

Министерство образования и науки Российской Федерации  
Томский политехнический университет

---

---

**Фазовое равновесие в  
двухкомпонентных системах.  
Термический анализ**

---

---

Методические указания

Томск 2004

УДК 541.1

Фазовое равновесие в двухкомпонентных системах. Термический анализ. Методические указания. Изд. 2-е, испр.: С. В. Романенко. – Томск: Изд. ТПУ, 2004. 24 с.

В методическом пособии кратко изложены основные понятия фазовых равновесий в двухкомпонентных системах.

Пособие является руководством к практическим работам по термическому анализу и предназначено для студентов химических и химико-технологических специальностей. Пособие также может быть полезным для преподавателей физической химии в техникумах и нехимических вузах.

Методическое пособие рассмотрено и рекомендовано к изданию методическим семинаром кафедры физической и аналитической химии 22 апреля 2003 г.

Зав. кафедрой

А. А. Бакибаев

## ВВЕДЕНИЕ

Термодинамические системы могут быть гомогенными или гетерогенными. Если внутри системы нет поверхностей раздела, отделяющих различные по составу или строению части системы, то эта система называется гомогенной. Соответственно, гетерогенной называется система состоящая из частей, различающихся по строению или химическому составу. Эти части называются фазами. Таким образом, *фазой называется часть гетерогенной системы, ограниченная поверхностью раздела и характеризующаяся одинаковыми во всех точках (в случае отсутствия внешних полей или при их одинаковой напряженности во всех точках) или непрерывно меняющимися от точки к точке (в случае наличия внешних полей) физическими и химическими свойствами*. Понятие фазы применимо только в том случае, если объемы гомогенных частей не слишком малы. При этом условия особые свойства поверхностей раздела практически не сказываются на свойствах системы в целом.

Каждая система состоит из одного или нескольких веществ. Индивидуальные химические вещества, которые могут быть выделены из системы и существовать вне ее самостоятельно в виде отдельной фазы, называются *составляющими веществами* системы. Например, в растворе какой-либо соли ионы не могут быть причислены к составляющим веществам, несмотря на то, что они существуют в растворе в виде независимых самостоятельно перемещающихся частиц. Если между составляющими веществами нет химического взаимодействия, то состав каждой фазы системы при любых условиях однозначно выражается через концентрации составляющих веществ и, в этом случае они называются *компонентами* (иногда — *независимыми компонентами*).

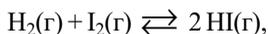
В случае химического взаимодействия между составляющими веществами число компонентов может быть меньше чем число составляющих веществ. При одном и том же числе составляющих веществ число компонентов может быть разным. В этом случае *число компонентов равняется наименьшему числу составляющих веществ системы, достаточных для определения состава любой фазы системы*. Определить строгое отличие между компонентом и составляющим веществом не представляется возможным, так как компонентом можно назвать любое из составляющих веществ. Однако, с точки зрения термодинамики важно определить лишь число компонентов, составляющих систему.

Определение числа компонентов — непростая задача в случае наличия химического взаимодействия между составляющими веществами. Большое внимание следует при этом уделять не столько возможности взаимодействия, сколько соблюдению условий при которых будет наблюдаться динамическое равновесие между составляющими веществами. Фактически в случае равновесия между составляющими веществами существует дополнительное урав-

нение взаимосвязи между их концентрациями, которое уменьшает число веществ, концентрации которых необходимо знать для описания системы.

Таким образом, *число компонентов равняется числу составляющих веществ системы минус число уравнений, связывающих равновесные концентрации этих веществ.*

Например, если взять систему, состоящую из газообразных водорода, иода и иодистого водорода, при условиях, когда между веществами достаточно быстро устанавливается равновесие



то соотношение равновесных концентрации реагирующих веществ подчиняется закону действующих масс (ЗДМ).

$$\frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} = K_c$$

Следовательно мы можем задать произвольно концентрации только двух веществ (любых) из трех, концентрация же третьего вещества примет строго определенное значение. Другими словами, в рассмотренной системе будет только два компонента.

Если мы возьмем систему первоначально состоящую только из иодистого водорода и нагреем систему до состояния, когда начнется его диссоциация согласно приведенному выше уравнению реакции, то в этом случае равновесные концентрации всех трех веществ будут связаны двумя уравнениями. К уравнению выражающему ЗДМ добавится уравнение, выражающее равенство между равновесными концентрациями иода и водорода. Следовательно, число компонентов будет равно одному, несмотря на то, что составляющих веществ в системе будет три.

Рассмотрим другой пример, когда система состоит из двух фаз. Возьмем систему состоящую из кристаллического хлористого аммония и газообразных аммиака и хлористого водорода. Рассмотрим условия, когда в системе устанавливается равновесие



Концентрации газообразных веществ будут подчиняться ЗДМ, поэтому число компонентов будет равно двум ( $3 - 1 = 2$ ).

Если взять систему первоначально состоящую только из хлористого аммония, то появится второе уравнение выражающее равенство концентраций аммиака и хлористого водорода, и число компонент в этом случае будет равно одному ( $3 - 2 = 1$ ).

Более интересный случай представляет система, состоящая из карбоната кальция ( $\text{CaCO}_3$ ), оксида кальция ( $\text{CaO}$ ) и углекислого газа ( $\text{CO}_2$ ), когда между веществами устанавливается равновесие



В данном случае равновесная концентрация углекислого газа будет равна константе равновесия

$$[\text{CO}_2] = K_c,$$

и, до тех пор пока в системе будут находиться все три составляющие вещества, концентрация  $\text{CO}_2$  будет зависеть только от температуры системы. Число компонентов данной системы будет равно двум ( $3 - 1 = 2$ ). Отличие этой системы от предыдущей заключается в том, что она не может превратиться в однокомпонентную, даже если количество взятого оксида кальция будет равно количеству углекислого газа. Дело в том, что равенство количеств двух составляющих веществ в гетерогенной системе еще не означает равенства их концентраций в какой-либо из фаз, и, следовательно, мы не можем составить второе уравнение, которое бы уменьшило число компонентов до одного.

## ПРАВИЛО ФАЗ

В системе, находящейся в состоянии равновесия, обобщенные силы, характеризующие состояние каждой фазы, будут равны. В простейшем случае, когда отсутствует влияние на систему внешних полей, в качестве обобщенных сил выступают температура, давление и химические потенциалы каждого из компонентов.

Рассмотрим систему, состоящую из  $\Phi$  фаз и  $K$  компонентов. В состоянии равновесия температура, давление и химические потенциалы каждого компонента имеют одинаковое значение во всех фазах, составляющих систему. Химические потенциалы компонентов в рассматриваемом случае являются однозначными функциями температуры, давления и концентрации компонента в какой-либо фазе.

Так как функции, выражающие значение химического потенциала какого-либо компонента в различных фазах будут различны, то число независимых уравнений, описывающих равенство химических потенциалов этого компонента во всех фазах будет равно  $(\Phi - 1)$ . Для  $K$  компонентов общее число независимых уравнений описывающих равновесие в системе будет равно  $K(\Phi - 1)$ .

Независимыми переменными, входящими в эту систему уравнений, будут температура, давление и концентрации компонентов. Для описания кон-

центрации всех  $K$  компонентов, образующих каждую фазу, необходимо знать концентрации лишь  $(K - 1)$  компонентов, а концентрацию последнего компонента можно вычислить исходя из концентраций остальных компонентов. Таким образом, число независимых концентраций в каждой фазе будет равно  $(K - 1)$ , а в  $\Phi$  фазах —  $\Phi (K - 1)$ . Общее же число всех независимых переменных, учитывая температуру и давление, будет равно  $\Phi (K - 1) + 2$ .

В случае, когда число переменных равно числу уравнений, система уравнений имеет строго определенное решение, все переменные приобретают строго определенные значения и все фазы, составляющие систему, сосуществуют в равновесии при строго определенных условиях (температуре и давлении) и имеют определенный состав (концентрации компонентов). Такая система называется *инвариантной*.

Если же число уравнений меньше числа независимых переменных, то вариантность системы увеличивается, т. е. увеличивается количество степеней свободы системы, и разность

$$C = \Phi (K - 1) + 2 - K (\Phi - 1) = K - \Phi + 2 \quad (1)$$

представляет собой число переменных которым можно придавать произвольные значения при имеющемся числе уравнений, а следовательно, при имеющемся числе фаз, поскольку число уравнений определяется числом фаз. Эта разность  $C$  называется *числом термодинамических степеней свободы системы* или сокращенно *числом степеней свободы*.

Таким образом, с математической точки зрения число независимых переменных системы, т. е. число степеней свободы системы, равно разности общего числа переменных и числа связывающих их уравнений, характеризующих химическое равновесие между фазами.

Очень важна геометрическая интерпретация числа степеней свободы. В случае инвариантной системы ( $C = 0$ ) равновесие в системе может быть описано точкой в соответствующей системе координат. В многокомпонентной системе содержащей несколько фаз равновесие будет описываться несколькими точками, выражающими состав и условия при которых находится каждая фаза.

Когда число степеней свободы равно единице (*моновариантная система*) равновесие описывается линией, своей для каждой фазы, находящейся в равновесии. Т. е. каждому значению температуры и давления, в области равновесного существования системы, каждой фазе будет соответствовать строго определенный состав.

Если  $C = 2$  (*дивариантная система*), равновесное существование каждой фазы будет описываться поверхностью. Когда же  $C = 3$  (*тривариантная система*) каждой фазе будет соответствовать трехмерный объем пространства. И т. д.

Уравнение, выражающее зависимость числа степеней свободы от числа компонентов и числа фаз, находящихся в равновесии, называется *правилом фаз Гиббса* или *законом равновесия фаз*. Для системы, на которую из внешних факторов оказывают воздействие только температура и давление, правило фаз будет выражаться уравнением (1). В общем случае, когда на систему могут оказывать воздействие  $n$  внешних факторов (кроме температуры и давления это могут быть воздействия гравитационного или электрического полей) правило фаз запишется следующим образом:

$$C = K - \Phi + n \quad (2)$$

Таким образом, можно сказать, что *число степеней свободы равновесной термодинамической системы равно числу компонентов минус число фаз плюс число внешних факторов оказывающих влияние на систему*.

Правило фаз было опубликовано Гиббсом в 1876 г. и, вероятно, представляет собой наиболее изящный результат во всей химической термодинамике. Поскольку число степеней свободы не может быть меньше нуля, это простое выражение позволяет определить максимальное число фаз, которые могут находиться в равновесии в некоторой определенной системе.

## ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ

Для двухкомпонентной системы, на которую оказывают воздействие только температура и давление, правило фаз запишется как

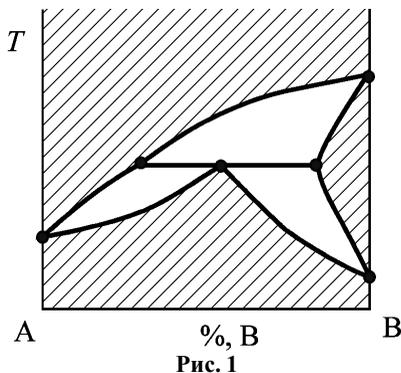
$$C = 2 - \Phi + 2 = 4 - \Phi.$$

Таким образом максимальное число фаз одновременно находящихся в равновесии в данном случае может быть равно четырем. Если рассматривать систему при постоянном давлении, то вариантность системы уменьшится на единицу,

$$C = 3 - \Phi. \quad (3)$$

Этот случай наиболее важен в практическом плане, так как обычно равновесие в двухкомпонентных системах описывают при стандартном давлении (1 атм).

Равновесие в двухкомпонентных системах описывается, как правило, графически. Такое графическое представление называется *диаграммой состояния*. Диаграмма состояния описывает все возможные вариации системы (взаимные соотношения компонентов) в заданном диапазоне изменения внешнего термодинамического параметра (в нашем случае температуры). Для однозначного описания равновесия в рассматриваемом случае достаточно всего две координаты. Обычно строят двухмерную диаграмму в координатах тем-



пература–состав (рис. 1). На оси состава (ось абсцисс) откладывается концентрация одного из компонентов, выраженная в мольных или массовых долях, концентрацию другого же компонента можно вычислить, так как в системе содержится всего два компонента. Рассмотрим более подробно этот тип диаграммы.

Равновесный состав каждой фазы на диаграмме выражается в виде полей, линий и точек.

Если система состоит из одной фазы, то, согласно правилу фаз (3), она будет обладать двумя степенями свободы и состояние данной фазы будет характеризоваться полем. Такое поле состоит из совокупности точек, каждая из которых описывает состояние данной фазы. В двухкомпонентной системе поле представляет собой фазу переменного состава, называемую *раствором*. Растворы могут быть газообразные, жидкие и твердые. На диаграмме поля растворов целесообразно для наглядности заштриховывать.

Если поле ограничено, то его граница представляет собой линию, которая, с математической точки зрения, имеет только одну степень свободы. С точки зрения правила фаз это означает, что в системе появилась новая фаза. Равновесие такой двухфазной системы описывается двумя линиями, каждая из которых характеризует состав фазы находящейся в равновесии со второй фазой. Область на диаграмме между этими линиями не является полем в описанном выше смысле, скорее его можно назвать «вырожденным полем». Это связано с тем, что внутри этой области мы не можем построить ни одной точки, характеризующей состояние какой-либо фазы в системе. Все точки характеризующие состав двух фаз находящихся в равновесии лежат на линиях ограничивающих эту область. Для каждой конкретной температуры таких точек будет очевидно две (по одной на каждую фазу).

Можно сказать, что линии на диаграмме состояния означают появление или исчезновение фаз. Например, если взять систему определенного состава (т. е. определенного валового соотношения компонентов) и изменять ее температуру, то при переходе через линию будут исчезать старые или появляться новые фазы.

Если линия ограничена (имеется пересечение с другой линией, фактически линии не пересекаются а сходятся в точке), то в этой точке, представляющей собой ее границу, система не будет обладать степенями свободы, т. е.

будет инвариантной. Согласно правилу фаз (3) для двухкомпонентной системы в равновесии должно находиться три фазы. Следовательно, равновесие данной системы будет описываться тремя точками. Как правило, состав каждой фазы различен и на диаграмме эти точки соединяют горизонтальной линией.

Все рассуждения относительно линий касаются, по сути, только наклонных линий на диаграмме, которые и обладают одной степенью свободы. Горизонтальные линии этой степенью свободы не обладают — на горизонтальной линии система инвариантна. Фактически такая линия тоже будет «вырожденной», в связи с тем, что только три точки на этой линии будут характеризовать равновесие в системе.

Особо следует рассмотреть вертикальные линии на диаграмме. Обычно такие линии характеризуют состояние составляющих веществ системы. Иногда практически вертикальной линией может характеризоваться состав твердого раствора постоянного состава. Существуют экспериментальные способы распознавания химических соединений, образующихся в системе. На диаграммах, которые приводятся в справочниках, вертикальные линии, характеризующие составляющие вещества, подписываются соответствующими соединениями или элементами. Особенность таких вертикальных линий заключается в том, что на линии система будет состоять только из одного компонента и правило фаз запишется как

$$C = 2 - \Phi, \quad (4)$$

со всеми вытекающими из этого следствиями. Одной степени свободы (собственно линии) будет соответствовать одна фаза, инвариантному состоянию — точке (пересечению с другой линией) будет соответствовать равновесие между двумя фазами — различными агрегатным состояниям или аллотропными модификациям этого вещества.

Каждая такая вертикальная линия будет обязательно ограничивать поле раствора (примыкать к нему). На некоторых диаграммах, в случае когда компоненты очень плохо растворимы друг в друге, эти поля столь узки, что их не отображают. Вызывая, казалось бы, некоторые противоречия. Однако, следует помнить, что абсолютно взаимно нерастворимых веществ не бывает и, следовательно, к каждой вертикальной линии, характеризующей чистый компонент, примыкает поле раствора другого компонента в нем, пусть даже очень узкое.

Кратко можно подытожить вышесказанное несколькими основными правилами разбора (чтения) диаграмм рассматриваемого типа.

1. Прежде всего необходимо определить поля растворов (хотя бы одно). Если на диаграмме представлена газовая фаза, то задача существенно облегчается, так как в области стандартного давления газовая фаза представляет

собой раствор между всеми газами его образующими (т. е. система состоит из одной фазы и, следовательно, обладает двумя степенями свободы).

2. Далее при переходе через наклонную линию мы попадаем в «вырожденное поле», т. е. в область равновесия между двумя фазами. Из этой области мы можем попасть через наклонную линию — опять в однофазную область раствора (возможно уже другого), а через горизонтальную линию — в другое «вырожденное поле». Таким образом, граничащие через наклонную линию поля отличаются на одну фазу — при переходе через линию появляется новая фаза или она из фаз исчезает.
3. Целесообразно сразу заштриховать все обнаруженные поля растворов. На диаграммах, приводимых в справочниках, поля твердых растворов, как правило, обозначаются греческими буквами.

Очень хорошей подсказкой при разборе диаграммы являются горизонтальные линии. Дело в том, что горизонтальные «вырожденные» линии граничат всегда только с двухфазными «вырожденными» полями. Если на диаграмме есть горизонтальная линия, то можно начать разбор диаграммы с нее. Следует только убедиться в том, что система действительно инвариантна на этой линии, найдя на ней три точки, характеризующих состав трех фаз находящихся в равновесии. При переходе через такую линию одна фаза исчезает, а вместо нее появляется новая фаза.

Определив (поняв) смысл всех полей, линий и точек можно охарактеризовать состояние системы при любом взаимном соотношении компонентов в ней и любой температуре в указанном на диаграмме диапазоне. Т. е. мы можем определить число и состав всех фаз, составляющих интересующую нас систему при некоторой температуре, предсказать поведение системы при изменении температуры и определить соотношение между массами фаз, когда система находится в двухфазной области.

Для предсказания свойств некоторой системы определенного состава мы должны провести вертикальную линию, характеризующую требуемое соотношение между компонентами (практически отмечается содержание только одного компонента). Такая линия называется *изоплетой*. Двигаясь по изоплете мы будем получать фигуративные точки существования системы при некоторых температурах. Существует всего три типа фигуративных точек (Рис. 2).

1. Первый тип (самый простой), когда точка лежит на поле раствора. Это означает, что система состоит из одной фазы и состояние этой фазы (ее состав и температуру) будет характеризовать сама рассматриваемая фигуративная точка.
2. Второй тип — точка лежит в двухфазном «вырожденном» поле. В этом случае, равновесие между фазами описывается двумя точками. Для того чтобы их найти необходимо построить вспомогательную горизонтальную

линию, проходящую через данную точку, называемую *коннодой*, внутри поля до пересечения с линиями, ограничивающими это поле. Эти две линии, ограничивающие поле слева и справа, и характеризуют состав двух фаз находящихся в равновесии. Следовательно, проекции на ось состава двух точек пересечения конноды с этими линиями и укажут состав двух фаз, находящихся в равновесии при данной температуре. Какие именно фазы находятся в равновесии при данной температуре покажут сплошные поля растворов, на границе которых лежат данные точки.

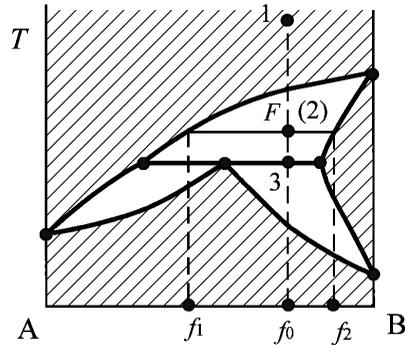


Рис. 2

3. Третий тип — точка лежит на горизонтальной «вырожденной» прямой. В этом случае, система будет состоять из трех фаз и равновесие в ней будет описываться тремя точками. Найти эти точки очень легко по пересечению этой линии с другими линиями. Иногда кажется, что точек только две. Это бывает в случае, когда горизонтальная линия «упирается» в вертикальную линию чистого компонента. Такое пересечение означает фазовый переход между различными фазами этого компонента, поэтому состав двух фаз будет совпадать (соответствовать составу чистого компонента) и, следовательно, две точки из трех «наложатся» друг на друга.

## ПРАВИЛО РЫЧАГА

Кроме состава каждой равновесной фазы в случае двухфазной системы мы можем также определить массовое соотношение между фазами. Когда система состоит из двух фаз, фигуративная точка ( $F$ ) лежит внутри «вырожденного» поля, через нее проводится коннода и определяются длины плеч конноды справа и слева (от фигуративной точки до точек, характеризующих состав равновесных фаз —  $f_1$  и  $f_2$ ) (рис. 2). В случае, если состав системы выражен в массовых процентах (или долях), то соотношение длин этих плеч ( $l_1$  и  $l_2$ ) будет равно соотношению масс равновесных фаз, так как масса каждой фазы обратно пропорциональна своему плечу рычага:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{l_2}{l_1}, \quad (5)$$

где  $m_1$  и  $m_2$  — массы первой и второй фазы, соответственно,  $l_1 = f_0 - f_1$  и  $l_2 = f_2 - f_0$ ,  $f_0$  — состав всей системы в целом,  $f_1$  и  $f_2$  — составы первой и второй фазы, соответственно.

Таким образом, мы имеем полную аналогию с механическим рычагом, находящимся в равновесии, если в фигуративной точке мы поместим упор, а на концах рычага поместим массы соответствующих фаз. Поэтому соотношение (5) называется *правилом рычага*.

Если известна общая масса системы ( $m_0$ ), то можно вычислить массу каждой фазы, так как

$$m_0 = m_1 + m_2.$$

Решая полученную систему уравнений, найдем выражение для  $m_1$

$$m_1 = \frac{l_2 m_0}{l_1 + l_2}, \quad (6)$$

В случае, когда состав системы выражен на диаграмме в молярных долях (или процентах), аналогичное выражению (5) уравнение даст соотношение количеств равновесных фаз.

Когда в системе в равновесии находятся три фазы (фигуративная точка лежит на горизонтальной линии), определить соотношение масс между этими фазами невозможно. Можно лишь вычислить предельные соотношения между их массами, т. е., другими словами, диапазоны их взаимного изменения.

## ЭЛЕМЕНТЫ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ

Как уже было отмечено ранее, фазы могут иметь различное агрегатное состояние, тем ни менее все описанные закономерности и правила будут оставаться в силе несмотря на это различие. Однако, существуют некоторые договоренности по обозначению элементов диаграмм и их названиям.

Так, некоторые линии имеют специальные названия:

*Линия ликвидуса* — наклонная линия ограничивающая поле жидкого раствора, и характеризующая состав этого жидкого раствора, находящегося в равновесии с другим раствором — твердым, жидким или газообразным.

*Линия солидуса* — линия характеризующая состав твердого раствора, находящегося в равновесии с жидким раствором. Ниже линии солидуса (на диаграмме температура–состав) система находится в твердом состоянии.

Горизонтальные — «вырожденные» — линии описывают инвариантное равновесие между тремя фазами. В случае, когда все три фазы растворы, геометрически возможно только два случая (рис. 3, а и б). Однако, в зависимо-

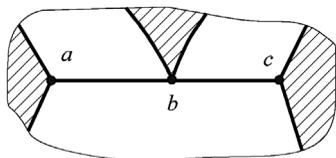


Рис. 3, а

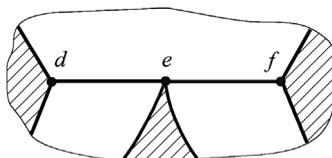


Рис. 3, б

сти от агрегатного состояния фаз, такие фазовые равновесия имеют различные названия и, соответственно им, названия линий.

При равновесии двух жидких растворов и одного твердого возможно два вида равновесия:

— монотектическое —  $L_1 \rightleftharpoons L_2 + \alpha$  (рис. 3, а)

— синтектическое —  $L_1 + L_2 \rightleftharpoons \alpha$  (рис. 3, б)

При равновесии одного жидкого раствора и двух твердых также возможно два вида равновесия:

— эвтектическое —  $L \rightleftharpoons \beta + \alpha$  (рис. 3, а)

— перитектическое —  $L + \beta \rightleftharpoons \alpha$  (рис. 3, б)

Аналогично для всех трех твердых растворов (в этом случае у одного из компонентов существуют полиморфные модификации):

— эвтектоидное —  $\gamma \rightleftharpoons \beta + \alpha$  (рис. 3, а)

— перитектоидное —  $\gamma + \beta \rightleftharpoons \alpha$  (рис. 3, б)

В соответствии с рассмотренными двумя общими случаями трехфазного равновесия можно выделить три типа точек: 1-й тип — тт. *a, c, d, и f*; 2-й тип — т. *b*; 3-й тип — т. *e*.

Точки также возникают на диаграмме на границе двух полей растворов (сплошные поля) (рис. 4). В такой точке в равновесии находятся только две фазы одинакового состава. Следовательно, в соответствии с правилом фаз (4), число компонентов, составляющих систему, будет равно единице. Как правило, точки данного типа находятся на вертикальных линиях, характеризующих состав компонентов (рис. 4, б и в).

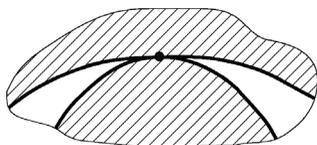


Рис. 4, а

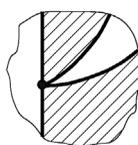


Рис. 4, б

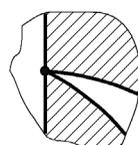


Рис. 4, в

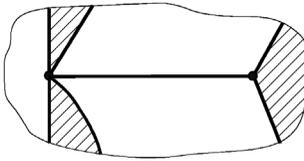


Рис. 5

Отдельно следует рассмотреть случай изображенный на рис. 5. В данном случае, система инвариантна на горизонтальной линии и в равновесии находятся три фазы — фаза раствора и две фазы чистого компонента, находящегося в различных фазовых состояниях (аллотропных или агрегатных).

Таким образом, мы рассмотрели все возможные элементы двухкомпонентных фазовых диаграмм типа температура—состав. Следует отметить, что в некоторых конкретных случаях точки или линии могут иметь определенные названия.

## ПРИМЕР РАЗБОРА ДИАГРАММЫ

Рассмотрим некоторую гипотетическую диаграмму (рис. 6), охватывающую области трех агрегатных состояний фаз — газообразную, жидкую и твердую.

В соответствии с рассмотренными ранее правилами разбора диаграмм определим сплошные и «вырожденные» поля на диаграмме.

В нашем случае наблюдаются 6 полей растворов:  $G$  (газообразный раствор),  $L$  (жидкий раствор) и  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  (твердые растворы). Заштриховываем их.

Остальные поля «вырожденные» и представляют собой области взаимного существования двух соответствующих фаз (отмечаем их на рисунке). Составы этих фаз находящихся в равновесии при некоторой температуре определяются соответствующими наклонными линиями, ограничивающими эти «вырожденные» поля.

Система может находиться в нескольких трехфазных инвариантных состояниях. Таких состояний может быть всего три по числу горизонтальных «вырожденных» линий. В первом случае в равновесии находятся газообразный раствор и два жидких раствора различного состава. Во втором случае —

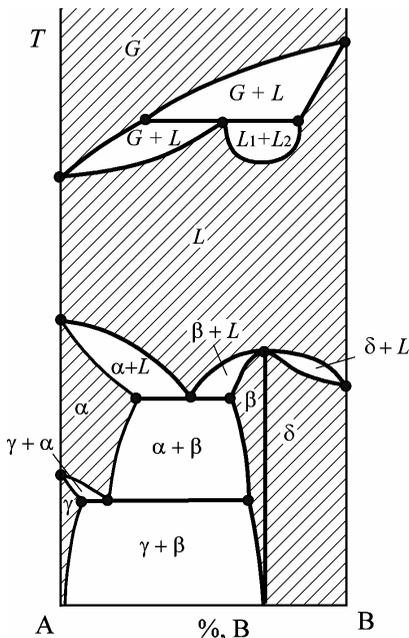


Рис. 6

один жидкий раствор и два твердых. В третьем — все три раствора твердые. (Состояния этих всех упомянутых фаз отмечаются на диаграмме соответствующими точками.)

Кроме трехфазных инвариантных состояний в системе наблюдаются еще шесть двухфазных. В пяти случаях это фазовые переходы чистых компонентов — точки кипения, плавления и аллотропного перехода компонента А и точки кипения и плавления компонента В. Одна точка соответствует плавлению химического соединения между компонентами А и В.

Таким образом, мы можем полностью охарактеризовать равновесное состояние рассмотренной двухкомпонентной системы в данном интервале температуры на основании анализа ее диаграммы состояния.

## ТИПЫ ДИАГРАММ

С помощью диаграмм характеризуют равновесие в бинарных системах, находящихся в различных агрегатных состояниях. Обычно выделяют две больших группы диаграмм: *диаграммы кипения*, описывающие равновесие между жидкими фазами и газообразной фазой; *диаграммы плавления*, характеризующие равновесие между конденсированными фазами.

Диаграммы состояния имеют огромное практическое значение. Диаграммы кипения являются основой в технологиях перегонки. Диаграммы плавления находят широкое применение в материаловедении, металлургии и геологии. Кроме указанных двух групп диаграмм, также большое значение имеют диаграммы описывающие равновесие между жидкими или твердыми фазами.

## ПОНЯТИЕ О ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

Для построения фазовых диаграмм можно использовать разные экспериментальные методы. Первоначально для проведения фазового анализа применялся препаративный метод. Однако применение препаративного метода чрезвычайно трудоемко в связи с необходимостью разделения фаз и проведения их количественного анализа. Более удобным и эффективным методом является метод физико-химического анализа.

В основе метода физико-химического анализа лежит изучение функциональной связи между значениями какого-либо физического свойства системы и факторами, определяющими ее равновесие. Физико-химический анализ не прибегает к изоляции фаз и исследует общие свойства всей системы.

Экспериментально установлено, что при непрерывном изменении параметров, определяющих состояние фазы (температуры, давления или состава),

изучаемое свойство системы (электропроводность, удельный объем, диэлектрическая проницаемость и т.д.) тоже изменяется непрерывно. Если же одна из фаз исчезает и/или появляется новая фаза, то изучаемое свойство системы изменяется скачком. Таким образом, экспериментально измеряют какое-либо физическое свойство системы при заданных параметрах при изменении состава системы. С помощью полученных данных строят диаграмму «состав-свойство».

Установлена связь между диаграммами состояния и свойствами сплавов. Установлено, что наблюдаются четыре основных закономерности изменения физико-механических свойств сплавов, в зависимости от типа диаграмм состояния (рис. 7). Так, в случае гетерогенной смеси фаз (механической) свойства сплавов изменяются по прямолинейной зависимости (аддитивно), и их значения находятся в интервале значений между свойствами чистых металлов, образующих механическую смесь (см. рис. 7, а).

Если же образуется непрерывный ряд твердых растворов, то изменение свойств сплавов происходит по криволинейному закону (см. рис. 7, б), причем в этом случае свойства сплава (твердость, удельное электросопротивление и др.) значительно превышают аналогичные свойства чистых металлов.

Если же при сплавлении компонентов образуются ограниченно растворимые твердые растворы, то в той области диаграммы, где образуются однофазные твердые растворы, свойства изменяются по криволинейной зависимости

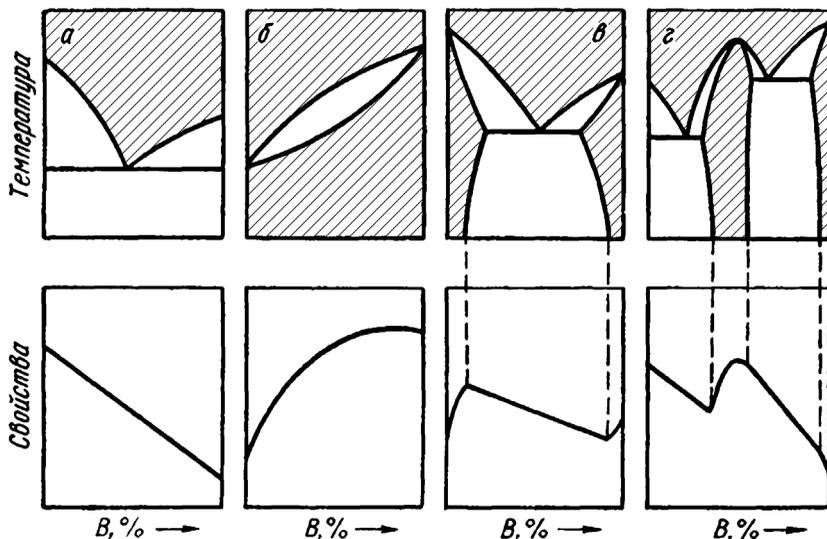


Рис. 7. Связь между типами диаграмм состояний и физико-химическими свойствами

ти, а в области двухфазной — по прямой линии (аддитивно) (рис. 7, в). Если при сплавлении компонентов образуется химическое соединение, то на диаграмме изменения свойств составу химического соединения соответствует перелом, т.е. максимальные или минимальные величины свойств (рис. 1, з).

Впервые закономерную связь между фазовым составом сплавов и физико-механическими свойствами установил Н. С. Курнаков, и эту зависимость (которую часто называют *правилом Курнакова*) используют при разработке новых сплавов. Но следует отметить, что это правило строго выполняется лишь в равновесном состоянии фаз, составляющих сплав. Если же равновесия фаз в сплаве не наблюдается, то может наблюдаться отклонение от указанного правила.

Физико-химический анализ является наиболее общим методом исследования превращения веществ и широко применяется в химии и химической технологии. Он получил широкое распространение при изучении гетерогенных систем в металлургии, технологии силикатов, галургии, при перегонках жидких смесей, минералогии и других областях науки и техники.

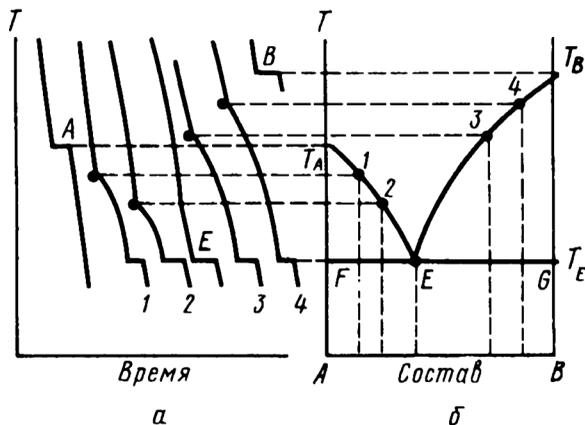
## ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Наиболее общим современным способом определения равновесия между твердыми и жидкими фазами при некоторых температурах является метод термического анализа (термография), который представляет собой совокупность экспериментальных методов определения температуры, при которой в равновесной системе изменяется число фаз.

Различают визуальный термический анализ и термический анализ, основанный на построении кривых охлаждения (простая термография и дифференциальная). Первый метод сводится к тому, что производится медленное охлаждение прозрачного раствора известной концентрации и отмечается температура, при которой появляются заметные на глаз кристаллы или раствор мутнеет. Проведя ряд подобных опытов с серией растворов различной концентрации можно построить кривые зависимости температуры начала кристаллизации от состава раствора (линии ликвидуса).

Метод построения кривых охлаждения является наиболее ценным методом термического анализа, так как применим к любым системам и позволяет исследовать системы практически при любых температурах. Особенно широкое распространение этот метод получил после работ Н. С. Курнакова, которых разработал регистрирующий пирометр с автоматической записью температуры охлаждаемой или нагреваемой системы.

Метод кривых охлаждения основан на том, что пока в охлаждаемой системе не происходит никаких превращений, температура падает практически



**Рис. 8.** Построение по кривым охлаждения диаграммы плавкости двухкомпонентной системы

равномерно. Появление или исчезновение фаз сопровождается тепловыми эффектами и на кривой охлаждения появляются перегибы или изменение температуры временно прекращается (происходит температурная остановка). Таким образом, по изломам на кривых охлаждения и температурным остановкам можно судить о изменении фазового состава исследуемой смеси.

На рис. 8 показан способ построения диаграммы плавления двух компонентной системы при помощи термического анализа. На рис. 8, а представлены кривые охлаждения смесей различного состава (кривые 1–4) и кривые охлаждения чистых веществ (кривые А и В). Как видно из рисунка, начало и окончание кристаллизации расплава сопровождается изломами на кривых охлаждения, что позволяет построить диаграмму состояния двухкомпонентной системы (рис. 8, б).

Очень важно отметить, что в случае двухкомпонентных систем излом на кривой охлаждения соответствует переходу системы через наклонную линию (на фазовой диаграмме). При этом происходит появление новой фазы или исчезновение одной из двух фаз составляющих систему. Температурная остановка на кривой охлаждения соответствует переходу системы через горизонтальную линию на фазовой диаграмме (во время температурной остановки в равновесии находятся три фазы и система находится в инвариантном состоянии). При этом происходит исчезновение одной фазы и появление другой.

---

## ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

### РАБОТА № 1

#### ПОСТРОЕНИЕ ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ БИНАРНОЙ СИСТЕМЫ ФЕНОЛ–НАФТАЛИН

##### Цель

Методом термического анализа построить диаграмму плавкости системы фенол–нафталин.

##### Задачи

- Построить кривые охлаждения смесей фенола и нафталина различных составов;
- Провести анализ кривых охлаждения и определить температуры фазовых переходов для различных смесей;
- По полученным данным построить фазовую диаграмму системы фенол–нафталин;
- Провести полный анализ диаграммы: определить смысл всех полей, линий и точек на диаграмме, определить тип равновесия между тремя фазами (инвариантное состояние).

##### Приборы и реактивы

Учебно-лабораторный комплекс «Химия» в следующей комплектации:

- центральный контроллер;
- модуль «Термический анализ» в комплекте с 11-тью ампулами, содержащих смеси фенола и нафталина различных составов (от 10 до 90 %) и ампулы с чистым фенолом и нафталином;

##### Методика выполнения работы и ее обоснование

Для построения диаграммы состояния двухкомпонентной системы фенола и нафталина методом термического анализа необходимо построить кривые охлаждения как чистых компонентов (фенола и нафталина), так и их смесей в различных соотношениях. Для построения этой диаграммы вполне достаточно использование нескольких смесей составленных через 10 % во всем возможном диапазоне изменения концентраций. Все смеси для выполнения

работы приготовлены заранее и находятся в герметичных ампулах из нержавеющей стали.

Каждую смесь необходимо нагреть до температуры на несколько градусов превышающую температуру полного плавления смеси, чтобы исследуемая система находилась в виде расплава. Для нагревания ампул со смесями модуль «Термический анализ» имеет нагревательный элемент, предназначенный для одновременного нагревания нескольких ампул. Температуры, до которых необходимо нагревать различные ампулы, указаны в приложении.

Далее необходимо провести постепенное охлаждение каждой ампулы с фиксированием значения температуры через определенные интервалы времени. Охлаждение ампул происходит в специальном измерительном блоке модуля. Для создания условий равномерного охлаждения ампулы обдуваются потоком воздуха. Скорость охлаждения ампул зависит от температуры воздуха в лаборатории, поэтому охлаждение до некоторой определенной температуры может занимать различное время. В связи с достаточно низкой температурой эвтектики изучаемой системы охлаждение следует проводить до температуры 25–26 °С.

В некоторых случаях возможно проявление явления переохлаждения расплава. В этом случае происходит временное понижение температуры ниже температуры фазового перехода с последующим некоторым повышением температуры. Особенно сильно явление переохлаждения проявляется в случае чистых веществ и эвтектической смеси.

Наиболее ответственным этапом выполнения работы является анализ полученных кривых охлаждения. В нашем случае кривые охлаждения имеют довольно сложный характер. Это связано с тем, что при столь невысоких температурах трудно добиться условий равномерного охлаждения системы и по мере снижения температуры системы скорость охлаждения существенно снижается, так как она зависит от разности между температурами системы и охлаждающего потока воздуха. Поэтому на кривых охлаждения перегибы и температурные остановки могут иметь маловыраженный характер. Кроме того обработку кривых затрудняет проявление в той или иной мере переохлаждения в системе. Примеры обработки кривых охлаждения приведены в приложении.

Если до охлаждения система находилась в полностью расплавленном состоянии, то первый перегиб указывает на температуру начала кристаллизации системы (этот перегиб в нашем случае виден наиболее отчетливо). Наличие последующих перегибов или температурных остановок будет указывать на появление в системе новых фаз. Любой перегиб или температурная остановка на кривой охлаждения соответствует пересечению линии на фазовой диаграмме (см. раздел «Термический анализ»). Поэтому для построения ди-

аграммы состояния изучаемой системы на нее переносятся все выявленные на кривых охлаждения точки. Для этого ставят диаграмму в координатах температура–состав и далее для каждой изученной смеси (состав смеси соответствует определенной координате на оси составов) откладываются температуры фазовых переходов, которые были определены в результате анализа кривых охлаждения. Таким образом, ордината каждой точки соответствует температуре начала выявленного фазового перехода для определенной смеси, а абсцисса — составу этой смеси (например, массовому проценту одного из компонентов).

Далее на основании полученных точек следует провести линии диаграммы. При этом следует учесть вариантность системы в тех или иных областях и убедиться, что правило фаз соблюдается для всех областей полученной диаграммы. Следует отметить, что возможен некоторый экспериментальный разброс точек и, кроме того, метод термического анализа является кинетическим, и следовательно полученные данные лишь приближенно соответствуют равновесному состоянию системы. Поэтому возможно некоторое отклонение полученных результатов от теоретически ожидаемых.

### **Порядок выполнения работы**

1. Ампулы со смесями нагревают выше температуры плавления смесей (выше 80 °С).
2. Затем начинают охлаждение ампул с фиксированием через равные промежутки времени (от 10 до 30 с) значений температуры в каждой ампуле.
3. Строят кривые охлаждения — графики зависимостей температуры в ампуле от времени охлаждения.
4. Проводят анализ кривых охлаждения и по перегибам и температурным остановкам на графиках определяют температуры фазовых переходов для исследуемых смесей.
5. На основании полученных данных строят фазовую диаграмму системы фенол–нафталин.
6. Проводят полный анализ диаграммы, при этом необходимо: определить смысл всех полей, линий и точек на диаграмме, определить тип равновесия между тремя фазами (инвариантное состояние).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Физическая химия. В 2 кн. Кн. 1. Строение вещества. Термодинамика: Учебн. для вузов / К.С. Краснов, Н.К. Воробьев, И.Н. Годнев и др.; Под ред. К. С. Краснова 2-е изд., перераб. и доп. — М.: Высш. шк., 1995 — 512 с.;
2. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. — М.: Высш. шк., 1988 — 486 с.; 1999 — 527 с.; 2001 — 527 с.
3. В.П. Древинг, Я.А. Калашников. Правило фаз с изложением основ термодинамики. Изд. 2. — М.: Изд-во МГУ, 1964. 456 с.
4. Филиппов Ю.В., Попович М.П. Физическая химия. — М.: Изд-во МГУ, 1980. 400 с.
5. Палатник Л.С., Ландау А.И. Фазовые равновесия в многокомпонентных системах. — Хар.: Изд-во Харьк. ун-та, 1961. 405 с.

---

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ .....</b>	<b>3</b>
<i>Правило фаз .....</i>	<i>5</i>
<i>Фазовые равновесия в двухкомпонентных системах.....</i>	<i>7</i>
<i>Правило рычага .....</i>	<i>11</i>
<i>Элементы фазовых диаграмм .....</i>	<i>12</i>
<i>Пример разбора диаграммы .....</i>	<i>14</i>
<i>Типы диаграмм .....</i>	<i>15</i>
<i>Понятие о физико-химическом анализе .....</i>	<i>15</i>
<i>Термический анализ .....</i>	<i>17</i>
<b>ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ .....</b>	<b>19</b>
<i>Работа № 1</i>	
<i>    Построение диаграммы состояния бинарной системы фенол–     нафталин .....</i>	<i>19</i>
<b>ЛИТЕРАТУРА .....</b>	<b>22</b>

**Фазовое равновесие в двухкомпонентных системах.  
Термический анализ**

Методические указания

Составитель: Романенко Сергей Владимирович

Рецензент: доц., к.х.н. Колпаков В. А.

Оригинал-макет: Романенко С.В.