

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
Государственное образовательное учреждение высшего
профессионального образования
«ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Утверждаю
Декан ХТФ
_____ В.М.Погребенков
«__» _____ 2008 г.

**ПОСТРОЕНИЕ ДИАГРАММ ПЛАВКОСТИ
БИНАРНЫХ СИСТЕМ**

Методические указания к выполнению лабораторных работ по
дисциплине «Физическая химия»
для студентов ХТФ, ФТФ, МСФ и ИДО

Составители: Михеева Е.В., Пикула Н.П.

Издательство
Томского политехнического университета
Томск 2008

УДК 541.1

Построение диаграмм плавкости бинарных систем.
Методические указания к выполнению лабораторных работ по дисциплине «Физическая химия» для студентов ХТФ, ФТФ МСФ и ИДО./Сост. Е.В.Михеева, Н.П.Пикула. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2008. – 40 с.

Рецензент доцент,
кандидат химических наук

Л.С.Анисимова

Методические указания рассмотрены и
рекомендованы к изданию методическим семинаром
кафедры физической и аналитической химии «25» октября
2007 г.

Зав.кафедрой ФАХ,
профессор, доктор химических наук

А.А.Бакибаев

Одобрено учебно-методической комиссией ХТФ
Председатель учебно-методической комиссии

Н.В.Ушева

Построение диаграмм плавкости бинарных систем

План коллоквиума по теме «Фазовое равновесие»

1. Основные понятия и определения: система гомогенная и гетерогенная; фаза, компонент, число независимых компонентов, число степеней свободы. Примеры.
2. Правило фаз Гиббса и его применение для двухкомпонентных систем.
3. Термический анализ, сущность и значение. Построение диаграмм состояния по кривым охлаждения.
4. Полный анализ диаграммы состояния двухкомпонентных систем:
 - а) фазовая диаграмма с простой эвтектикой;
 - б) фазовая диаграмма с образованием устойчивого химического соединения (конгруэнтно плавящегося);
 - в) фазовая диаграмма с образованием неустойчивого химического соединения (инконгруэнтно плавящегося);
 - г) фазовая диаграмма с неограниченной взаимной растворимостью компонентов в твердом состоянии;
 - д) фазовая диаграмма с ограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии (I и II вида);
 - е) фазовая диаграмма с ограниченной взаимной растворимостью компонентов в жидком состоянии.
5. Правило рычага и его применение.
6. Взаимная растворимость жидкостей. Понятия: кривая расслоения, критическая температура растворимости. Правило прямолинейного диаметра Алексева.

Литература

1. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. М.: Высш.шк., 1999. – С.152-156, 162-175.
2. Физическая химия. //Под ред. К.С.Краснова.– М.: Высш.шк., 1982. – С.319-324, 403-416.
3. Киреев В.А. Краткий курс физической химии. – М.: Высш. шк., 1978. — С. 238–243, 323-328.
4. Горбачев С.В. Практикум по физической химии. М.: Высш. шк., 1974. — С.242–243.
5. Н.А.Колпакова, В.А.Колпаков, Л.С.Анисимова, С.В.Романенко. Физическая химия. Учебное пособие. Ч.1. – Томск: Изд-во ТПУ, 1999. – С. 60-65, 71-85.

Теоретическая часть

Основные понятия и определения

Фазовые равновесия - равновесия в гетерогенных системах, в которых не происходит химического взаимодействия, а имеет место лишь переход компонентов из одной фазы в другую или другие.

Независимые компоненты - составляющие вещества, наименьшее число которых необходимо для однозначного выражения состава каждой фазы при любых условиях существования системы.

Если в системе нет химического взаимодействия между компонентами, то число независимых компонентов равно общему числу компонентов системы. Так для смеси, состоящей из газообразных водорода, гелия и аргона, между которыми нет химического взаимодействия, число независимых компонентов равно числу составляющих веществ, то есть трем.

При наличии химического взаимодействия между компонентами в системе число независимых компонентов системы равно общему числу компонентов минус число уравнений, связывающих равновесные концентрации компонентов:

$$K = K_{\text{общ}} - U.$$

В смеси трех газов HJ , H_2 и J_2 (гомогенная однофазная система) возможна реакция $H_2(z) + J_2(z) = 2HJ(z)$. Между концентрациями трех веществ устанавливается соотношение, определяемое константой равновесия:

$$K_c = \frac{[HJ]^2}{[H_2] \cdot [J_2]}$$

Поэтому, зная концентрации двух составляющих веществ, (например HJ и H_2), можно определить концентрацию третьего (J_2). Следовательно, для данного случая число независимых компонентов равно двум: $K = 3 - 1 = 2$. Если концентрации водорода и йода в равновесной смеси одинаковы ($C_{H_2} = C_{J_2}$), то $K = 3 - 2 = 1$.

Фаза - гомогенная часть гетерогенной системы, находящаяся в одном и том же агрегатном (и модификационном) состоянии, обладающая одинаковыми свойствами и имеющая четкую границу раздела, при переходе через которую свойства системы меняются скачком.

Число степеней свободы (вариантность системы) – число независимых переменных (температура, давление, концентрация), которые можно изменять в некоторых пределах так, чтобы число и природа фаз оставались прежними.

Если число степеней свободы равно нулю (инвариантная система), то нельзя изменять внешние и внутренние факторы системы (температуру, давление, концентрацию) без того, чтобы это не вызвало изменения числа фаз. Если число степеней свободы равно единице (моновариантная система), то возможно изменение в некоторых пределах одного из перечисленных параметров, и это не вызовет уменьшения или увеличения числа фаз.

Правило фаз Гиббса

Основным законом фазового равновесия является правило фаз Гиббса. Оно представляет собой математическое выражение условий равновесия системы, то есть показывает количественную зависимость между числом степеней свободы системы (C), числом независимых компонентов (K) и числом фаз (Φ).

Если на равновесие в системе влияет n внешних факторов, то **правило фаз Гиббса** запишется следующим образом:

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

Из уравнения (1) следует, что число степеней свободы (C) возрастает с увеличением числа независимых компонентов (K) и уменьшается при росте числа фаз (Φ). При $C = 0$ в равновесии находится наибольшее число фаз. В общем случае, число фаз не может быть больше $K + n$ (при этом $C = 0$):

$$\Phi \leq K + n \quad (2)$$

Например, для однокомпонентной ($K = 1$) системы при изменении двух внешних факторов температуры и давления ($n = 2$), максимальное количество фаз равно трем (твердая, жидкая и газообразная).

Правило фаз Гиббса для однокомпонентной системы: в равновесной термодинамической системе, на которую из внешних факторов оказывают влияние только температура и давление, число термодинамических степеней свободы равно числу компонентов минус число фаз плюс два.

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

Для двухкомпонентной системы ($K = 2$) диаграммы рассматривают без учета газовой фазы, то есть считают, что $p = const$, а изменяющимся внешним фактором считают только температуру ($n=1$). Тогда правило фаз Гиббса запишется следующим образом:

$$C = 2 - \Phi + 1 = 3 - \Phi \quad (4)$$

Правилу фаз Гиббса не подчиняются коллоидные системы, в которых дисперсная фаза микроскопических размеров. Правило фаз не применимо к неравновесным метастабильным состояниям (переохлажденная вода, перегретый пар и т.д.).

Физико-химический анализ Термический анализ

Для построения фазовых диаграмм используют различные экспериментальные методы, наиболее эффективным из которых является метод физико-химического анализа. В основе физико-химического анализа лежит изучение функциональной зависимости между значениями какого-либо физического свойства системы и факторами, определяющими ее равновесие. Физико-химические равновесия гетерогенных процессов можно исследовать двумя методами:

- аналитическим, основанным на предположении о том, что каждая фаза описывается своим частным фундаментальным уравнением:

$$dG = Vdp - SdT + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \mu_3 dn_3 + \dots \quad (5)$$

- геометрическим, основанном на геометрическом изображении взаимосвязи различных свойств и параметров системы.

Основная задача физико-химического анализа – изучение превращений в равновесных системах посредством физических методов и построение диаграмм фазовых превращений.

Диаграмма – совокупность геометрических элементов (точек, линий, плоскостей и т.д.), которые изображают связь между параметрами, определяющими состояние системы и ее составом.

Исследование и построение диаграмм состояния основано на двух правилах - принципах непрерывности и соответствия.

1. Согласно принципу непрерывности при непрерывном изменении параметров, определяющих состояние системы (давление, температура и др.), свойства ее отдельных фаз изменяются также непрерывно до тех пор, пока не изменится число или природа ее фаз.

При появлении новых или исчезновении существующих фаз свойства системы изменяются скачком.

2. Согласно *принципу соответствия* каждой фазе или каждому комплексу равновесных фаз соответствует на диаграмме определенный геометрический образ (плоскость, кривая, точка и т.д.).

Наиболее общим современным способом определения равновесия между твердыми и жидкими фазами при некоторых температурах является метод термического анализа (термография).

Метод термического анализа (термография) – совокупность экспериментальных методов определения температуры, при которой в равновесной системе изменяется число фаз. Сущность метода термического анализа заключается в том, что процессы, протекающие в веществе и сопровождающиеся тепловым эффектом, приводят к появлению изотермических остановок или изменения угла наклона кривой температура – время.

Различают: визуальный термический анализ (простая термография) и термический анализ, основанный на построении кривых охлаждения (дифференциальная термография). *Метод построения кривых охлаждения* (Н.С.Курнаков) основан на том, что пока в охлаждаемой системе не происходит никаких превращений, температура падает равномерно. Появление или исчезновение фаз сопровождается тепловыми эффектами, на кривой охлаждения появляются перегибы или происходит температурная остановка. Таким образом, по изломам на кривых охлаждения можно судить об изменении фазового состава исследуемой смеси (рис.1).

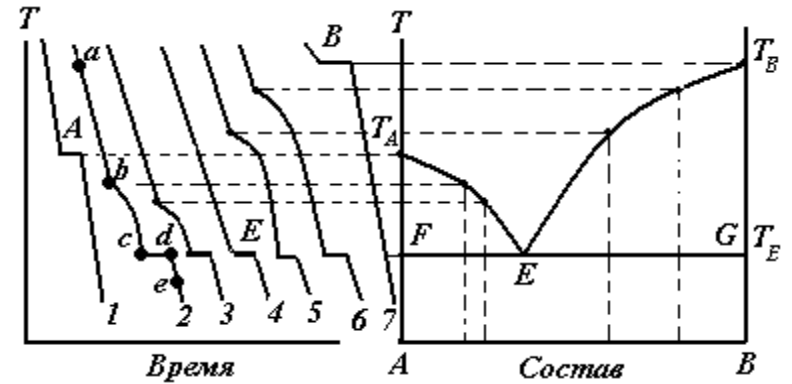


Рис.1. Построение диаграммы плавкости двухкомпонентной системы по кривым охлаждения

Если медленно охлаждать чистое расплавленное вещество (кривая 1 на рис. 1), то его кристаллизация вызовет температурную остановку, так как выделяющаяся скрытая теплота кристаллизации будет компенсировать отвод теплоты в окружающую среду. Поэтому на кривой охлаждения появляется горизонтальный участок. Размер горизонтального участка, т.е. длительность температурной остановки, зависит от количества вещества и от скорости охлаждения системы. Состав жидкой фазы при кристаллизации чистого вещества не изменяется, поэтому температура кристаллизации постоянна. Подобную кривую охлаждения дает смесь эвтектического состава (кривая 4 на рис.1).

Несколько сложнее кривые охлаждения смесей различного состава (кривые 2, 3, 5, 6 на рис.1). В этом случае до начала кристаллизации температура падает со временем практически линейно (участок *ab*, кривая 2). Однако, смесь в отличие от чистого вещества, кристаллизуется не при постоянной температуре (хотя процесс также является экзотермическим), а в некотором температурном интервале. Это обусловлено тем, что при выделении кристаллов одного из компонентов смесь обогащается вторым, и температура ее кристаллизации понижается. Поэтому на кривых охлаждения при температуре начала кристаллизации (точка *b*, кривая 2) происходит лишь излом кривой, так как скорость охлаждения уменьшается в результате выделения теплоты кристаллизации (участок *bc*, кривая 2).

Температура падает до тех пор, пока состав сплава (смеси) не станет эвтектическим (точка *c*). С этого момента будет кристаллизоваться *эвтектика* (мелкозернистая смесь кристаллов двух компонентов) при постоянной температуре (участок *cd*). В точке *d* расплав полностью исчезает и начинается охлаждение твердых фаз (участок *de*, кривая 2).

В результате исследования чистых веществ и нескольких смесей с различными содержаниями компонентов получают серию кривых охлаждения. Затем строят диаграмму плавкости системы, откладывая по оси ординат температуру плавления (кристаллизации) чистых веществ, смесей (сплавов), а по оси абсцисс - состав в массовых, атомных и т.д. процентах, т.е. содержание одного из компонентов.

Точки *A*, *B* на диаграмме соответствуют 100%-ному содержанию компонентов *A* и *B* соответственно. Отсчет содержания компонента *B* начинается от точки *A*, где его содержание составляет 0%.

Построение фазовых диаграмм состояния является тонким и трудоемким исследованием. Однако большая ценность полученных с их помощью результатов вполне оправдывает затраченный труд. В минералогических системах диаграммы состояния позволяют судить о внутренней структуре минерала, об образовании различных соединений между компонентами и их составе, об образовании смешанных кристаллов, полиморфных превращениях и многих других особенностях внутреннего строения минерала.

Фазовые диаграммы состояния двухкомпонентных систем

Диаграмма состояния - графическое изображение зависимости какого-либо свойства системы от ее состава.

Диаграммы состояния строят по экспериментальным данным в координатах температура – состав. Они широко применяются при изучении различных минералов, силикатных систем, горных пород, металлических сплавов, водных растворов солей и др.

К основным типам диаграмм состояния двухкомпонентных конденсированных систем относятся:

- диаграмма с простой эвтектикой;
- диаграмма с образованием устойчивого химического

- соединения (конгруэнтно плавящегося);
- диаграмма с образованием неустойчивого химического соединения (инконгруэнтно плавящегося);
- диаграмма с неограниченной взаимной растворимостью компонентов в твердом состоянии;
- диаграмма с ограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии (I и II вида);
- диаграмма с ограниченной взаимной растворимостью компонентов в жидком состоянии.

Для таких систем при $p = const$, правило фаз Гиббса имеет вид:

$$C = 3 - \Phi \quad (6)$$

Диаграмма состояния системы с эвтектикой

Наиболее проста диаграмма состояния системы, в которой компоненты неограниченно смешиваются в жидком состоянии, совершенно не смешиваются в твердом, химически не взаимодействуют друг с другом и не образуют твердых растворов.

Образование таких диаграмм наблюдается, как правило, в том случае, когда компоненты A и B имеют разные типы кристаллических решеток и различные размеры радиусов частиц решетки, или при наличии одинакового типа решетки резко различных радиусов частиц.

Диаграмма состояния системы с простой эвтектикой для компонентов A и B схематически представлена на рис.2.

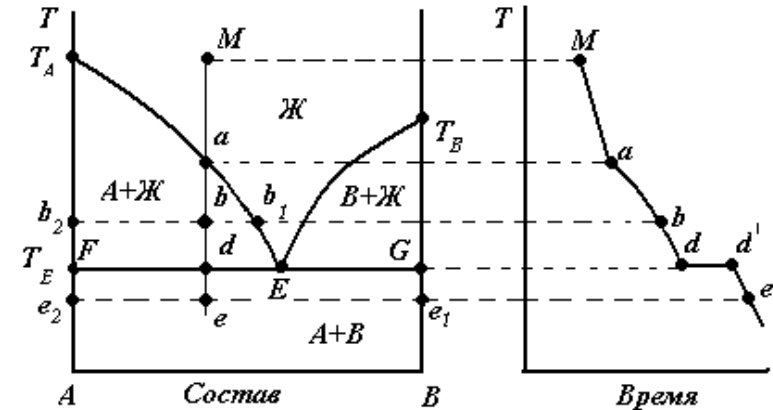


Рис.2. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы с эвтектикой

Любую фазовую диаграмму следует разбирать по следующему плану:

1. Описать все поля, все характерные линии и точки.
2. Построить кривую охлаждения из точки заданного состава.
3. Для каждого участка кривой охлаждения применить правило фаз Гиббса.
4. Определить состав всех соединений и записать их формулы.
5. Применить правило рычага к указанной точке.

<i>Значение полей</i>	
<i>J</i>	расплав
<i>A+J</i>	расплав + кристаллы компонента <i>A</i>
<i>B+J</i>	расплав + кристаллы компонента <i>B</i>
<i>A+B</i>	механическая смесь кристаллов компонентов <i>A</i> и <i>B</i>
<i>Значение линий</i>	
<i>T_AE</i>	линия ликвидуса - каждая точка линии показывает состав расплава, который находится в равновесии с кристаллами компонента <i>A</i>
<i>E T_B</i>	линия ликвидуса - каждая точка линии показывает состав расплава, который находится в равновесии с кристаллами компонента <i>B</i>
<i>FEG</i>	линия солидуса (линия эвтектики) – каждая точка показывает состав системы, состоящей из расплава состава точки <i>E</i> , и двух твердых фаз – кристаллов компонента <i>A</i> и кристаллов компонента <i>B</i> , находящихся в равновесии. Ниже этой линии жидкая фаза отсутствует
<i>Значение точек</i>	
<i>T_A</i>	температура плавления компонента <i>A</i>
<i>T_B</i>	температура плавления компонента <i>B</i>
<i>E</i>	точка эвтектики
<i>T_E</i>	температура эвтектики

Эвтектика – механическая смесь кристаллов двух компонентов, обладающая самой низкой температурой кристаллизации (плавления).

Механическая смесь кристаллов компонентов ***A*** и ***B***, которая одновременно кристаллизуется при температуре ***T_E*** – **твердая эвтектика**. Твердая эвтектика состоит из равномерно распределенных мельчайших кристаллов обоих компонентов, что

обуславливает ряд ценных механических свойств эвтектических сплавов.

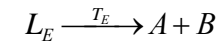
Точка E пересечения кривых T_AE и ET_B показывает температуру и состав расплава, который одновременно находится в равновесии с кристаллами компонента A и компонента B – **точка эвтектики**.

Расплав, состав которого соответствует точки E – **эвтектический расплав**.

На линии эвтектики FEG в равновесии находятся три фазы:

- расплав состава точки E (L_E);
- кристаллы компонента A ;
- кристаллы компонента B .

По достижении температуры эвтектики (T_E) наступает эвтектическая реакция – из расплава выделяются кристаллы обоих компонентов:



Линия, показывающая изменение состава жидкой фазы от начала процесса охлаждения расплава до его полной кристаллизации – **путь кристаллизации** (кривая Mab_1E).

Рассмотрим процесс охлаждения расплава, заданного точкой M .

Точка	Что происходит	Φ	C	Что означает число степеней свободы
M	Охлаждение расплава	1	2	Можно менять температуру и состав расплава
a	Появляются первые кристаллы компонента A	2	1	Можно менять только температуру
b	Продолжают выпадать кристаллы компонента A , состав расплава b_1 , состав твердой фазы b_2	2	1	Можно менять или температуру или состав расплава
d	Одновременно кристаллизуются компоненты A и B , на кривой охлаждения участок $d-d'$	3	0	Система инвариантна
e	Охлаждение механической смеси компонента A состава e_2 и компонента B состава e_1	2	1	Можно менять только температуру

Определение количественных соотношений между

фазами по правилу рычага

Фигуративная точка - любая точка на диаграмме, характеризующая температуру и состав системы. **Коннода (нода)** – соединительная линия двух сопряженных точек. **Изоплета** – линия постоянного состава. Количественные соотношения между массами фаз гетерогенной системы находят с помощью **правила рычага**.

Рассмотрим систему, изображенную на рис.3.

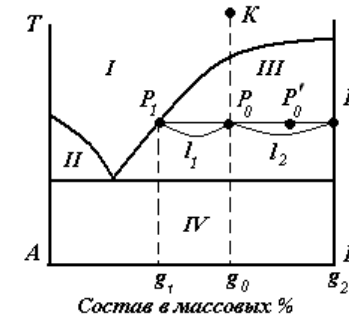


Рис.3. Фазовая диаграмма с эвтектикой для определения содержания компонентов по правилу рычага

Точка K – исходный расплав состава g_0 .

Точка P_0 состава g_0 отражает валовый (общий) состав.

Точки P_1 состава g_1 и P_2 состава g_2 отражают состав жидкой и твердой фаз соответственно (сопряженные точки).

$$P_0 = P_1 + P_2 \quad (7)$$

Составим материальный баланс по компоненту В.

g_0 - процентное содержание компонента В в системе;

g_1 - процентное содержание компонента В в жидкой фазе;

g_2 - процентное содержание компонента В в твердой фазе.

Материальный баланс компонента В можно описать уравнением:

$$\frac{P_0 g_0}{100} = \frac{P_1 g_1}{100} + \frac{P_2 g_2}{100} \quad (8)$$

Отсюда

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{g_2 - g_0}{g_0 - g_1} = \frac{l_2}{l_1} \quad (9)$$

Уравнение (9) называется правилом рычага.

Правило рычага: *отношение масс жидкой и твердой фаз обратно пропорционально отношению отрезков, на*

которые делит данная фигуративная точка конноду (ноду).

При изотермическом изменении валового состава от точки P_0 до точки P'_0 составы равновесных фаз не меняются и определяются теми же точками P_1 и P_2 , происходит относительное изменение масс жидкой и твердой фаз, которые вычисляются по правилу рычага. В нашем примере (рис. 3) масса расплава уменьшается, а масса кристаллов компонента B увеличивается.

Продолжительность температурной остановки на кривых охлаждения тем больше, чем ближе состав исходного расплава к составу эвтектики.

Химические соединения

Твердое химическое соединение постоянного состава – однофазная система, имеющая одну кристаллическую решетку, в которой частицы компонентов правильно чередуются и соотношение между компонентами в кристаллической решетке одно и то же.

При образовании химического соединения:

- соотношение чисел атомов (молекул) соответствует стехиометрическим коэффициентам в его химической формуле (в общем виде химическое соединение двух элементов, например, металлов можно обозначить A_xB_y);
- образуется специфическая (отличная от элементов, составляющих химическое соединение) кристаллическая решетка с упорядоченным расположением в ней атомов или молекул компонентов.

Химическое соединение характеризуется определенной температурой плавления (диссоциации).

Так как химическое соединение характеризуется определенным соотношением компонентов, то это отражается на диаграмме вертикальной линией, пересекающей ось абсцисс в точке, соответствующей данному соотношению компонентов в химическом соединении.

Химическое соединение устойчиво, если его можно нагреть без разложения до плавления – конгруэнтно плавящееся химическое соединение, и неустойчиво, если при нагревании оно разлагается – инконгруэнтно плавящееся химическое соединение. В зависимости от

этого различают два типа диаграмм. Кроме того, возможно образование нескольких химических соединений между двумя компонентами.

Фазовая диаграмма с конгруэнтно плавящимся химическим соединением

Если компоненты *A* и *B* образуют одно устойчивое химическое соединение состава A_xB_y , плавящееся без разложения, то на диаграмме состояния кривая ликвидуса образует максимум в точке *Д* (рис.4). В этой точке состав кристаллической фазы совпадает с составом жидкой фазы. В случае, если максимум на диаграмме имеет острую форму, химическое соединение *AB* устойчиво при плавлении; если максимум «пологий», то химическое соединение частично диссоциирует при плавлении.

Как видно из рис.4, фазовая диаграмма представляет собой как бы две диаграммы с простой эвтектикой: *A-AB* и *B-BA*. Можно разделить такую диаграмму на две части по вертикали, соответствующей химическому соединению, и рассматривать каждую часть диаграммы отдельно.

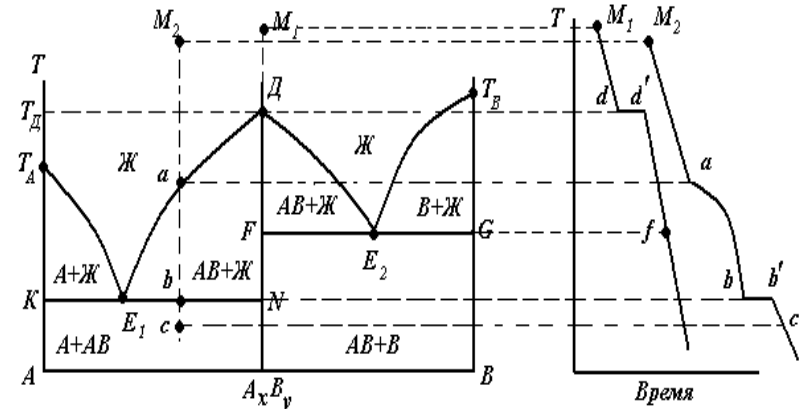


Рис.4. Диаграмма состояния системы с образованием химического соединения, плавящимся без разложения (конгруэнтно)

Значение полей	
Ж	расплав

$A+Ж$	расплав + кристаллы A
$A+AB$	механическая смесь кристаллов A и A_xB_y
$AB+Ж$	расплав + кристаллы A_xB_y
$B+Ж$	расплав + кристаллы B
$AB+B$	механическая смесь кристаллов B и A_xB_y
Значение линий	
$T_A E_1 D E_2 T_B$	линия ликвидуса
KE_1N и FE_2G	линии солидуса (эвтектические линии), ниже этих линий жидкой фазы нет
$T_A E_1$	каждая точка линии показывает состав расплава, равновесного с кристаллами компонента A
$E_1 D E_2$	каждая точка линии показывает состав расплава, равновесного с кристаллами хим. соединения A_xB_y
$E_2 T_B$	каждая точка линии показывает состав расплава, равновесного с кристаллами компонента B
Значение точек	
T_A	температура плавления компонента A
T_B	температура плавления компонента B
T_D	температура плавления химического соединения A_xB_y
E_1 и E_2	точки эвтектики
D	устойчивое химическое соединение состава A_xB_y

Состав химического соединения A_xB_y в точке D можно определить, зная состав соединения в молекулярных или массовых процентах.

а. Состав компонентов A и B выражен в мольных процентах:

$$\frac{A}{B} = \frac{40\%}{60\%} = \frac{2}{3}, \text{ состав химического соединения } A_2B_3$$

$$\frac{A}{B} = \frac{50\%}{50\%} = \frac{1}{1}, \text{ состав химического соединения } AB ;$$

б. Состав компонентов A и B выражен в массовых процентах:

$$\frac{A}{B} = \frac{40/M_A}{60/M_B} \approx \frac{1}{2}, \text{ состав химического соединения } AB_2 .$$

Рассмотрим процесс охлаждения расплава, заданного точками M_1 и M_2 .

Точка M_1 отвечает составу конгруэнтно плавящегося химического соединения A_xB_y . Число независимых компонентов системы, образованных из одного химического соединения A_xB_y , равно единице и число степеней свободы в этом случае равно:

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

Точка	Что происходит	Φ	C	Что означает число степеней свободы
M_1	Охлаждение расплава	1	1	Можно менять только температуру
D	Появляются первые кристаллы A_xB_y , на кривой охлаждения горизонтальный участок $d-d'$	2	0	Система инвариантна
F	Охлаждается твердая фаза химического соединения A_xB_y	1	1	Можно менять только температуру

Рассмотрим процесс охлаждения расплава, заданного точкой M_2 .

M_2	Охлаждение расплава	1	2	Можно менять температуру и состав расплава
a	Появляются первые кристаллы A_xB_y	2	1	Можно менять только температуру
b	Кристаллизуются компонент A и химическое соединение A_xB_y , на кривой охлаждения участок $b-b'$	3	0	Система инвариантна
c	Охлаждение механической смеси A и A_xB_y	2	1	Можно менять только температуру

Диаграммы с конгруэнтно плавящимися химическими соединениями образуют системы: $Ca-Mg$, $Mg-Pb$, $Mg-Sn$, $NaF-AlF_3$.

Фазовая диаграмма с инконгруэнтно плавящимся химическим соединением

Диаграмма, когда компоненты A и B могут образовывать химическое соединение A_xB_y , плавящееся с разложением, т.е. инконгруэнтно, приведена на рис.5.

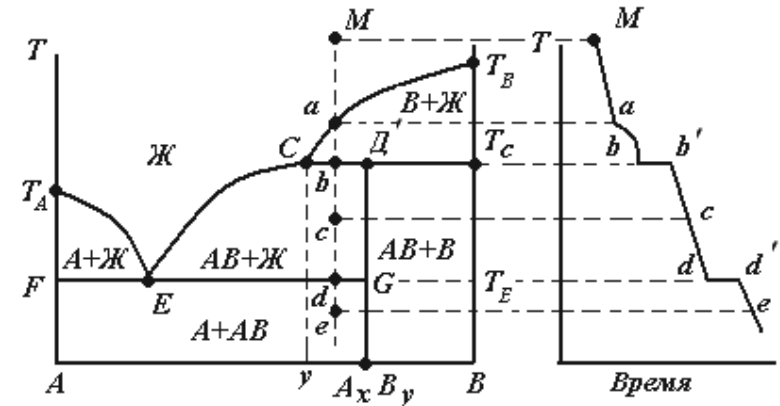


Рис.5. Диаграмма состояния системы с образованием химического соединения, плавящимся с разложением (инконгруэнтно)

Инконгруэнтно плавящееся химическое соединение A_xB_y устойчиво только ниже температуры T_C . При малейшем повышении температуры выше T_C химическое соединение распадается на две фазы: кристаллы компонента B и расплав состава y (точка C).

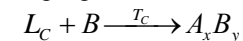
Значение полей	
Ж	расплав
A+Ж	расплав + кристаллы A
A+AB	механическая смесь кристаллов A и A_xB_y
AB+Ж	расплав + кристаллы A_xB_y
B+Ж	расплав + кристаллы B
AB+B	механическая смесь кристаллов B и A_xB_y
Значение линий	
$T_A E C T_B$	линия ликвидуса
$F E G$	линия солидуса (линия эвтектики)
$T_A E$	каждая точка линии показывает состав расплава,

	равновесного с кристаллами компонента A
EC	каждая точка линии показывает состав расплава, равновесного с кристаллами неустойчивого химического соединения A_xB_y
CT_B	каждая точка линии показывает состав расплава, равновесного с кристаллами компонента B
C D' T_C	линия перитектики
Значение точек	
T_A	температура плавления компонента A
T_B	температура плавления компонента B
T_C	температура плавления неустойчивого химического соединения A_xB_y
E	точка эвтектики
C	точка перитектики
D'	неустойчивое химическое соединение состава A_xB_y

На перитектической прямой **CD'T_C** в равновесии находятся три фазы:

- расплав состава точки **C** (L_C);
- кристаллы A_xB_y состава точки **D'**;
- кристаллы компонента **B**.

По правилу фаз Гиббса число степеней свободы в точке **C** равно нулю ($C = 3 - \Phi = 3 - 3 = 0$), что указывает на постоянство температуры T_C и состава расплава. Чтобы состав расплава не менялся, одновременно с кристаллизацией A_xB_y ранее выпавшие кристаллы компонента **B** должны растворяться, поддерживая постоянным содержание компонента **B** в расплаве. При этом происходит перитектическое превращение:



Точка **C** называется **точкой перитектики**, температура T_C - **температурой перитектики**.

В точке перитектики, так же как и в точке эвтектики, в равновесии находятся расплав и две твердые фазы. Однако процессы

при охлаждении существенно различаются: в точке эвтектики одновременно кристаллизуются две твердые фазы, а в точке перитектики – одна твердая фаза кристаллизуется, а другая растворяется. На кривой охлаждения при T_C наблюдается горизонтальный участок $b-b'$.

Рассмотрим процесс охлаждения расплава, заданного точкой M .

Точка	Что происходит	Φ	C	Что означает число степеней свободы
M	Охлаждение расплава	1	2	Можно менять температуру и состав расплава
a	Появляются первые кристаллы компонента B	2	1	Можно менять или температуру или состав расплава
b	Начинается кристаллизация хим. соединения A_xB_y , ранее выпавшие кристаллы компонента B растворяются, на кривой охлаждения горизонтальный участок $b-b'$	3	0	Система инвариантна

c	Продолжается кристаллизация A_xB_y из расплава	2	1	Можно менять или температуру или состав расплава
d	Кристаллизуются компонент A и химическое соединение A_xB_y , на кривой охлаждения горизонтальный участок $d-d'$	3	0	Система инвариантна
e	Охлаждение механической смеси A и A_xB_y	2	1	Можно менять только температуру

Диаграммы с инконгруэнтно плавящимися химическими соединениями образуют системы: $Al_2O_3 - SiO_2$, $CaSiO_3 - BaSiO_3$, $Fe - P$, $Li - Sn$ и др.

Твердые растворы

Твердые растворы – гомогенные системы переменного состава, состоящие из двух или более компонентов.

В отличие от механической смеси твердый раствор является однофазным, состоит из одного вида кристаллов и имеет одну кристаллическую решетку. В отличие от химического соединения твердый раствор существует не при строго определенном соотношении компонентов, а в интервале концентраций.

Строение твердых растворов на основе одного из компонентов системы таково, что в кристаллическую решетку одного компонента входят атомы другого компонента системы. Различают твердые растворы трех типов: внедрения, замещения и вычитания.

Твердые растворы внедрения – растворы, при кристаллизации которых частицы (атомы, молекулы или ионы) одного компонента размещаются между узлами кристаллической решетки другого компонента. Они могут образовываться лишь при условии, что размеры частиц компонента, растворяющегося путем внедрения, невелики. Так, в металлических сплавах диаметр атома растворяемого вещества обычно не превышает 0,6 диаметра атома основного металла – растворителя (растворение в металлах неметаллов – бора, углерода, водорода, азота).

По мере накопления внедряемого вещества устойчивость кристаллической решетки растворителя уменьшается. Поэтому концентрация растворяемого вещества не может быть выше некоторого предела – ограниченная растворимость.

Твердые растворы замещения – растворы, при кристаллизации которых частицы (атомы или ионы) растворяемого вещества замещают в узлах кристаллической решетки частицы растворителя. Для образования твердых растворов замещения необходимо, чтобы кристаллические структуры замещающего и замещаемого компонентов были достаточно близки, и чтобы радиусы атомов или ионов компонентов различались не очень сильно. При этих условиях замещение не вызывает чрезмерных напряжений в кристаллической решетке и устойчивыми могут быть твердые растворы любого состава. Таким образом, компоненты бинарной смеси, образующие твердые растворы замещения, могут быть неограниченно растворимы один в другом, и образовывать непрерывный ряд твердых растворов от 0 до 100% каждого из компонентов. Примером таких растворов может служить система *AgCl-NaCl*. Кристаллическая решетка обоих компонентов – кубическая гранцентрированная, длине ребра куба

элементарной ячейки $AgCl$ составляет $5,56 \text{ \AA}$, у $NaCl$ $5,63 \text{ \AA}$; радиусы ионов серебра и натрия соответственно равны $1,13 \text{ \AA}$ и $0,98 \text{ \AA}$.

Твердые растворы вычитания – растворы, образование которых связано с дефектами структуры, в которой имеются вакантные (не занятые) места.

Необходимо подчеркнуть, что в твердом растворе внедренные или замещенные атомы располагаются в хаотическом беспорядке. Об их равномерном распределении во всем кристалле можно говорить только в статистическом смысле, т.е. сопоставляя объемы, содержащие достаточно большое число кристаллических ячеек.

Фазовая диаграмма с неограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии

Если два компонента неограниченно растворяются в твердом и жидком состоянии, то возможно существование только двух фаз – жидкого раствора (расплава) и твердого раствора. Диаграмма состояния с неограниченной растворимостью компонентов A и B в жидком и твердом состоянии представлена на рис.6.

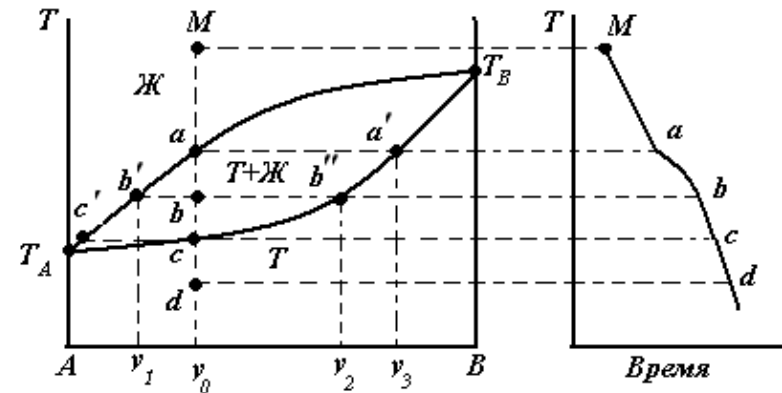


Рис.6. Диаграмма состояния системы с неограниченной растворимостью компонентов в твердом и жидком состоянии

Значение полей	
Ж	расплав
T+Ж	расплав + кристаллы твердого раствора

T	твердый раствор
Значение линий	
$T_A a T_B$	линия ликвидуса, каждая точка линии показывает состав расплава, равновесного с твердым раствором
$T_A c T_B$	линия солидуса, каждая точка линии показывает состав твердого раствора, равновесного с расплавом
Значение точек	
T_A	температура плавления компонента A
T_B	температура плавления компонента B

Ниже линии солидуса $T_A c T_B$ - область существования твердых растворов, выше линии ликвидуса $T_A a T_B$ - область жидких растворов, между линиями солидуса и ликвидуса – область равновесного существования твердых и жидких растворов. Число компонентов системы равно двум, но твердый раствор, состоящий из двух компонентов, образует в твердом виде гомогенную однофазную ($\Phi=1$) систему.

При неограниченной растворимости компонентов в жидком и твердом состоянии в равновесии не может находиться более двух фаз, кристаллизации при постоянной температуре не наблюдается, на диаграмме и на кривых охлаждения отсутствуют горизонтальные линии (рис.6).

Рассмотрим процесс охлаждения расплава, заданного точкой M .

Точка	Что происходит	Φ	C	Что означает число степеней свободы
M	Охлаждение расплава	1	2	Можно менять температуру и состав жидкой фазы
a	Появляются первые кристаллы твердого раствора состава y_3 из расплава состава y_0	2	1	Можно менять или температуру или состав жидкой фазы
b	Продолжается кристаллизация твердого раствора состава y_2 из расплава состава y_1	2	1	Можно менять или температуру или состав расплава
c	Исчезает последняя капля расплава. Состав твердого раствора равен составу	2	1	Можно менять или температуру или состав жидкой фазы

	расплава y_0			
d	Продолжается охлаждение твердого раствора	1	2	Можно менять и температуру и состав твердого раствора

Во всем интервале кристаллизации (от точки M до точки c) из жидкого расплава, имеющего исходную концентрацию y_0 , выделяются кристаллы состава y_3 , более богатые тугоплавким компонентом B .

Фазовые диаграммы с ограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии

Оба компонента неограниченно растворимы в жидком состоянии, ограниченно растворимы в твердом состоянии и не образуют химических соединений.

В системах такого рода возможно существование трех фаз:

- расплава;
- твердого раствора α – внедрение компонента B в кристаллическую решетку компонента A ;
- твердого раствора β – внедрение компонента A в кристаллическую решетку компонента B .

Различают два типа диаграмм:

1. Диаграмма с эвтектикой (I типа) – твердые растворы образуют эвтектическую смесь.
2. Диаграмма с перитектикой (II типа) – твердые растворы образуют перитектическую смесь (один из твердых растворов устойчив только до определенной температуры).

Диаграммы состояния с ограниченной растворимостью компонентов с эвтектикой (I типа)

Рассмотрим фазовую диаграмму образования твердых растворов с ограниченной растворимостью компонентов и с образованием эвтектической смеси (рис.7).

В такой системе не образуются фазы, представляющие собой чистые компоненты. Из расплава могут кристаллизоваться только твердые растворы α или β .

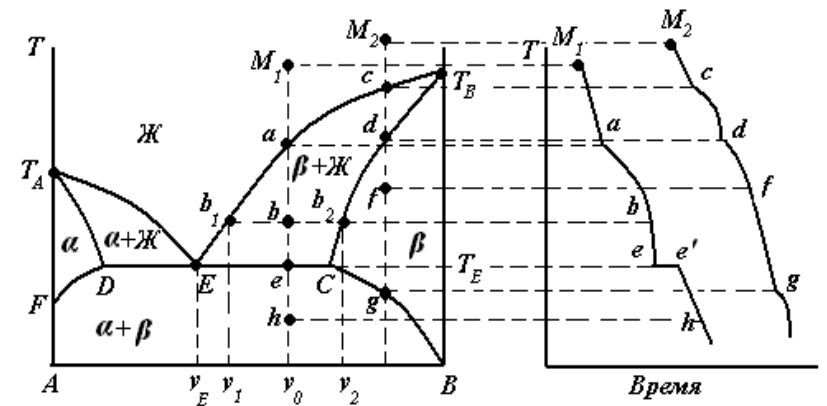


Рис.7. Диаграмма состояния системы с ограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии с эвтектикой

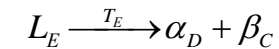
<i>Значение полей</i>	
Ж	расплав
α	кристаллы твердого раствора α
β	кристаллы твердого раствора β
$\alpha+Ж$	расплав + кристаллы твердого раствора α
$\beta+Ж$	расплав + кристаллы твердого раствора β
$\alpha+\beta$	механическая смесь кристаллов твердых растворов α и β
<i>Значение линий</i>	
$T_A E$ и $E T_B$	линии ликвидуса, каждая точка линий показывает состав расплава, равновесного с твердыми растворами α и β соответственно
$T_A D$ и $T_B C$	линии солидуса, каждая точка линий показывает составы твердых растворов α и β , равновесных с расплавом
DF	состав равновесного твердого раствора α , определяющий предельную растворимость B в A
CB	состав равновесного твердого раствора β , определяющий предельную растворимость A в B
DEC	линия эвтектики (ниже этой линии жидкой фазы нет)
<i>Значение точек</i>	

T_A	температура плавления компонента A
T_B	температура плавления компонента B
T_E	температура эвтектики
E	точка эвтектики

На линии эвтектики DEC в равновесии находятся три фазы:

- расплав состава точки E (L_E);
- кристаллы твердого раствора α состава точки D (α_D);
- кристаллы твердого раствора β состава точки C (β_C).

По достижении температуры эвтектики (T_E) наступает эвтектическая реакция – из расплава выделяются кристаллы обоих твердых растворов:



Рассмотрим процесс охлаждения расплава, заданного точкой M_1 .

Точка	Что происходит	Φ	C	Что означает число степеней свободы
M_1	Охлаждение расплава	1	2	Можно менять температуру и состав жидкой фазы
a	Появляются первые кристаллы твердого раствора β из расплава состава y_0	2	1	Можно менять или температуру или состав расплава. Каждой температуре соответствует определенный состав жидкой и твердой фаз

b	Продолжается кристаллизация твердого раствора β состава y_2 из расплава состава y_1	2	1	Можно менять температуру или состав расплава
e	Одновременно кристаллизуются твердые растворы α и β . Состав расплава остается постоянным y_E . На кривой охлаждения наблюдается горизонтальный участок $e-e'$	3	0	Температура (T_E), состав твердых фаз и состав расплава постоянные
h	Продолжается охлаждение	2	1	Можно менять только

	механической смеси твердых растворов α и β			температуру
--	---	--	--	-------------

Рассмотрим процесс охлаждения расплава, заданного точкой M_2 .

Точка	Что происходит	Φ	C	Что означает число степеней свободы
M_2	Охлаждение расплава	1	2	Можно менять температуру и состав расплава
c	Появляются первые кристаллы твердого раствора β	2	1	Можно менять или температуру или состав расплава
d	Исчезает последняя капля расплава	2	1	Можно менять только температуру
f	Охлаждение твердого раствора β	1	1	Можно менять только температуру
g	Образуются кристаллы твердого раствора α , в твердом растворе β уменьшается содержание компонента A	2	1	Каждой температуре соответствует определенный состав твердого раствора

Диаграммы состояния с ограниченной растворимостью компонентов с перитектикой (II типа)

Рассмотрим фазовую диаграмму образования твердых растворов с ограниченной растворимостью компонентов и с образованием перитектической смеси (рис.8).

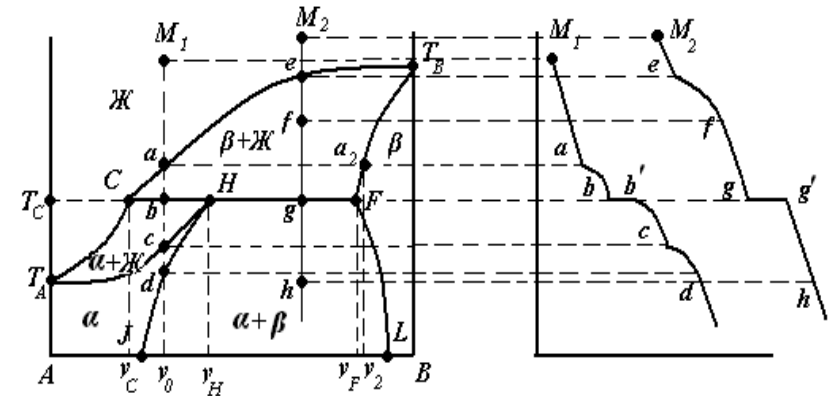


Рис.8. Диаграмма состояния системы с ограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии с перитектикой

В этом случае один из твердых растворов устойчив только до определенной температуры (температуры перитектики T_C).

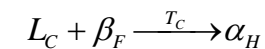
Значение полей	
Ж	расплав
α	кристаллы твердого раствора α
β	кристаллы твердого раствора β
α+Ж	расплав + кристаллы твердого раствора α
β+Ж	расплав + кристаллы твердого раствора β
α+β	механическая смесь кристаллов твердых растворов α и β
Значение линий	
$T_A C$ и $C T_B$	линии ликвидуса, каждая точка линий показывает состав расплавов, равновесных с кристаллами твердых растворов α и β соответственно
$T_A H$ и $T_B F$	линии солидуса, каждая точка линий показывает составы твердых растворов α и β, находящихся в равновесии с расплавом
CHF	линия перитектики
HJ	каждая точка линии показывает состав кристаллов твердого раствора α, равновесного с кристаллами α + β (линия расслоения)
FL	каждая точка показывает состав кристаллов тв. раствора β, равновесного с кристаллами α + β (линия расслоения)

Значение точек	
T_A	температура плавления компонента A
T_B	температура плавления компонента B
T_C	температура перитектики
C	точка перитектики

На перитектической прямой **CHF** в равновесии находятся три фазы:

- расплав состава точки **C** (L_C);
- кристаллы твердого раствора **a** состава точки **H** (α_H);
- кристаллы твердого раствора **β** состава точки **F** (β_F).

Для поддержания постоянного состава расплава при кристаллизации твердого раствора **a**, ранее выпавшие кристаллы твердого раствора **β**, должны растворяться. При этом происходит перитектическое превращение:



Рассмотрим процесс охлаждения расплава, заданного точкой M_1 .

Точка	Что происходит	Ф	С	Что означает число степеней свободы
M_1	Охлаждение расплава	1	2	Можно менять температуру и состав расплава
a	Появляются первые кристаллы твердого раствора β состава y_2 из расплава состава y_0	2	1	Каждой температуре соответствует состав жидкой и твердой фаз.
b	Кристаллизуются твердый раствор a состава y_H , ранее выпавшие кристаллы твердого раствора β состава y_F переходят в расплав. Состав расплава остается постоянным y_C . На кривой охлаждения горизонтальный участок b-b'	3	0	Температура (T_C), состав твердых фаз и состав расплава постоянные
c	Исчезает последняя капля расплава	2	1	Можно менять только температуру

d	Из кристаллов твердого раствора α образуются кристаллы твердого раствора β	2	1	Можно менять только температуру
-----	---	---	---	---------------------------------

Рассмотрим процесс охлаждения расплава, заданного точкой M_2 .

Точка	Что происходит	Φ	C	Что означает число степеней свободы
M_2	Охлаждение расплава	1	2	Можно менять температуру и состав расплава
e	Появляются первые кристаллы твердого раствора β	2	1	Можно менять или температуру или состав жидкой фазы
f	Продолжают выпадать кристаллы твердого раствора β	2	1	Можно менять или температуру или состав жидкой фазы
g	Исчезает последняя капля расплава, в результате перитектического превращения, появляются кристаллы α , на кривой охлаждения горизонтальный участок $g-g'$	3	0	Температура (T_C), состав твердых фаз и состав расплава постоянные
h	Охлаждение механической смеси твердых растворов α и β	2	1	Можно менять только температуру

Диаграммы состояния с ограниченной взаимной растворимостью компонентов в жидком состоянии

Рассмотрим системы, способные образовывать несколько фаз переменного состава. Простейшим примером могут служить системы, составленные из двух взаимно ограниченно растворимых жидкостей. Такие жидкости в некотором интервале температур и состава образуют две фазы: насыщенный раствор второго компонента в первом и насыщенный раствор первого компонента во втором. Фазовая диаграмма с ограниченной взаимной растворимостью компонентов анилин – вода приведена на рис.9.

Кривая *AB* показывает зависимость состава водного слоя (насыщенного раствора анилина в воде) от температуры, а кривая *BC* – зависимость состава анилинового слоя (насыщенного раствора воды в анилине) от температуры. Вне области, ограниченной кривой *ABC*, компоненты растворимы друг в друге. Внутри области, ограниченной кривой *ABC*, компоненты при отстаивании образуют два слоя, а при перемешивании – мутную смесь. За пределами кривой *ABC* находится область однофазной системы, внутри кривой *ABC* – область расслаивания (гетерогенная система).

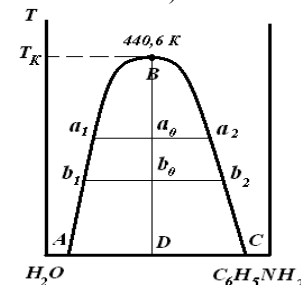


Рис.9. Фазовая диаграмма с ограниченной взаимной растворимостью компонентов в жидком состоянии анилин – вода

С повышением температуры увеличивается взаимная растворимость анилина в воде и воды в анилине. Когда оба слоя становятся одинаковыми по составу, кривые сливаются в точке *B* (при 440,6 К). Выше этой температуры оба компонента неограниченно растворимы друг в друге. Температура, при которой наступает неограниченная взаимная растворимость, называется **критической температурой растворимости**.

Если кривая, ограничивающая область расслаивания, проходит через максимум, то температура, выше которой обе жидкости смешиваются в любых соотношениях, называется **верхней критической температурой растворимости**. Если область расслаивания обладает минимумом, то температура, ниже которой жидкости смешиваются во всех соотношениях, называется **нижней критической температурой растворимости**.

Первые систематические эксперименты по изучению взаимной растворимости двух жидкостей были проведены В.Ф.Алексеевым (1876-1884). Им было установлено **правило прямолинейного диаметра**, согласно которому середины коннод, соединяющих

фигуративные точки сопряженных равновесных растворов, например точки a_1 и a_2 , b_1 и b_2 образуют прямую линию BD , проходящую через максимум или соответственно через минимум границы области расслаивания. Правило прямолинейного диаметра Алексева является довольно грубым приближением и соблюдается лишь при условии, что состав системы выражается в массовых процентах.

Фазовая диаграмма с ограниченной растворимостью в жидком состоянии двух компонентов фенол – вода

Многие двухкомпонентные системы имеют сложные диаграммы состояния, которые представляют собой комбинацию из нескольких простых диаграмм. Примером диаграммы с ограниченной взаимной растворимостью компонентов, имеющей верхнюю критическую температуру растворимости, может служить система фенол – вода.

Фенол (A) и вода (B) в жидком состоянии проявляют ограниченную растворимость, а в твердом состоянии полностью не растворимы друг в друге. В системах такого рода возможно существование жидких растворов двух видов:

- жидкий раствор α - растворенное вещество B растворено в растворителе A (фенольный раствор воды).
- жидкий раствор β - растворенное вещество A растворено в растворителе B (водный раствор фенола).

Диаграмма состояния системы фенол – вода представлена на рис.10.

<i>Значение полей</i>	
Ж	неограниченно растворимая жидкая фаза
A + α	кристаллы фенола + фенольный раствор воды α
A + β	кристаллы фенола + водный раствор фенола β
B + β	кристаллы воды + водный раствор фенола β
$\alpha + \beta$	область расслаивания – смесь фенольного раствора воды α с водным раствором фенола β
A+B	механическая смесь кристаллов фенола и воды
<i>Значение линий</i>	
$T_A C$	линия ликвидуса, каждая точка линии показывает состав фенольного раствора α , равновесного с кристаллами фенола
DE	линия ликвидуса, каждая точка линии показывает состав водного раствора β , равновесного с кристаллами фенола
$T_B E$	линия ликвидуса, каждая точка линии показывает состав

	водного раствора β , равновесного с кристаллами воды
<i>CKD</i>	линия расслаивания

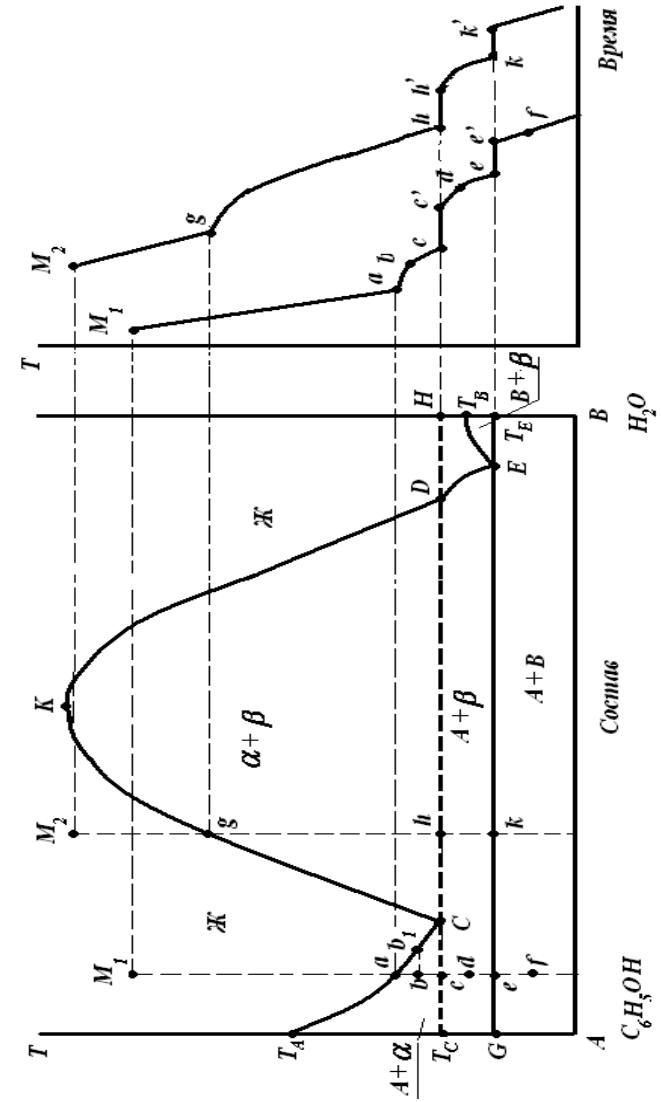


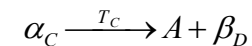
Рис. 10. Диаграмма фазового состояния системы фенол – вода.

CK	линия расслаивания, каждая точка линии показывает состав фенольного раствора α , равновесного с неограниченно растворимой жидкой фазой
KD	линия расслаивания, каждая точка линии показывает состав водного раствора β , равновесного с неограниченно растворимой жидкой фазой
$T_C CD$	линия расслоения, каждая точка линии показывает состав кристаллов фенола, равновесного с жидкими растворами α и β
GET_E	линия солидуса (эвтектики), ниже этой линии жидкой фазы не существует
Значение точек	
T_A	температура плавления компонента A (фенола)
T_B	температура плавления компонента B (воды)
E	точка эвтектики – одновременная кристаллизация фенола и воды
T_E	температура эвтектики
C	точка расслоения – выделение воды из фенольного раствора
T_C	температура расслоения
K	верхняя критическая температура взаимной растворимости

На линии расслоения $T_C CD$ в равновесии находятся три фазы:

- кристаллы компонента **A** (фенола);
- фенольный раствор α состава точки **C** (α_C);
- водный раствор β состава точки **D** (β_D).

При охлаждении раствора и достижении температуры расслоения (T_C) фенольный раствор α , состава точки **C** расслаивается на твердый фенол и водный раствор β , состава точки **D**.



Рассмотрим процесс охлаждения раствора, заданного точкой M_1 .

Точка	Что происходит	Ф	С	Что означает число степеней свободы
M_1	Охлаждение раствора	1	2	Можно менять температуру и состав расплава
a	Появляются первые кристаллы компонента A (фенола)	2	1	Можно менять только температуру

Точка	Что происходит	Ф	С	Что означает число степеней свободы
<i>b</i>	Продолжают выпадать кристаллы фенола, происходит обогащение фенольного раствора водой, состав раствора <i>b₁</i>	2	1	Каждой концентрации раствора соответствует единственная температура кристаллизации фенола
<i>c</i>	Начинается расслоение фенольного раствора <i>α</i> на твердый фенол и водный раствор <i>β</i> , на кривой охлаждения участок <i>c-c'</i>	3	0	Система инвариантна
<i>c'</i>	Исчезает последняя капля фенольного раствора <i>α</i> , начинается кристаллизация фенола из водного раствора <i>β</i>	3	0	Система инвариантна
<i>d</i>	Выпадение кристаллов фенола из его водного раствора <i>β</i>	2	1	Можно менять только температуру
<i>e</i>	Кристаллизация эвтектики (кристаллы фенола и воды), исчезает последняя капля жидкой фазы, на кривой охлаждения горизонтальный участок <i>e-e'</i>	3	0	Система инвариантна
<i>f</i>	Продолжается охлаждение механической смеси кристаллов фенола и воды	2	1	Можно менять только температуру

Рассмотрим процесс охлаждения раствора, заданного точкой *M₂*.

Точка	Что происходит	Ф	С	Что означает число степеней свободы
<i>M₂</i>	Охлаждение раствора	1	2	Можно менять температуру и состав расплава
<i>g</i>	Начинается расслоение жидкой фазы на фенольный <i>α</i> и водный <i>β</i> растворы	2	1	Можно менять только температуру

Точка	Что происходит	Ф	С	Что означает число степеней свободы
<i>h</i>	Начинают выпадать кристаллы фенола, происходит исчезновение последней капли фенольного раствора <i>a</i>	3	0	Система инвариантна
<i>k</i>	Кристаллизация эвтектики кристаллы фенола и воды, на кривой охлаждения горизонтальный участок <i>k-k'</i>	3	0	Система инвариантна

Особенности процесса охлаждения:

- В точке *C* фенольный раствор *a* становится насыщенным относительно обоих компонентов: кристаллов фенола и жидкой воды. Это приводит к выделению воды в жидком виде, т.к. $T_C > T_B$. (температура расслоения выше температуры кристаллизации воды).
- При температуре T_C соотношение фенола и воды равно:

$$\frac{C_6H_5OH}{H_2O} = \frac{DH}{DT_C}$$

- После расслоения фенольного раствора *a* на кристаллический фенол и водный раствор фенола *β*, в точке *D* исчезает последняя капля фенольного раствора *a* и, с понижением температуры фенол кристаллизуется из его водного раствора *β*, т.е. возобновляется процесс, протекающий по кривой T_{AC} и прерванный из-за ограниченной растворимости (область *CKD*).

Экспериментальная часть

Построение диаграмм плавкости систем фенол – нафталин и дифениламин - нафталин

Цель работы:

Методом термического анализа построить диаграмму плавкости системы фенол – нафталин или системы дифениламин – нафталин (по указанию преподавателя).

Задачи:

1. Построить кривые охлаждения смеси компонентов фенола (компонент А) и нафталина (компонент В) или смеси компонентов дифениламина (компонент А) и нафталина

(компонент В) различного состава.

2. Провести анализ кривых охлаждения и определить температуры фазовых переходов для различных смесей. По полученным данным построить диаграмму состояния системы фенол - нафталин или системы дифениламин - нафталин.
3. Провести полный анализ диаграммы: определить значение полей, линий и точек на диаграмме, определить тип равновесия между фазами.

Приборы и реактивы:

- электрическая плитка;
- водяная баня;
- 11 пробирок с пробками, содержащие как чистые компоненты (фенол и нафталин или дифениламин и нафталин), так и их смеси в различных соотношениях. В отверстия пробок вставлены термометры со шкалой на 100°C и проволочные мешалки;
- секундомер.

Обоснование работы:

Для построения диаграммы состояния двухкомпонентной системы фенола (C_6H_5OH) и нафталина ($C_{10}H_8$) или системы дифениламина ($C_{12}H_{11}N$) и нафталина ($C_{10}H_8$) методом термического анализа необходимо построить кривые охлаждения, как чистых компонентов, так и их смесей в различных соотношениях. Для построения этой диаграммы достаточно использовать несколько смесей содержащих различные концентрации компонентов во всем возможном диапазоне изменения концентраций. Все смеси, необходимые для выполнения работы, приготовлены заранее и находятся в пробирках.

Работу рекомендуется выполнять группой из 5 - 6 студентов. Каждому студенту выделяется по две пробирки с подготовленными смесями компонентов.

Порядок выполнения работы:

1. Пробирки, содержащие чистые компоненты и их смеси, нагревают на водяной бане до температуры $90 \pm 95^\circ C$.
2. Пробирки охлаждают при комнатной температуре с фиксированием

через каждые 60 секунд значения температуры в каждой пробирке. В процессе охлаждения до появления первых кристаллов проводят перемешивание расплава с помощью проволочной мешалки, помещенной в пробирку. Перемешивание прекращают после начала процесса кристаллизации, фиксируют температуру начала кристаллизации. Продолжают проводить процесс охлаждения. Измерения проводят до тех пор, пока температура смеси в пробирке в течение 5 минут не будет меняться в интервале температур ($25 \div 29^\circ\text{C}$) для системы фенол – нафталин или в интервале температур ($30 \div 33^\circ\text{C}$) для системы дифениламин – нафталин. Как правило, весь процесс охлаждения каждой из смесей занимает 35 - 45 минут.

3. Строят кривые охлаждения – графики зависимости температуры от времени охлаждения для каждой исследуемой смеси и для чистых компонентов *A* и *B*.
4. Обобщая результаты, полученные для всех смесей различного состава и для чистых компонентов, проводят анализ кривых охлаждения: по перегибам и температурным остановкам определяют температуры фазовых переходов для всех исследуемых смесей и для чистых компонентов.
5. На основании полученных данных строят фазовую диаграмму системы фенол – нафталин или системы дифениламин – нафталин. Проводят полный анализ полученной диаграммы.

Построение диаграммы фазового состояния системы фенол – вода

Цель работы:

Методом термического анализа построить диаграмму фазового состояния системы фенол - вода.

Задачи:

1. Изучить взаимную растворимость двух жидкостей по температурам просветления и помутнения для смесей фенол - вода различного состава.
2. Построить диаграмму фазового состояния системы фенол – вода.
3. Определить критическую температуру растворимости.

Приборы и реактивы:

- электрическая плитка;

- водяная баня;
- охлаждающая смесь (снег с солью);
- 16 пробирок с пробками, содержащие как чистые компоненты (фенол и вода), так и их смеси в различных соотношениях. В отверстия пробок вставлены термометры со шкалой от -10°C до 100°C , а также проволочные мешалки.

Обоснование работы:

Для построения диаграммы состояния двухкомпонентной системы с ограниченной взаимной растворимостью фенола ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$) и воды (H_2O) методом термического анализа необходимо построить кривые охлаждения как чистых компонентов, так и их смесей в различных соотношениях. Содержимое пробирок отличается по внешнему виду: в одних пробирках гомогенная система, в других – два несмешивающихся раствора. Для построения этой диаграммы достаточно использовать 16 смесей. Все смеси, необходимые для выполнения работы, приготовлены заранее и находятся в пробирках.

Порядок выполнения работы:

1. Пронумерованные пробирки, содержащие смеси фенола и воды различного состава, поочередно помещают в среду, температура которой для каждого указанного состава приблизительно указана ниже:

№ пробирки	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Содержание фенола, %	100	90	80	79	70	60	50	40	30	20	10	7	6	5	3	0
Температура среды, $^{\circ}\text{C}$	50	20	5	5	35	60	70	70	70	70	45	2	10	-3	-2	0

2. Пробирку с двумя жидкими фазами (два слоя - при отстаивании или мутный раствор - при взбалтывании) помещают в водяную баню и по термометру контролируют температуру в исследуемой смеси. При непрерывном перемешивании мешалкой содержимого пробирки отмечают температуру, при которой мутная взвесь внезапно становится прозрачной. Эта температура является температурой гомогенизации. Значение температуры гомогенизации регистрируют и заносят в таблицу. Пробирку вынимают из водяной бани, охлаждают при перемешивании и отмечают температуру, при которой вновь появляется помутнение.

Эта температура является температурой гетерогенизации. Значение температуры гетерогенизации также регистрируют в таблице. Опыт повторяют. Разница между показаниями термометра, то есть температур гомогенизации и гетерогенизации, не должна превышать 2°C.

3. Аналогичные операции проводят с другими пробирками, содержащими две несмешивающиеся жидкие фазы. Определенные таким образом температуры будут являться температурами, при которых оба компонента растворяются друг в друге в той пропорции, в которой они содержатся в исходной смеси, указанной на взятой для опыта пробирке.
4. Пробирки с гомогенным однофазным раствором охлаждают в охлаждающей смеси и отмечают температуру, при которой происходит гетерогенизация системы. Признаком гетерогенности следует считать выделение кристаллов фенола или воды (или помутнение раствора). Регистрируют температуру гетерогенизации в таблице. Проводят слабое нагревание (до комнатной температуры) и отмечают температуру гомогенизации, т.е. момент, когда кристаллы растворяются и раствор становится прозрачным. Показания термометра также заносят в таблицу. Разница между показаниями термометра, т.е. температур гомогенизации и гетерогенизации, не должна превышать 2°C.

Таблица

Номер пробирки	Содержание фенола, %	Температура, °C		Средняя температура, °C
		гомогенизации	гетерогенизации	
1				
2				
...				

5. По значениям, приведенным в таблице для каждой из исследуемых смесей, рассчитывают среднее значение температуры всех температурных точек, отвечающих равновесию соответствующих фаз в каждой пробирке. Экспериментальные данные обрабатывают графически. Для этого на ось абсцисс наносят состав (процентное содержание фенола и воды), на ось ординат – среднюю температуру. Полученные точки соединяют. В результате должна получиться диаграмма состояния, подобная, приведенной на рис.10.
6. Используя правило Алексева, на кривой расслоения находят

критическую температуру растворимости и состав смеси, отвечающей этой критической температуре.

7. Делают выводы по работе.

ПОСТРОЕНИЕ ДИАГРАММ ПЛАВКОСТИ БИНАРНЫХ СИСТЕМ

Методические указания к выполнению лабораторных работ по
дисциплине «Физическая химия»
для студентов ХТФ, ФТФ, МСФ и ИДО


Составители: Михеева Елена Валентиновна
Пикула Нина Павловна

Подписано к печати 26.03.08. Формат 60x84/16. Бумага «Классика».
Печать RISO. Усл.печ.л. 2,33. Уч.-изд.л. 2,11 .
Заказ . Тираж 100 экз.



Томский политехнический университет
Система менеджмента качества
Томского политехнического университета
сертифицирована
NATIONAL QUALITY ASSURANCE по стандарту ISO
9001:2000



ИЗДАТЕЛЬСТВО  ТПУ. 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.