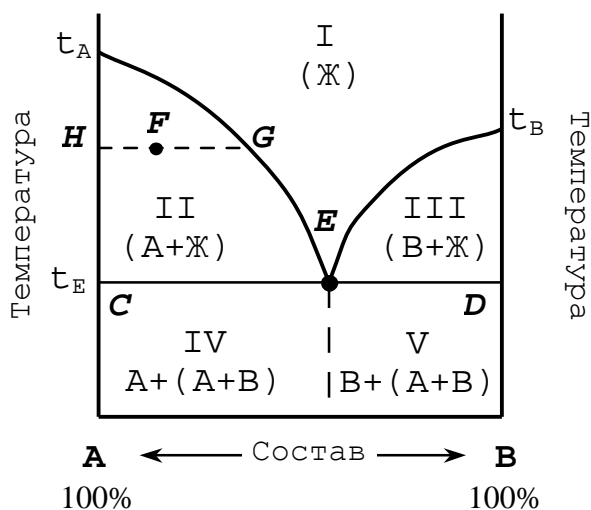


Рис.1. Диаграмма плавкости двухкомпонентной системы

ся в равновесии как с кристаллами вещества А, так и с кристаллами вещества В. При температуре t_E оба компонента одновременно выделяются из расплава в виде чистых твердых фаз. Расплав, отвечающий точке Е, называется эвтектическим, а твердая смесь мелких кристаллов А и В называется *эвтектикой*.

Линия CD называется линией *солидуса* (твердого состояния). Ниже этой прямой система существует только в твердом состоянии. Линии ликвидуса и солидуса делят все поле на отдельные области. В области I существует одна жидкая фаза, в состав которой входят два компонента. Число степеней свободы в этой области равно:

$$S = k - f + 1 = 2 - 1 + 1 = 2,$$

т.е. система является двухвариантной. Это значит, что в области I можно произвольно в определенных пределах изменять и температуру, и состав, не изменяя числа фаз.

В области II существуют две фазы: кристаллы вещества А и расплав, число степеней свободы в этой области равно:

$$S = k - f + 1 = 2 - 2 + 1 = 1,$$

т.е. система является одновариантной. Это значит, что двухфазная, двухкомпонентная система обладает одной степенью свободы и, следовательно, можно произвольно изменять либо температуру, либо состав. Если изменять температуру, то состав расплава при каждой температуре определяется кривой “ t_{AE} ”.

В области III также существуют две фазы: кристаллы вещества В и расплав, а система является одновариантной. Если произвольно изменять температуру, то расплав при каждой температуре определяется кривой “ t_{BE} ”.

В точке Е сосуществуют три фазы: твердый компонент А, твердый компонент В и расплав. Число степеней свободы равно:

$$S = k - f + 1 = 2 - 3 + 1 = 0,$$

т.е. система является инвариантной (безвариантной). Это значит, что все три фазы могут сосуществовать только при определенной температуре и составе. Ни температуру, ни состав расплава нельзя изменять произвольно, не изменяя числа фаз. В точке Е состав эвтектики и состав расплава совпадают.

В области IV застывший расплав состоит из сравнительно крупных кристаллов компонента А и эвтектики, которая представляет собой мелкокристаллическую смесь кристаллов А и В.

В области V застывший расплав состоит из крупных кристаллов В и эвтектики. В областях IV и V сосуществуют две фазы: кристаллы А и В. Число степеней свободы равно:

$$S = k - f + 1 = 2 - 2 + 1 = 1,$$

Это означает, что в данной системе можно произвольно менять только температуру, так как состав фаз остается постоянным.

Соотношение между количеством твердой и жидкой фаз определяется по *правилу рычага*. Например, смесь в точке F соответствует начальному составу 80 % A и 20 % B, при температуре t_F . Она представляет собой гетерогенную систему (область II) из кристаллов вещества A и жидкой фазы. Для определения состава этих фаз проводят горизонталь через точку F до пересечения с границами области (длина рычага). Точка опоры рычага F соответствует составу исходной системы, а плечи рычага обратно пропорциональны весовым количествам полученных фаз:

$$\frac{m_{\text{кр}}}{m_{\text{ж}}} = \frac{FG}{HF}$$

Диаграммы плавкости систем, компоненты которых образуют химическое соединение

Если компоненты A и B образуют устойчивое твердое химическое соединение A_xB_y , которое плавится без разложения и не растворяется в расплаве, то на диаграмме плавкости (рис.2) кривая ликвидуса проходит через максимум. Точка максимума определяет состав и температуру плавления химического соединения.

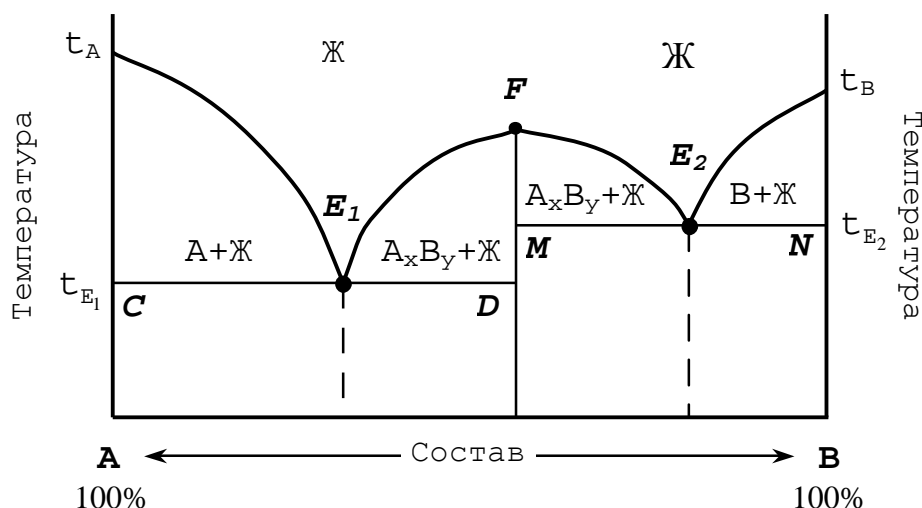


Рис.2. Диаграмма плавкости двухкомпонентной системы, компоненты которой образуют химическое соединение

Диаграмму плавкости подобных систем можно рассматривать состоящей как бы из двух диаграмм. Первая диаграмма соответствует системе: компонент A – химическое соединение A_xB_y . Вторая диаграмма соответствует системе: химическое соединение A_xB_y – компонент B. В каждой из этих систем имеется своя эвтектика: E_1 и E_2 . Линии солидуса CD и MN указывают, что полная кристаллизация первой и второй системы наступа-

ет при различных температурах t_{E_1} и t_{E_2} . При этом по кривой “ $t_A E_1$ ” кристаллизуется компонент А из расплава, по кривой “ $E_2 t_B$ ” – компонент В, по кривым “ $F E_1$ ” и “ $F E_2$ ” кристаллизуется из расплава химическое соединение.

По характеру максимума, отвечающего температуре плавления химического соединения $A_x B_y$, можно судить о его прочности. Частичное разложение непрочных соединений в расплаве, происходящее при плавлении, понижает точку плавления. Поэтому, по мере увеличения неустойчи-

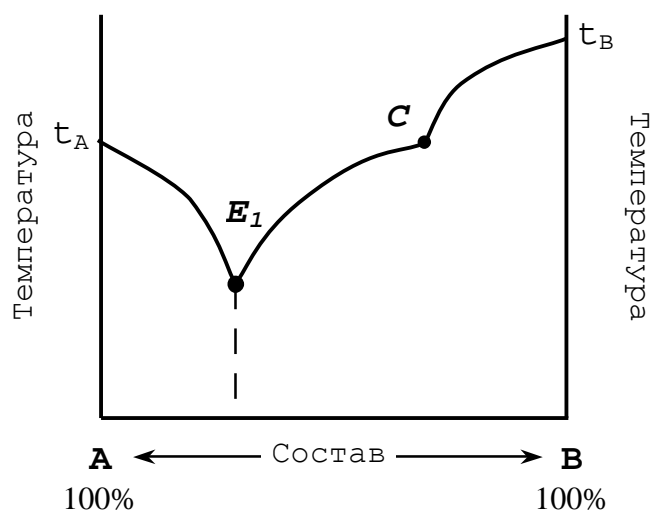


Рис.3. Диаграмма плавкости “инконгруэнтноплавящихся” соединений

вости соединения, максимум становится острее. Такие соединения, разлагающиеся уже при плавлении, называются “инконгруэнтноплавящиеся”. Диаграммы состояния таких систем имеют скрытый максимум (рис.3). Диаграммы такого типа имеют точку перегиба на кривой ликвидуса С, называемую точкой *перитектики*. В точке С будут присутствовать три фазы: две твердые (компонент В и соединение $A_x B_y$) и жидкая фаза (расплав).

Кривые охлаждения

Кривые охлаждения характеризуют скорость охлаждения смеси, которая пропорциональна разности температур смеси с окружающей средой. При охлаждении смеси ее температура будет равномерно понижаться с постоянной скоростью до тех пор, пока не начнется кристаллизация. Кристаллизация сопровождается выделением тепла, и скорость охлаждения уменьшается, а на кривой появляется характерное замедление хода кривой (рис.4).

Изучение кривых охлаждения показывает, что они существенно отличаются между собой. Общий вид кривых охлаждения для чистого вещества и смесей приведен на рис.4. кривая 1 соответствует охлаждению чистого вещества, кривая 2 – смеси, 3 – смеси с большей концентрацией растворенного вещества, 4 – смеси, отвечающей эвтектическому составу, 5 – кривая охлаждения с явлениями переохлаждения.

Кристаллизация расплавленного индивидуального вещества (кривая 1) вызывает температурную остановку, так как состав жидкой фазы остается неизменным, а выделяющаяся теплота кристаллизации полно-

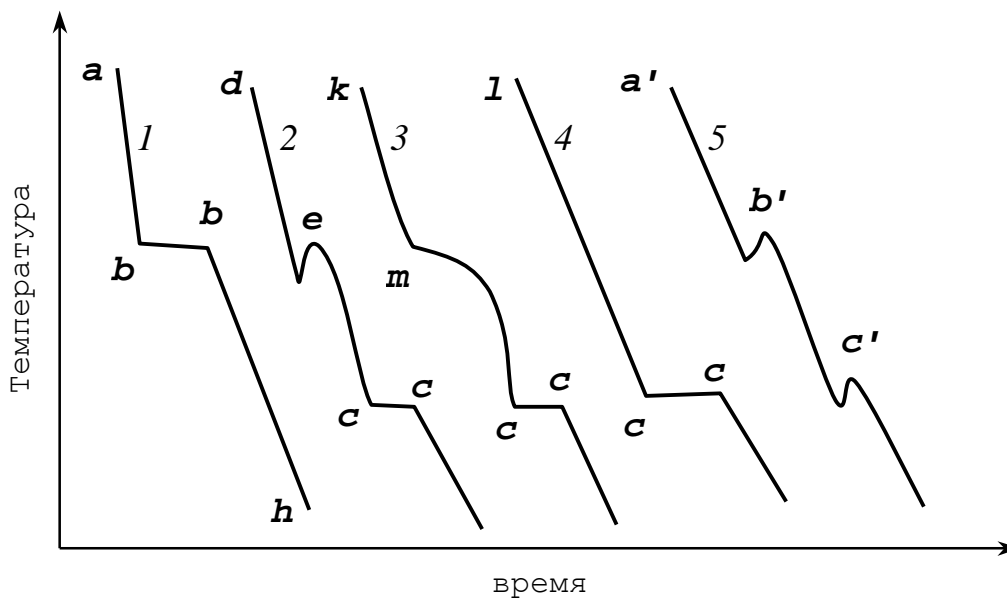


Рис.4. Кривые охлаждения

стью компенсирует отвод теплоты в окружающую среду. Температура остается постоянной (участок b–b) до тех пор, пока не закончится процесс кристаллизации. Размер горизонтального участка зависит от количества вещества и скорости отвода тепла. После окончания кристаллизации происходит дальнейшее охлаждение кристаллической фазы (участок b–h).

Если к веществу А, которое выполняет роль растворителя, добавить вещество В, которое можно рассматривать как растворенное вещество, то температура начала кристаллизации смеси понизится, согласно закону Рауля. Охлаждение расплава смеси (кривая 2) также происходит равномерно (прямолинейный участок d–e) до тех пор, пока при температуре, отвечающей точке e, не начнется кристаллизация исходного вещества А. Отвердевание смеси всегда начинается с кристаллизации того компонента, относительно которого жидкий раствор становится насыщенным. Выделяющаяся при этом теплота кристаллизации замедляет охлаждение и на кривой охлаждения появляется излом (точка e). При дальнейшем охлаждении температура равномерно понижается (участок e–c). На этом участке охлаждение состава жидкой фазы непрерывно изменяется. При достижении температуры, при которой жидкий раствор становится насыщенным относительно второго компонента В, происходит одновременная кристаллизация обоих веществ. Раствор, насыщенный обоими компонентами и имеющий наименьшую температуру кристаллизации, называется эвтектическим. Состав жидкой фазы при этом остается постоянным, поэтому на кривой охлаждения наблюдается температурная остановка (участок c–c), которая отвечает выпадению мелких кристаллов обоих компонентов. При температуре более низкой система существует только в твердом состоянии, охлаждению твердой смеси отвечает участок кривой c–d.

Если повысить концентрацию компонента В (кривая 3), то температура начала кристаллизации смеси понизится. На кривой 3 точка *m* лежит ниже, чем точка *e* на кривой 2. В то же время температура одновременного выпадения обоих компонентов остается прежней, а горизонтальный участок *c–c* длиннее, так как количество эвтектической смеси будет больше.

Если повысить концентрацию компонента В до таких величин, что расплав в момент начала затвердевания будет насыщен относительно обоих количеств, то при его охлаждении будет кристаллизоваться только эвтектическая смесь, а кривая охлаждения (кривая 4) будет иметь такой же характер, как у химически индивидуальных веществ (кривая 1).

Если к чистому второму компоненту В прибавить компонент А, то получится такая же серия кривых охлаждения. Рассмотренные кривые обычно наблюдаются при кристаллизации металлов. Органические вещества и их смеси, как правило, кристаллизуются с переохлаждением (кривая 5).

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Д) Определение температуры кристаллизации индивидуальных веществ и различных смесей.

По заданию преподавателя изучают одну из двухкомпонентных систем, неограниченно растворимых в жидком и нерастворимых в кристаллическом состоянии. Составы смесей приведены в таблице 1. Для исследования могут быть использованы следующие смеси:

1. Нафталин – дифениламин
2. Азобензол – нафталин
3. Нафтол – нафталин
4. Камфора – бензойная кислота

при следующих массовых долях второго компонента:

Таблица 1

Номер смеси	1	2	3	4	5	6	7
Массовый % 2-го компонента	0	20	40	60	80	90	100

Температуру кристаллизации индивидуальных веществ и их смесей определяют с помощью кривых охлаждения в координатах температура-время. На лабораторном столе находятся пронумерованные пробирки с исследуемыми смесями, в каждую пробирку введены термометр, так чтобы конец термометра находился почти у дна и не касался стенок пробирки.

В стакан с нагретой на электрической плитке водой помещают очередную пробирку с исследуемой смесью. Необходимо следить за тем,

чтобы уровень воды в стакане был чуть выше уровня смеси в пробирке. Когда содержимое пробирки расплавится и температура расплава повысится еще на $5\div 10^{\circ}\text{C}$, пробирку с расплавленной смесью переносят в другой стакан, в который налита охлажденная вода из холодильника.

Запись кривой охлаждения проводят по точкам, измеряя температуру через каждые 30 секунд, до тех пор, пока температура смеси не станет на $10\div 15^{\circ}\text{C}$ ниже температуры кристаллизации для индивидуальных веществ и не достигнет 20°C для смесей.

При переходе от одной смеси к другой температура воды в стакане для охлаждения должна оставаться одинаковой ($8\div 10^{\circ}\text{C}$). Температуру воды следует контролировать с помощью термометра. Полученные данные наносят на график, где по оси абсцисс откладывается время, а по оси ординат – температура.

Анализируя кривые охлаждения, определяют температуру начала кристаллизации, температуру кристаллизации эвтектики и длительность температурной остановки по следующей методике.

В точках фазовых переходов ход кривых охлаждения изменяется: на них появляется излом или горизонтальный участок. Для чистых компонентов по горизонтальному участку определяют температуру кристаллизации компонентов; для смесей излом на кривой показывает температуру начала кристаллизации компонента из смеси, а горизонтальный участок показывает температуру кристаллизации эвтектики, т.е. конец кристаллизации. Если при охлаждении системы наблюдается переохлаждение, то температуру кристаллизации определяют по точке максимального подъема температуры, который наблюдается после того, как в переохлажденной системе возникает кристаллизация.

Результаты измерений заносят в таблицу 2.

Таблица 2

№ смеси	Состав смеси, %		Температура начала кристаллизации	Температура кристаллизации эвтектики	Длительность температурной остановки
	А	В			
1					
...					

II) Построение диаграмм плавкости

По результатам, представленным в таблице 2, строят диаграмму плавкости. Для этого на оси абсцисс откладывают состав смесей, а по оси ординат - температуру системы. На диаграмму наносят точки, соответствующие появлению новых фаз, отвечающие остановке или изменению скорости охлаждения. При построении диаграмм плавкости компонентов, неограниченно растворимых друг в друге в жидком состоянии и нераство-

римых в твердом состоянии (смеси с простой эвтектикой) возникает вопрос о точных координатах эвтектической точки E .

Тамман заметил, что длительность температурной остановки на кривых охлаждения пропорциональна количеству эвтектики в исходной смеси, т.е. максимальную температурную остановку имеет смесь эвтектического состава. Отложив длину отрезков s – s как функцию состава смеси, Тамман получил две прямые, пересекающиеся при составе, имеющей наибольшую длительность температурной остановки, т.е. при составе эвтектики (рис.5).

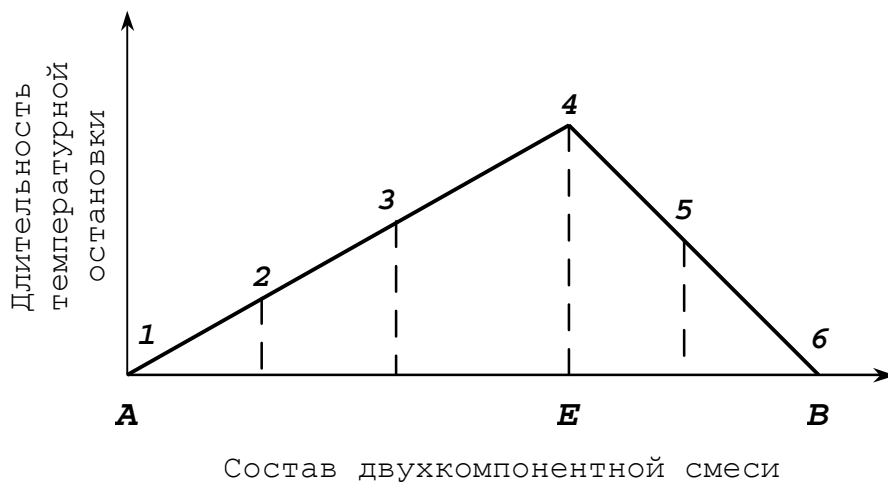


Рис.5. Зависимость длительности температурной остановки от состава двухкомпонентной смеси

Определив эвтектический состав смеси по кривым охлаждения, строят диаграмму плавкости. На рис.6 показан процесс построения диаграммы плавкости для двухкомпонентной смеси веществ, неограниченно раство-

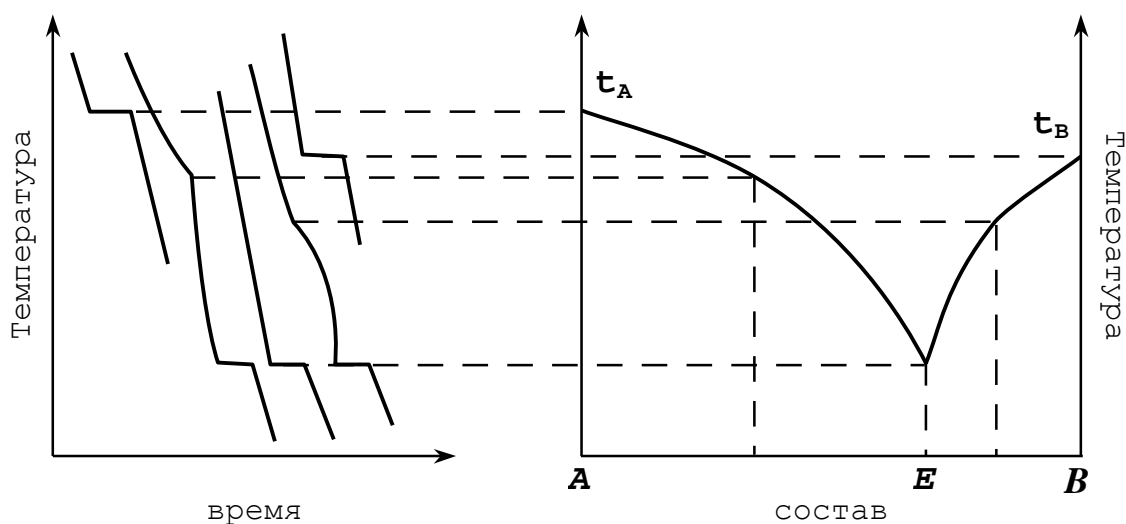


Рис.6. Построение диаграммы плавкости двухкомпонентной системы по кривым охлаждения

римых в жидкой фазе, а в твердом состоянии не образующих ни химических соединений, ни растворов.

III) Анализ диаграмм плавкости

Получив кривые и диаграммы, аналогичные представленным на рис.4, 5 и 6, следует провести их анализ. Для этого следует указать температуру плавления (кристаллизации) чистых компонентов А и В, определить тип диаграммы плавкости, количество эвтектических точек, температуру кристаллизации эвтектики, состав эвтектики, последовательность кристаллизационных процессов при охлаждении смесей, соответствующих 20 и 80% одного из компонентов, а также при охлаждении расплава эвтектического состава.

Контрольные вопросы

1. Укажите типы диаграмм плавкости.
2. Что называется фазой, компонентом, степенью свободы?
3. Какие системы называются гомогенными, а какие гетерогенными? Приведите примеры этих систем.
4. Сформулируйте правило фаз Гиббса.
5. Что такое эвтектический раствор, линия ликвидуса и линия солидуса?
6. Охарактеризуйте диаграмму плавкости двухкомпонентных систем, не образующих химических соединений и твердых растворов.
7. Сформулируйте правило рычага.
8. Охарактеризуйте диаграммы плавкости систем, компоненты которых образуют химическое соединение. Что называется точкой перитектики?
9. Начертите кривые охлаждения для систем различного состава, обладающих одной эвтектикой. Объясните процессы, протекающие на отдельных участках кривых.

Литература

1. Курс физической химии / Под ред. Я.И. Герасимова. -М.: Госхимиздат, 1970. -397с.
2. Киреев В.А. Краткий курс физической химии. -М.: Химия, 1978. -450с.
3. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. -М.: Высшая школа, 1974. -321с.
4. Практикум по физической химии / Под ред. Н.К. Воробьева. -М.: Высшая школа, 1974. -389с.
5. Дулицкая Р.А., Фельдман Р.И. Практикум по физической и коллоидной химии. -М.: Высшая школа, 1978, -296с.

Время, отведенное на лабораторную работу

Подготовка к работе	1.0 академ. ч.
Выполнение работы	2.5 академ. ч.
Обработка результатов эксперимента и оформление отчета	2.5 академ. ч.
Итого:	6.0 академ. ч.

ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ

Методические указания
к выполнению лабораторных работ по общей и физической химии

Составили: ЕФАНОВА Вера Васильевна
МИХАЙЛОВА Антонина Михайловна
СИМАКОВ Вячеслав Владимирович

Рецензент О.А. Смирнова

Редактор Л.А. Скворцова
Лицензия ЛР № 020271 от 15.11.96

Подписано в печать 16.07.01

Формат 60x84 1/16

Бум. тип.

Усл.-печ.л. 0,93 (1,0)

Уч.-изд.л. 0,9

Тираж 100 экз.

Заказ

Бесплатно

Саратовский государственный технический университет

410054 г. Саратов, ул. Политехническая, 77

Копипринтер СГТУ, 410054, г. Саратов, ул. Политехническая, 77