

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 7

ДИАГРАММА ПЛАВКОСТИ ДВУХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЫ

Цель работы: изучение кристаллизации смесей, построение и анализ диаграммы плавкости.

Теоретические сведения

Для изучения равновесия в гетерогенных системах используют метод физико-химического анализа. Его суть состоит в наблюдении зависимости любого физического свойства системы от ее состава с последующим графическим изображением этой зависимости – диаграммы состояния. Среди разных физических свойств чаще используют температуру плавления смесей. Построенные по данным этих наблюдений диаграммы получили название диаграмм плавкости.

В основе построения, анализа и интерпретации диаграмм состояния лежат правило фаз Гиббса и два принципа Курнакова.

Согласно правилу фаз Гиббса

$$C = K - \Phi + n, \quad (7.1)$$

где C – число степеней свободы, т.е. количество независимых термодинамических параметров, которые можно изменять, не изменяя при этом количество или вид фаз в системе;

K – число независимых компонентов;

Φ – число фаз;

n – число независимых термодинамических параметров (обычно, P и T).

Двухкомпонентные системы в конденсированном состоянии (когда нетгазовой фазы или ее можно не принимать во внимание) обычно рассматривают при условии $P = const$. Тогда правило фаз для таких систем записывается в виде:

$$C = K - \Phi + 1 = 3 - \Phi. \quad (7.2)$$

Соответственно первому принципу Курнакова, известному как принцип соответствия, любой фазе или совокупности равновесных фаз реальной гетерогенной системы на диаграмме состояния отвечает свой геометрический образ (точка, линия, часть плоскости и т.п.).

Второй принцип Курнакова (принцип непрерывности) можно сформулировать так: при непрерывном изменении какого-либо из термодинамических параметров, которые определяют состояние равновесия в гетерогенной системе, свойства отдельных фаз тоже изменяются непрерывно; при этом свойства системы как целого изменяются непрерывно до тех пор, пока в системе сохраняется число и вид фаз; при изменении числа

или вида фаз в изменении свойства системы как целого наблюдается разрыв непрерывности (скачок, излом и т.п.).

Среди разных исследуемых физических свойств чаще всего применяют температуру плавления смесей.

Построенные по данным этих исследований диаграммы получили название диаграмм плавкости.

Рассмотрим условную диаграмму состояния, приведенную на рис.7.1.

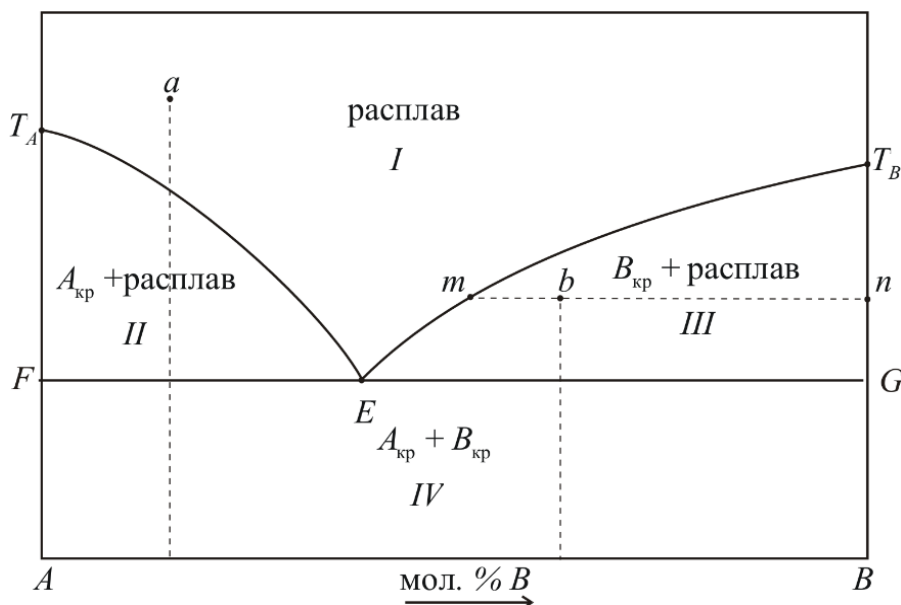


Рис. 7.1. Диаграмма плавкости двухкомпонентной системы с эвтектикой

На рис.7.1 приведен один из возможных типов диаграмм плавкости двухкомпонентных систем. Такая диаграмма наблюдается в том случае, когда два вещества *A* и *B* неограниченно растворимы друг в друге в расплаве, в твердом состоянии образуют механическую смесь, а химических соединений не образуют.

На диаграмме (рис.7.1) есть четыре поля. В поле I присутствует одна фаза – жидкость (расплав). Это гомогенная область. В поле II присутствуют две фазы – расплав и кристаллы вещества *A*. В поле III также две фазы – жидкость и кристаллы вещества *B*. В поле IV существуют две твердые фазы – кристаллы веществ *A* и *B*. Поля II, III, IV – гетерогенные. Кривые $T_A E$ и $E T_B$ носят название кривых ликвидуса и определяют температуру начала кристаллизации смесей разных составов при охлаждении. В точке *E* кривые ликвидуса пересекаются. В этой точке в состоянии равновесия находятся три фазы – кристаллы веществ *A* и *B* и расплав. Точка *E* носит название эвтектической точки, а состав системы, которая ей отвечает, эвтектикой. Эвтектическая точка определяет минимальную температуру, при которой в системе в процессе нагрева появляется жидкая фаза. Линия $F E G$ носит название линии солидуса. Ниже линии $F E G$ система полностью находится в твердом состоянии.

С помощью диаграмм плавкости можно определить состав фаз в гомогенной и гетерогенной областях, мольные проценты фаз в гетерогенной области и следить за фазовыми преобразованиями смесей разного состава в процессе их нагрева или охлаждения.

Для определения состава системы нужно провести перпендикуляр к оси состава. Например, в точке a (рис.7.1) система является однофазной (расплав) и имеет состав: $A - 80\%, B - 20\%$. Для определения состава фаз в гетерогенной области нужно через фигуративную точку, которая задается на диаграмме, провести горизонтальную прямую, которая носит название конноды. Точки пересечения этой прямой с границами области (m и n) определяют состав фаз. Например, в точке b , определяющей состав системы, расплав которой отвечает точка m , состоит из 60% компонента B и 40% компонента A . Вторая фаза – твердая и состоит из кристаллов вещества B . Мольный процент фаз в гетерогенной области определяют по правилу рычага. Согласно этому правилу фигуративная точка b разделяет прямую, которая проходит через нее, на отрезки, обратно пропорциональные массам фаз ($M_{ж}$ – жидкой фазы и $M_{т}$ – твердой фазы).

Для точки b это правило имеет вид (рис.7.1):

$$\frac{M_p}{M_{кр}} = \frac{bn}{mb} = \frac{3}{1}, \quad (7.3)$$

$$M_p + M_{кр} = 100\%. \quad (7.4)$$

Решение системы уравнений (7.3) и (7.4) дает соотношение масс фаз: 75% – для расплава и 25% – для твердой фазы.

Диаграммы состояния дают возможность выяснить, какие изменения будут наблюдаться в системе в разных процессах, например, при охлаждении.

Рассмотрим процесс охлаждения из расплава, который отвечает точке 1 на диаграмме состояния системы с химическим соединением (рис.7.2).

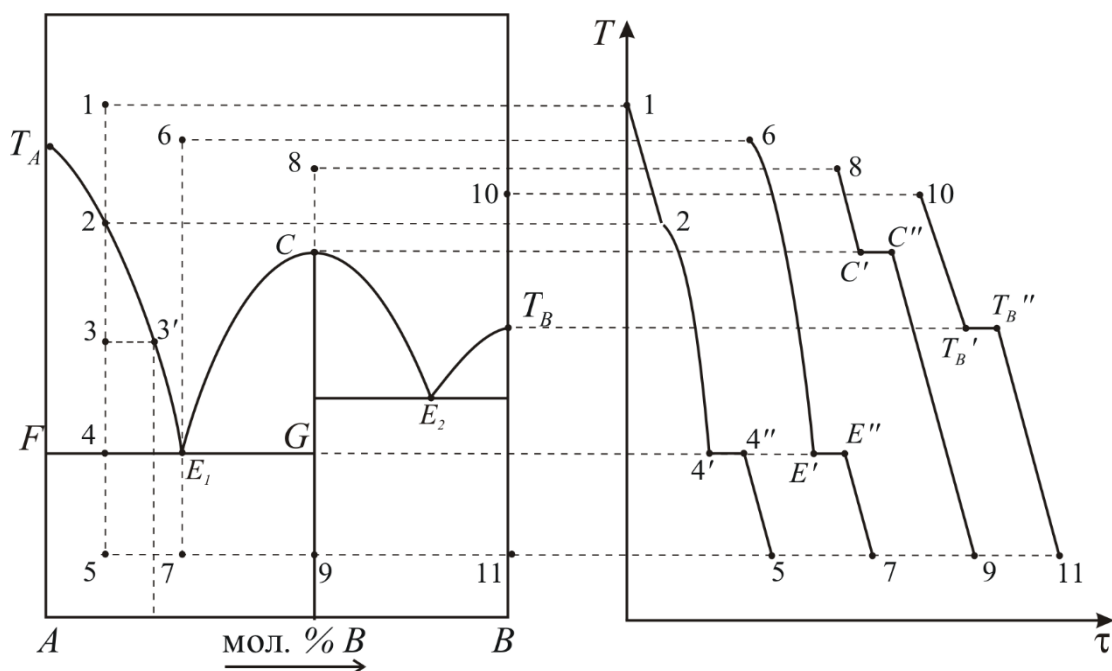


Рис. 7.2. Диаграмма плавкости двухкомпонентной системы с химическим соединением, которое плавится конгруэнтно (без разложения)

В точке 1 согласно правилу фаз Гиббса имеем двухвариантную систему $\Phi=1$ и $C=3-1=2$, т.е. можно произвольно изменять и температуру, и состав расплава (в определенных границах), не изменяя числа фаз.

Когда температура снизится до точки 2 (точнее до температуры немного ниже точки 2), начинают выпадать кристаллы вещества *A*. При этом $\Phi=2$ и $C=3-3=1$, т.е. система становится одновариантной. Это означает, что произвольно можно изменять лишь один параметр, например, температуру, а состав расплава при каждой температуре подстраивается под нее и определяется точками кривой $T_A E$. Так, для системы, обозначенной точкой 3, состав расплава определяется точкой 3'. Согласно второму принципу Курнакова, в точке 2 имеем разрыв непрерывности, а именно излом характера зависимости, который проявляется как резкое изменение наклона на кривой охлаждения (зависимость температуры от времени).

В точке 4 (после того, как появились первые кристаллы вещества *B*) в равновесии находятся три фазы ($C=3-3=0$), т.е. имеем безвариантную трехфазную двухкомпонентную систему. На кривой охлаждения эта ситуация проявляется как температурная остановка (отрезок 4' – 4''). Появление в точке 4' и исчезновение в точке 4'' фаз проявляется согласно второму принципу Курнакова в изломах на кривой охлаждения.

На основании аналогичных соображений построены и кривые охлаждения 6–7, 8–9, 10–11.

На практике в методе физико-химического анализа применяется обратная процедура. Диаграммы состояния строятся на основании кривых охлаждения, полученных экспериментально.

Кривые охлаждения на рис.7.2 и кривые охлаждения 1 и 2 на рис.7.3 имеют идеальный вид, который наблюдается при кристаллизации смесей,

состоящих из простых веществ, например, металлов. Сложные вещества и их смеси, в частности органические, как правило, кристаллизуются с переохлаждением, величина которого зависит от чистоты вещества и условий охлаждения (точки *c* на рис.7.3). Это приводит к более сложной форме кривых охлаждения (кривые 3 и 4, рис.7.3). Температуры кристаллизации в этих случаях определяются точками *a* и *b*.

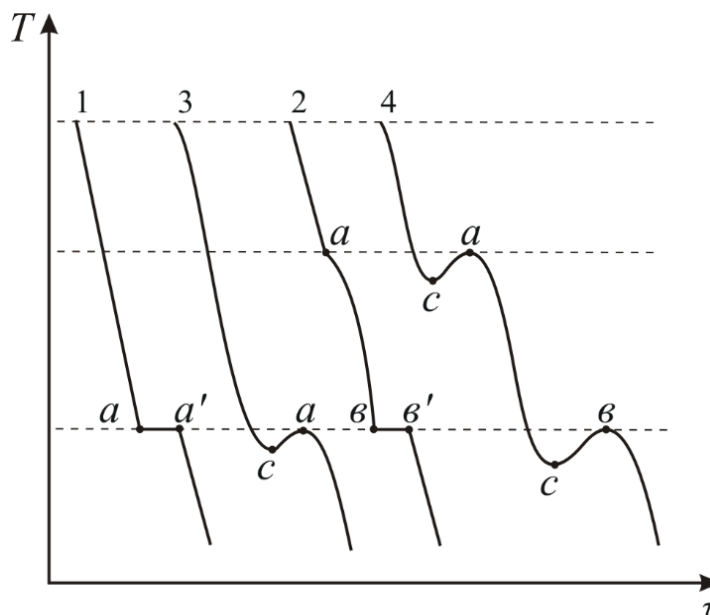


Рис. 7.3. Идеальные (1, 2) и реальные (2, 4) кривые охлаждения

При построении диаграммы плавкости с помощью кривых охлаждения эвтектическую точку *E* находят на пересечении кривых ликвидуса.

Практическое выполнение работы состоит из двух частей.

7.1. Изучение кристаллизации смесей органических веществ

В этой части работы экспериментально исследуют кристаллизацию смесей органических веществ и по экспериментальным данным строят кривые охлаждения, анализируют характер изменения температуры в процессе охлаждения и определяют, к какому типу они относятся (чистое вещество, эвтектическая смесь, неэвтектическая смесь).

Порядок выполнения работы

1. По указанию преподавателя получают один из вариантов набора пробирок со смесями, которые представляют собой такие системы: нафталин – пара-толуидин; нафталин – дифениламин).

2. В водяную баню наливают предварительно подогретую до 50°C воду, чтобы ее уровень был на 1–1,5 см ниже керамического кольца, и ставят ее на электроплиту.

Пробирки с номерами 1 – 6 нагревают до 65°C, пробирки с номерами 7–18 нагревают до 70°C.

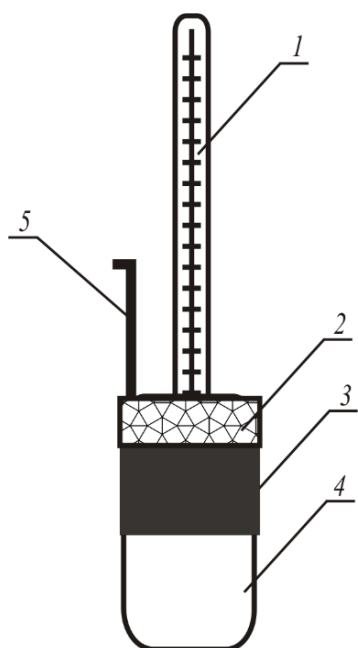


Рис. 7.4. Пробирка для получения кривых охлаждения

1 – термометр; 2 – корковая пробка; 3 – резиновое термоизолирующее кольцо; 4 – пробирка; 5 – мешалка

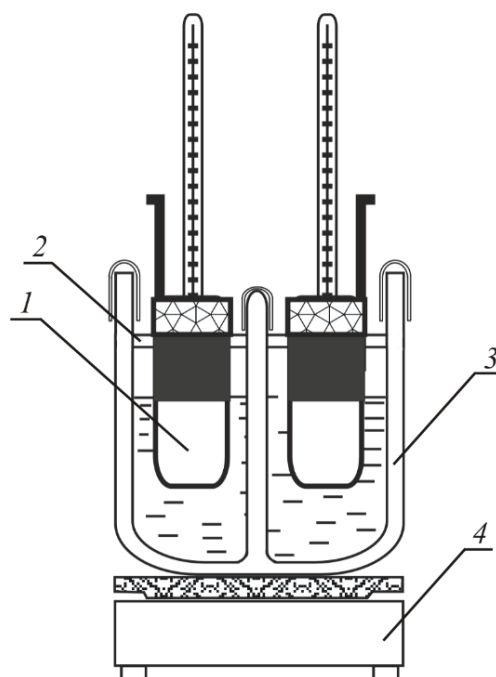


Рис. 7.5. Устройство для плавления смесей органических веществ

1 – пробирка со смесью (рис.7.4); 2 – керамическое кольцо; 3 – металлический сосуд водяной бани; 4 – электроплита

4. После достижения в смеси заданной температуры пробирку осторожно вынимают, предварительно выключив электроплиту, и ставят в подставку для охлаждения. Пробирки вынимают, держа за резиновые кольца и избегая прикосновений к металлическим частям водяной бани (рис. 7.4, 7.5).

3. Пробирки (рис.7.4) со смесями располагают в отверстиях керамического кольца (рис. 7.5), включают электроплиту и ведут нагрев пробирок до полного расплавления в них смесей.

5. Все время, помешивая смесь мешалкой, измеряют температуру смеси, записывая ее значение каждую минуту. При этом внимательно следят за состоянием смеси. Температуру появления первого кристалла обозначают звездочкой. *С этого момента перемешивание прекращают.* Наблюдение процесса кристаллизации и регистрацию температуры ведут, пока смесь полностью не закристаллизуется.

Таблица 7.1 – Состав смесей для получения кривых охлаждения

№ пробирок	Диапазон шкалы термометра	Состав смеси, массовый %		
		Нафталин	Пара-толуидин	Дифениламин
1– 3	35–65° С	–	100	–
4– 6	35–65° С	–	–	100
7– 9	25–70° С	30	70	–

10–12	25–70° С	40		60
13–15	30 – 100° С	30		70
16–18	30 – 100° С	20	80	–

Пробирки со смесями оставляют в подставках для охлаждения.

6. По данным эксперимента строят кривую охлаждения, т.е. зависимость $T = f(\tau)$.

7. Анализируют полученные кривые охлаждения, относят их к определенному типу и делают вывод, в какой пробирке что было (чистое вещество, эвтектическая смесь, неэвтектическая смесь).

7.2. Построение и анализ диаграммы плавкости

В этой части работы по экспериментальным данным, которые получены профессиональными исследователями, строится и анализируется диаграмма плавкости двухкомпонентной системы с эвтектикой.

Порядок выполнения работы

1. По указанию преподавателя получают вариант данных изучения кристаллизации смесей неорганических веществ (Приложение А к практикуму).

2. По данным температур начала кристаллизации смесей разного состава строят диаграмму плавкости двухкомпонентной системы.

3. Анализируя построенную диаграмму плавкости, исходя из заданных начальных условий, выполняют приведенные ниже задания:

1) обозначить точками: I – расплав, который содержит a мол. % вещества A при температуре T_1 ; II – расплав, который содержит a мол. % вещества A , находящегося в равновесии с кристаллами химического соединения; III – систему, которая состоит из твердого вещества A в равновесии с расплавом, содержащим b мол. % вещества A ; IV – равновесие фаз одинакового состава; V – равновесие трех фаз.

2) определить состав химических соединений;

3) определить качественный и количественный состав системы в точках эвтектики;

4) вычертить все типы кривых охлаждения, которые возможны в данной системе; указать на диаграмме, каким составам эти кривые отвечают;

5) в каком физическом состоянии находятся системы, которые содержат ϵ , ζ , δ % вещества A при температуре T_1 ? Что будет происходить с этими системами, если их охлаждать до температуры T_2 ?

6) определить состав фаз и число термодинамических степеней свободы системы при эвтектической температуре и составе A , мол. %: а) 95; б) 5;

7) при какой температуре начнет твердеть расплав, который содержит ϵ мол. % вещества A ? При какой температуре он затвердеет полностью? Какой состав первых выпавших кристаллов?

Контрольные вопросы

1. Определить понятия фаза, компонент, число степеней свободы.
2. Какой вид имеет диаграмма плавкости эвтектического типа? Указать фазовый состав во всех областях диаграммы.
3. Написать правило фаз Гиббса. Как с его помощью можно рассчитать число степеней свободы в гомогенной, гетерогенной областях и в эвтектической точке?
4. Как определить состав смеси в гомогенной области?
5. Как определить состав фаз в гетерогенной области?
6. Сформулировать правило рычага. Как с его помощью определить соотношение масс фаз в гетерогенной области?
7. Как с помощью диаграммы плавкости можно исследовать процессы кристаллизации смеси при изменении ее температуры?
8. В чем суть метода термического анализа?
9. Какой вид имеют кривые охлаждения для индивидуальных веществ, эвтектических сплавов, а также смесей разного состава?
11. В чем заключается явление переохлаждения? Как оно влияет на ход кривых охлаждения?
12. Какую экспериментальную установку используют в данной работе?