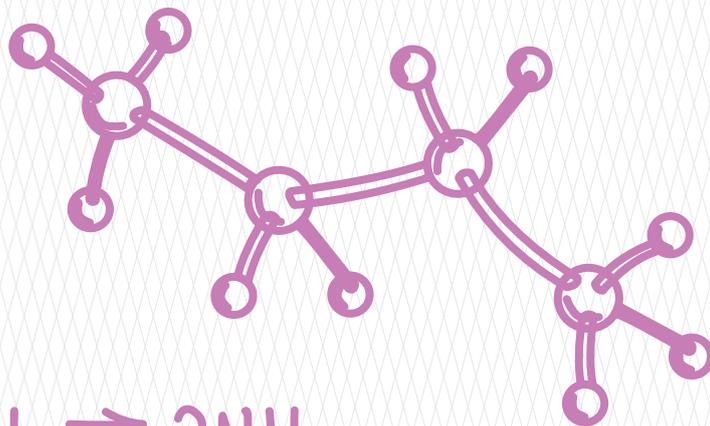
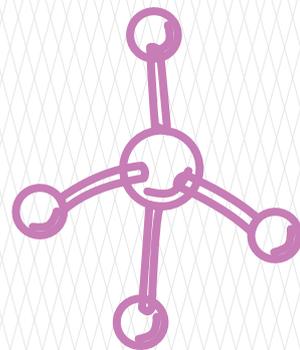
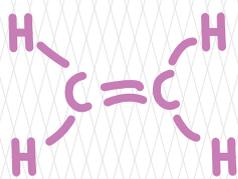




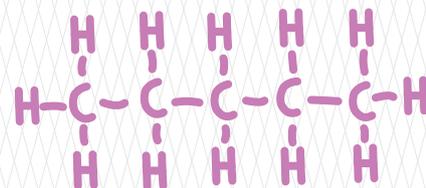
ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ

ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ

методические указания



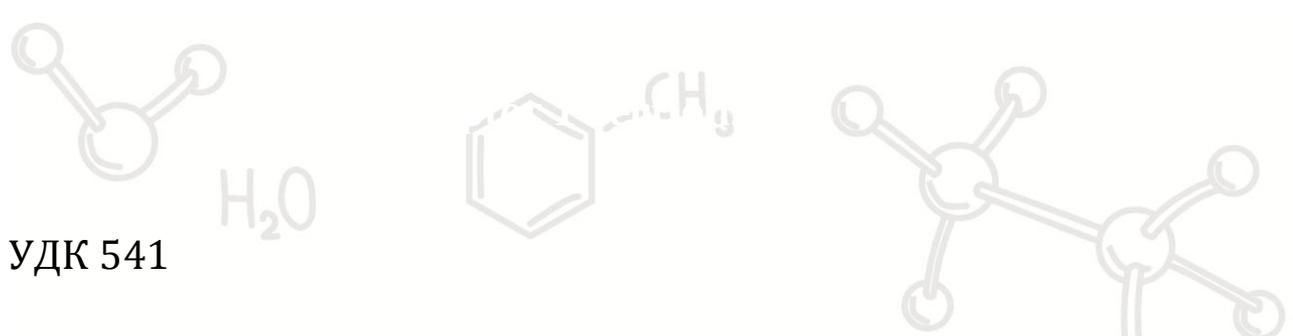
npounitech.ru





«Плоды моих трудов — прежде всего в научной известности, составляющей гордость — не одну мою личную, но и общую русскую. Лучшее время жизни и её главную силу взяло преподавательство. Из тысяч моих учеников много теперь повсюду видных деятелей, профессоров, администраторов, и, встречая их, всегда слышал, что доброе в них семя полагал, а не простую отбывал повинность. Третья служба моя Родине наименее видна, хотя заботила меня с юных лет по сих пор. Это служба по мере сил и возможности на пользу роста русской промышленности».

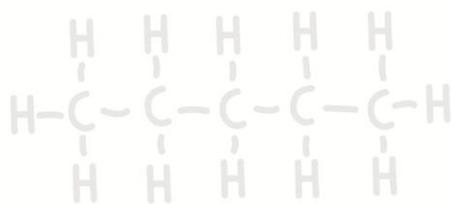
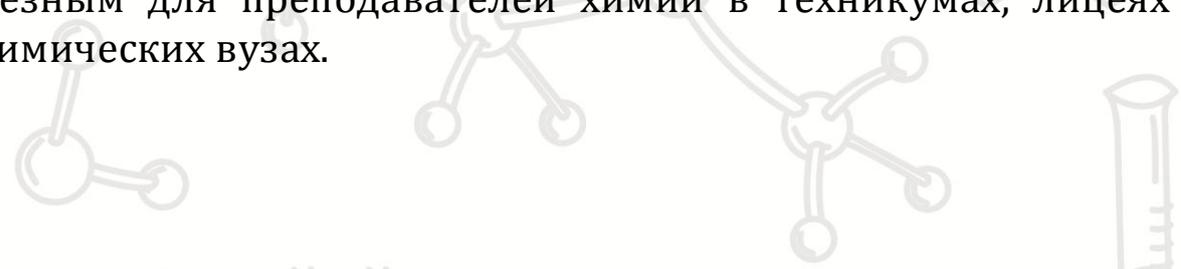
Д.И. Менделеев



УДК 541

Лабораторный практикум «ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ». Методические указания. А.Г. Кагиров. Томск: изд. 1-е, 2017. - 50с.

В методических указаниях представлены общие правила организации лабораторного практикума по физической и коллоидной химии. Кратко изложены основные понятия фазового равновесия. Пособие является руководством к лабораторным работам по фазовому равновесию и предназначено для студентов химических и химико-технологических специальностей. Пособие также может быть полезным для преподавателей химии в техникумах, лицеях и нехимических вузах.



© Кагиров А.Г., 2017

© ООО «НПО «УНИТЕХ», 2017

СОДЕРЖАНИЕ

ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ К ОФОРМЛЕНИЮ ОТЧЕТА ПО ЛАБОРАТОРНОЙ РАБОТЕ	3
Оформление отчета.....	3
Приближенные величины и действия с ними.....	4
Ошибки измерений.....	5
<i>Проверьте себя</i>	7
Элементарная математическая обработка результатов измерений.....	7
Графическое изображение экспериментальных данных.....	9
Содержание отчета.....	11
ОБЩИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ.....	12
Правило фаз	15
Однокомпонентные системы.....	19
Уравнение Клаузиуса — Клайперона	21
Уравнение Клаузиуса — Клайперона для процессов парообразования и возгонки	24
Диаграмма состояния воды	26
Двухкомпонентные системы.....	30
Элементы фазовых диаграмм.....	37
Термический анализ	44
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №1. ПОСТРОЕНИЕ ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЫ ДИФЕНИЛАМИН-НАФТАЛИН	47
Цель работы.....	47
Оборудование.....	47
Порядок проведения работы	47
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №2. ПОСТРОЕНИЕ ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЫ ФЕНОЛ-ВОДА.....	49
Цель работы.....	49
Оборудование.....	49
Порядок проведения работы	49

ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ К ОФОРМЛЕНИЮ ОТЧЕТА ПО ЛАБОРАТОРНОЙ РАБОТЕ

Оформление отчета

Лабораторная работа — небольшой научный отчет, обобщающий проведенную студентом работу, которую представляют для защиты преподавателю. К лабораторным работам предъявляется ряд требований, основным из которых является полное, исчерпывающее описание всей проделанной работы, позволяющее судить о полученных результатах, степени выполнения заданий и профессиональной подготовке студентов.

Титульный лист является первой страницей любой научной работы и для конкретного вида работы заполняется по определенным правилам. Для лабораторной работы титульный лист оформляется в соответствии с прил. 1.

Цель работы должна отражать тему лабораторной работы, а также конкретные задачи, поставленные студенту на период выполнения работы. По объему цель работы в зависимости от сложности и многозадачности работы составляет от нескольких строк до 0,5 страницы.

Краткие теоретические сведения. В этом разделе излагается краткое теоретическое описание изучаемого в работе явления или процесса, приводятся также необходимые расчетные формулы. Материал раздела не должен копировать содержание методического пособия или учебника по данной теме, а ограничивается изложением основных понятий и законов, расчетных формул, таблиц, требующихся для дальнейшей обработки полученных экспериментальных результатов. Объем литературного обзора не должен превышать 1/3 части всего отчета.

Описание экспериментальной установки и методики эксперимента. В данном разделе приводится схема

экспериментальной установки с описанием ее работы и подробно излагается методика проведения эксперимента, процесс получения данных и способ их обработки.

Экспериментальные результаты. В этом разделе приводятся непосредственно результаты, полученные в ходе проведения лабораторных работ: определенные значения величин, графики, таблицы, диаграммы. Обязательно необходимо оценить погрешности измерений.

Анализ результатов работы. Раздел отчета должен содержать подробный анализ полученных результатов, интерпретацию этих результатов на основе физических законов. Следует сравнить полученные результаты с известными литературными данными, обсудить их соответствие существующим теоретическим моделям. Если обнаружено несоответствие полученных результатов и теоретических расчетов или литературных данных, необходимо обсудить возможные причины этих несоответствий.

Выводы. В выводах кратко излагаются результаты работы: полученные экспериментально или теоретически значения физических величин, их зависимости от условий эксперимента или выбранной расчетной модели, указывается их соответствие или несоответствие законам и теоретическим моделям, возможные причины несоответствия.

Приближенные величины и действия с ними.

Запись результатов измерений и вычислений производят так, чтобы из них была видна точность, с которой выполнены эти действия. Любые данные, получаемые измерением, всегда приближены, поскольку их точность зависит от многих обстоятельств и в первую очередь — от погрешности средств измерения.

Например, если при измерении температуры последняя цифра оказалась нулем, то её нельзя отбрасывать. Например,

датчик температуры показывает «25.30°C». Это означает, что измерение проводилось с точностью до второго знака после запятой. Если студент в данном случае зафиксирует в тетради «25.3°C», то точность результата будет необоснованно снижена.

При выполнении арифметических действий над приближенными числами следует помнить, что конечный результат сложения или вычитания не должен иметь больше знаков после запятой, чем у наименее точного члена, то есть члена с наименьшим числом знаков. Например, для суммы « $1.222 + 1.88 + 2.4 + 3.9296 = 9.1616$ » правильной является запись «9.2», так как у третьего слагаемого только один знак после запятой. В промежуточных вычислениях после запятой должно быть на один знак больше.

Также при умножении и делении. Например, для произведения « $2.222 \times 0.11 \times 5.02 = 1.2269$ » правильной будет запись «1.2», так как у числа 0.11 всего две значащих цифры. В промежуточных вычислениях значащих цифр должно быть на одну больше.

При возведении в степень или извлечении корня в результате следует оставлять столько значащих цифр, сколько их содержится в исходном числе.

Вычисления и записи, выполненные с нарушением вышеописанных правил, являются неграмотными, так как не отвечают действительной точности результатов работы. Соблюдение этих правил, с другой стороны, облегчает расчеты, так как позволяет отбросить лишние цифры перед выполнением вычислительных операций.

Ошибки измерений

Систематические ошибки одинаковы по знаку и обусловлены постоянно действующими факторами, которые можно учесть или исключить. Например, смещён нуль шкалы

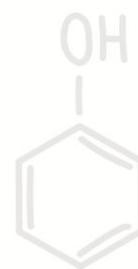
вольтметра, и все результаты измерений отличаются от действительных на 0.07 В.

Случайные ошибки — это непредсказуемые по величине и знаку отклонения измерений от среднего результата. Их особенность в том, что они равновероятны по знаку и подчиняются закону нормального распределения, согласно которому вероятность крупных ошибок меньше, чем мелких.

Промахи — это грубые ошибки, вызванные нарушением условий эксперимента или небрежностью в работе. Например, в ходе эксперимента самопроизвольно менялось сетевое напряжение, в то время как требовалось его постоянство. Или по невнимательности был сделан отсчет «1.1», в то время как прибор показывал «1.01». Результаты с грубыми ошибками в процессе обработки при наличии обоснований отбрасывают.

Правильность результата, то есть наличие систематической ошибки, всегда не трудно проверить, пользуясь стандартными или эталонными образцами. Этот приём широко используется в практике. Он позволяет находить поправки, с помощью которых можно получить правильные результаты на точно, но неправильно работающих средствах измерения.

Случайные ошибки, в отличие от систематических, исключить нельзя. Но, увеличивая количество измерений, можно уменьшить среднюю величину случайной ошибки и, в итоге, повысить точность результата измерений. Действительно, при одном-двух измерениях не исключается возможность того, что они будут выполнены с большой ошибкой. При многократных же измерениях, согласно закону нормального распределения случайных величин, вероятность многократного появления крупных ошибок мала.



Проверьте себя

Дано приближенное число 1.0754327 и его предельная абсолютная погрешность 0.0005. Округлите это число, оставив верные цифры. Учтите погрешность округления.

Портняжной сантиметровой лентой измеряют длину окружности меридиана, пушечного ядра Царь-пушки и теннисного мяча. Измерение какой величины даст большую относительную погрешность?

При измерении радиуса круга с точностью до 0.5 см получилось число 12 см. Найдите абсолютную и относительную погрешности площади круга.

Выполните арифметические действия над приближенными числами, все цифры которых верны:

$$130,6 + 0,255 + 1,15224 + 41,84 + 11,8216 = \dots$$

$$35.2 \times 1.748 = \dots$$

$$7.6 / 2.314 = \dots$$

Оцените абсолютную погрешность функции $y = \ln(x)$.

Оцените абсолютную погрешность функции $y = x \times t$ (t — любое действительное число).

Элементарная математическая обработка результатов измерений

Чтобы получить результат, как можно более приближающийся к действительному значению определяемой величины, измерения выполняют многократно и из них находят среднее арифметическое от всех значений (исключая промахи), которое и принимают за фактическое значение измеряемой величины.

$$\bar{a} = \frac{a_1 + a_2 + \dots + a_n}{n}$$

Поскольку эта величина приближительная, следует охарактеризовать её точность. В качестве характеристики точности в простейших случаях пользуются величиной средней ошибки.

$$\Delta \bar{a} = \frac{|\Delta a_1| + |\Delta a_2| + \dots + |\Delta a_n|}{n}$$

Окончательный результат записывают в виде

$$a = \bar{a} \pm \Delta \bar{a}$$

Когда определяемая величина является функцией не одной, а нескольких измеряемых величин, то и ошибка определения этой величины зависит от ошибок измерения составляющих величин. Так как ошибки несоизмеримо меньше самих измеряемых величин, можно заменить их разности дифференциалами. Тогда:

$$\Delta Y = \left| \frac{\partial Y}{\partial a} \right| da + \left| \frac{\partial Y}{\partial b} \right| db + \dots + \left| \frac{\partial Y}{\partial k} \right| dk$$

Вычислим относительную ошибку результата для простейших функций:

$$Y = A + B \quad \frac{\Delta Y}{Y} = \frac{\left| \frac{\partial(A+B)}{\partial A} \right| \Delta A + \left| \frac{\partial(A+B)}{\partial B} \right| \Delta B}{A + B} = \frac{\Delta A + \Delta B}{A + B}$$

$$Y = A - B \quad \frac{\Delta Y}{Y} = \frac{\left| \frac{\partial(A-B)}{\partial A} \right| \Delta A + \left| \frac{\partial(A-B)}{\partial B} \right| \Delta B}{A - B} = \frac{\Delta A + \Delta B}{A - B}$$

$$Y = A \cdot B \quad \frac{\Delta Y}{Y} = \frac{\left| \frac{\partial(AB)}{\partial A} \right| \Delta A + \left| \frac{\partial(AB)}{\partial B} \right| \Delta B}{AB} = \frac{\Delta A}{A} + \frac{\Delta B}{B}$$

$$Y = \ln A \quad \frac{\Delta Y}{Y} = \frac{\left| \frac{\partial(\ln A)}{\partial A} \right| \Delta A}{\ln A} = \frac{\Delta A}{A \ln A}$$

Например, при определении молекулярной массы вещества криоскопическим методом пользуются уравнением:

$$M = \frac{K m_1}{m_2 (T_1 - T_2)},$$

где m_1 и m_2 — навески растворенного вещества и растворителя; T_1 и T_2 — температура замерзания растворителя и раствора; K — криоскопическая постоянная.

Пусть $m_1 = 1.0000 \pm 0.0002$ г, $m_2 = 50.00 \pm 0.05$ г,
 $T_1 = 1.207 \pm 0.003^\circ\text{C}$, $T_2 = 1.000 \pm 0.003^\circ\text{C}$, $K = 1.86$. Тогда относительная погрешность определения молекулярной массы:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta M}{M} &= \frac{\Delta m_1}{m_1} + \frac{\Delta m_2}{m_2} + \frac{\Delta T_1 + \Delta T_2}{T_1 - T_2} = \frac{0.0002}{1.0000} + \frac{0.05}{50.00} + \frac{0.003 + 0.003}{0.207} = \\ &= 0.0002 + 0.001 + 0.029 = 0.0302. \end{aligned}$$

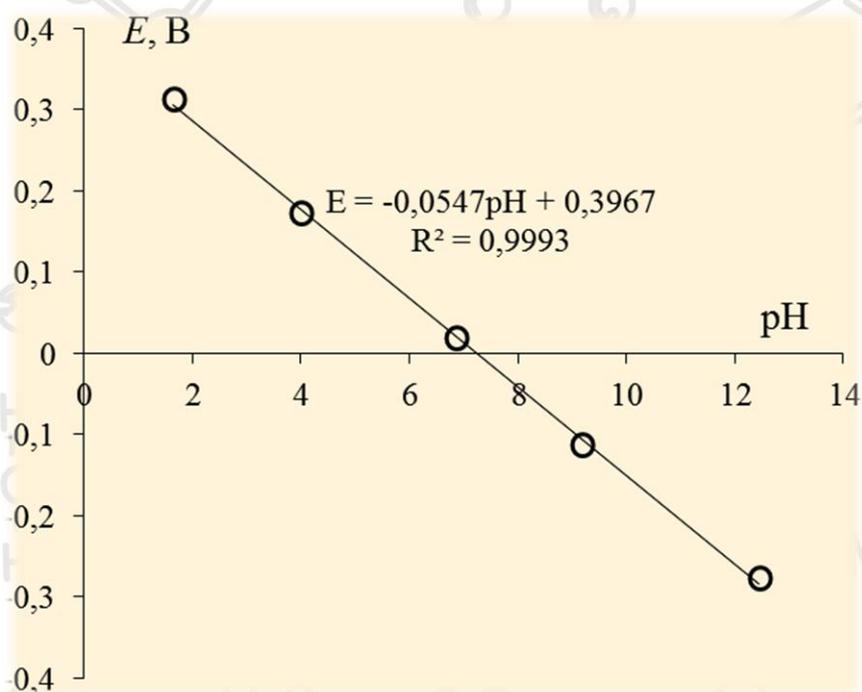
Из расчета следует, что относительная погрешность определения молекулярной массы криоскопическим методом не зависит от молекулярной массы, и наибольшую погрешность вносит ошибка определения разности температур замерзания. Поэтому для повышения точности определения молекулярной массы, в первую очередь, необходимо повышать точность измерения ΔT .

Графическое изображение экспериментальных данных

Наиболее выразительная, информативная и удобная форма представления экспериментальных данных — графическая. Построение графика начинают с выбора его размеров и масштаба координатных осей. Очевидно, что в целях сокращения неиспользуемой площади графика не следует начинать ось с нуля, когда откладываемая величина известна не с нуля. Масштаб выбирают удобным для работы. Например, 1 см по оси соответствует 0.2, 0.5, 1, 2.5 или 10 единицам, но не 0.17, 0.54, 1.3 или 2.48.

Оси должны быть обозначены с указанием размерности. Если измеряемые величины выражаются многозначными цифрами, то их записывают через множитель 10^n , который ставят рядом с условным обозначением оси. Во избежание путаницы в экспериментальных точках при нанесении на один график нескольких зависимостей каждую точку обводят кружком, треугольником или другой фигуркой.

По поставленным точкам строят линию — функциональную зависимость. Так как случайные ошибки неизбежны, точки могут располагаться на графике с некоторым разбросом. Поэтому линию проводят так, чтобы она проходила возможно ближе ко всем точкам, а точки располагались симметрично и равномерно около линии. Обычно прямые строят с помощью линейки, а кривые — с помощью лекал.

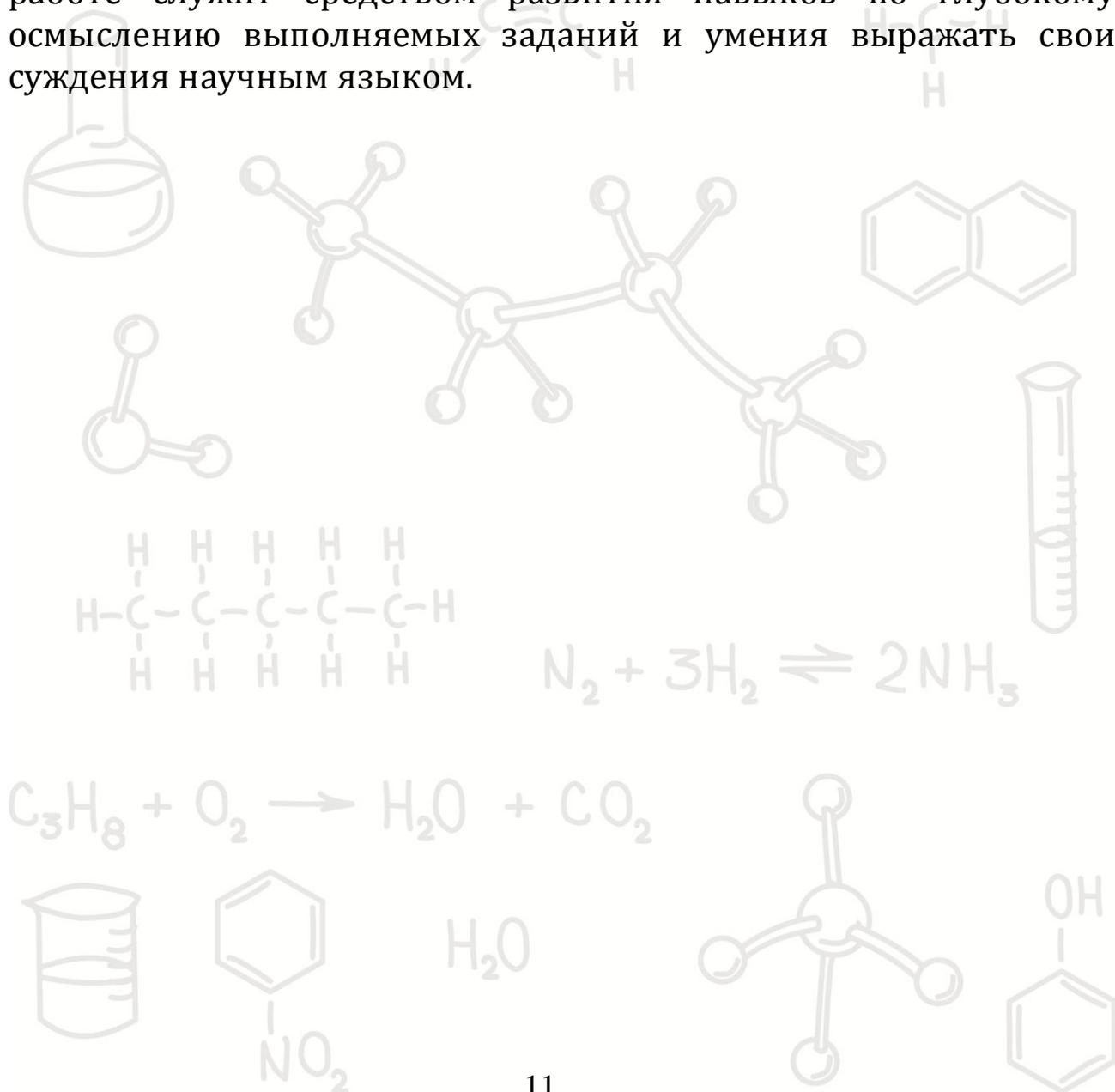


Зависимость потенциала стеклянного электрода от pH буферных растворов(пример правильного оформления графика).

На поле и осях графика не должно быть лишних надписей. Подпись к рисунку должна содержать номер рисунка, название зависимости и расшифровку условных обозначений графика.

Содержание отчета

Отчет является документом, по которому судят о характере работы, о качестве ее выполнения и об уровне квалификации исполнителя. Уровень квалификации проявляется в том, как исполнитель формулирует поставленные перед собой задачи, как понимает и использует теоретический материал, насколько правильно и логично излагает экспериментальную часть работы, как анализирует и оценивает полученные результаты, какие делает выводы. Отсюда следует, что отчет по лабораторной работе служит средством развития навыков по глубокому осмыслению выполняемых заданий и умения выразить свои суждения научным языком.



ОБЩИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

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 различных 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 физическими и химическими свойствами.

Следует отметить, что химические и физические свойства будут одинаковыми во всех точках фазы только в случае отсутствия внешних полей или при их одинаковой напряженности во всех точках. В случае же наличия внешних полей свойства фазы будут непрерывно меняться от точки к точке. 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.

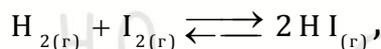
В случае химического взаимодействия между составляющими веществами число компонентов может быть меньше чем число составляющих веществ. При одном и том же числе составляющих веществ число компонент может быть разным. Выбор компонентов в такой системе произволен, так как компонентом может быть любое из составляющих веществ. Корректно говорить лишь о числе компонент, составляющих систему.

Число компонентов равняется наименьшему числу составляющих веществ системы, достаточных для определения состава любой фазы системы.

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 уравнение 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.

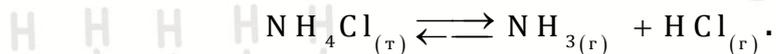
Например, если взять систему, состоящую из газообразных водорода, иода и иодистого водорода, при условиях, когда между веществами достаточно быстро устанавливается равновесие



то концентрации реагирующих веществ подчиняются закону действующих масс (ЗДМ). 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 ($3 - 2 = 1$).

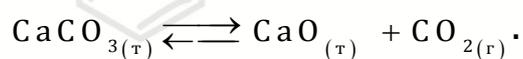
Рассмотрим другой пример, когда система состоит из двух фаз. Возьмем систему, состоящую из кристаллического хлористого аммония и газообразных аммиака и хлористого водорода. Рассмотрим условия, когда в системе устанавливается равновесие



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 (CaCO_3), оксида кальция (CaO) и

углекислого газа (CO_2), когда между веществами устанавливается равновесие



В данном случае равновесная концентрация углекислого газа будет равна константе равновесия



и, до тех пор пока в системе будут находиться все три составляющие вещества, c_{CO_2} будет зависеть только от температуры системы. Число компонент 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, и не можем охарактеризовать концентрации всех фаз системы, имея данные только о концентрации CO_2 .

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 Φ 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.

Например, если система состоит из трех компонентов (номер компонента указан нижним индексом), которые могут находиться в двух фазах (номер фазы указан штрихом), то мы можем записать три уравнения, характеризующие равновесие между фазами:

$$\mu'_1(p, T, x'_1) = \mu''_1(p, T, x''_1);$$

$$\mu'_2(p, T, x'_2) = \mu''_2(p, T, x''_2);$$

$$\mu'_3(p, T, x'_3) = \mu''_3(p, T, x''_3).$$

Так как функции, выражающие значение химического потенциала какого-либо компонента в различных фазах будут различны, число независимых уравнений, описывающих равенство химических потенциалов этого компонента во всех фазах, в общем случае, 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 концентрации всех K компонентов, образующих каждую фазу, необходимо знать концентрации лишь $(K - 1)$ компонентов, так как концентрацию последнего компонента можно вычислить исходя из концентраций остальных компонентов (для нашего примера, $x''_3 = 1 - x''_1 - x''_2$ и $x'_3 = 1 - x'_1 - x'_2$). Таким образом, число независимых концентраций в каждой фазе будет равно $(K - 1)$, а в Φ фазах — $\Phi(K - 1)$. Общее же число всех независимых переменных, учитывая температуру и давление, будет равно $\Phi(K - 1) + 2$ (для нашего примера — $2(3 - 1) + 2 = 6$).

В случае, когда число переменных равно числу уравнений, система уравнений имеет строго определенное решение и 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 число степеней свободы системы, и разность

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

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. (Для рассмотренного примера число степеней свободы будет равно трем.)

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.

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

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:

$$C = K - \Phi + n .$$

Таким образом, можно сказать, что число степеней свободы равновесной термодинамической системы равно числу независимых 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.

Однокомпонентные системы

В однокомпонентной системе фазы представляют собой одно и то же вещество, находящееся в различных агрегатных состояниях. Если вещество может давать различные кристаллические модификации (так называемые аллотропные модификации), то каждая из модификаций представляет собой особую фазу. Например, вода образует шесть различных модификаций льда, сера имеет ромбическую и моноклинную аллотропные модификации, фосфор, олово, железо и многие другие элементы и вещества могут образовывать различные кристаллические модификации. С помощью правила фаз можно определить максимальное число фаз, возможное в однокомпонентной равновесной системе.

В случае, когда система построена только из одного компонента правило фаз можно записать в следующем виде

$$C = 1 - \Phi + n.$$

Если на систему из внешних факторов оказывают воздействие только давление и температура ($n = 2$), то правило фаз запишется как

$$C = 3 - \Phi.$$

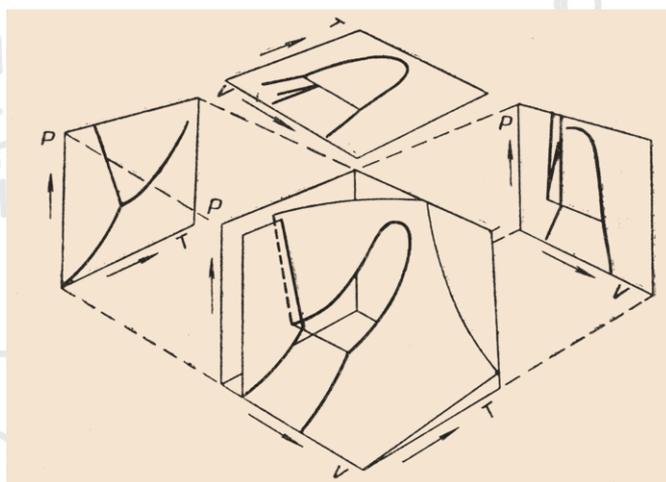


Рис. 2. Объемная диаграмма состояния воды (схема)

Таким образом, несмотря на большое число фаз, которые могут образовываться в однокомпонентной системе, одновременно в равновесии могут находиться только три фазы.

Равновесие в однокомпонентной системе можно описать с помощью пространственной диаграммы построенной в прямоугольных осях координат. По одной из осей откладывают значения температуры, по другой — значения давления, по третьей обычно откладывается значения молярного объема системы.

Состояние системы, в случае, когда она состоит из одной фазы, описывается одной точкой. Совокупность точек характеризующих состояние фазы образует некоторую поверхность, называемую полем существования данной фазы. На рис. 2 приведена схематическая диаграмма состояния воды (в области относительно невысоких давлений).

Согласно правилу фаз всю область возможных значения параметров системы, когда она состоит только из одной фазы (т.е. система дивариантна), описывает одно поле состояния. Сочетание подобных полей и образует объемную диаграмму состояния. Когда в равновесии находятся две фазы составляющие систему, система моновариантна и ее состояние описывается двумя линиями — границами соответствующих полей состояния этих фаз. Если же в равновесии находятся три фазы, то система будет инвариантной и соответствующие этому состоянию фазы будут описаны тремя точками, являющимися в свою очередь границами соответствующих линий.

Следует отметить, что объемная диаграмма состояния слишком громоздка и недостаточно удобна в работе, поэтому на практике вместо полной диаграммы пользуются ее проекциями на одну из трех плоскостей. В тех или иных случаях используются различные проекции. Однако чаще всего используется проекция, построенная в координатах p - T . Эта проекция позволяет ответить на вопрос, в каком состоянии

должно находиться вещество при заданных условиях, что во многих случаях оказывается достаточно.

Уравнение Клаузиуса — Клайперона

Рассмотрим систему, в которой при постоянном давлении и температуре в равновесии находятся две фазы — фаза 1 и фаза 2. Если в результате протекания обратимого процесса некоторое количество вещества полностью перейдет из первой фазы во вторую, то изменение внутренней энергии системы в результате такого перехода можно определить при интегрировании фундаментального уравнения Гиббса

$$\int_1^2 dU = \int_1^2 T dS - \int_1^2 p dV$$

Интегрирование происходит по соответствующему параметру, который изменяется от состояния 1 до состояния 2. Так как рассматриваемый процесс проходит при постоянных температуре и давлении, то

$$\Delta U = T \Delta S - p \Delta V$$

или

$$U_2 - U_1 = T(S_2 - S_1) - p(V_2 - V_1).$$

Отсюда

$$U_2 - TS_2 + pV_2 = U_1 - TS_1 + pV_1.$$

Таким образом, по определению энергии Гиббса получим

$$G_2 = G_1.$$

Напомним, что значения всех интенсивных параметров G , U , V и S в приведенных соотношениях относятся к некоторому определенному количеству вещества, которое претерпевает фазовый переход. Таким образом, значение энергии Гиббса для некоторого количества первой фазы совпадает со значением

энергии Гиббса такого же количества второй фазы в условиях их равновесного существования.

Рассмотрим бесконечно малое изменение температуры для обратимого проведения нашего фазового перехода. Согласно правилу фаз вариантность системы равна единице ($C = 1 - 2 + 2$). Следовательно, при таком изменении температуры при сохранении равновесия в системе произойдет также и бесконечно малое изменение давления. Мы получим систему в состоянии бесконечно близком к исходному. Тогда мы можем записать условие равенства энергий Гиббса двух равновесных фаз как

$$G_2 + dG_2 = G_1 + dG_1.$$

Другими словами, для сохранения условия равенства энергий Гиббса двух равновесных фаз необходимо чтобы их приращения были равны.

Используя выражение для полного дифференциала энергии Гиббса, получим

$$-S_2dT + V_2dp = -S_1dT + V_1dp$$

или

$$(V_2 - V_1)dp = (S_2 - S_1)dT.$$

Преобразуем это выражение

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{trs}}S}{\Delta_{\text{trs}}V}$$

где Δ_{trs} — обозначает изменение соответствующего параметра в результате фазового перехода определенного количества вещества. Полученное выражение называется выражением Клаузиуса — Клайперона.

Так как фазовый переход проходит обратимо при постоянных температуре и давлении, то

$$\Delta_{\text{trs}}S = \Delta_{\text{trs}}H/T$$

$$\frac{d p}{d T} = \frac{\Delta_{\text{trs}} H}{T \Delta_{\text{trs}} V}$$

Полученное уравнение применимо ко всем фазовым переходам первого рода. При этом правая часть уравнения относится к изменению энтальпии и объема в результате обратимого перехода некоторого количества вещества из одной фазы в другую (например, если имеем молярное изменение энтальпии, то изменение объема тоже будет относиться к одному моль вещества) при некотором определенном значении температуры и давления. Левая часть уравнения характеризует производную давления по температуре в этой же точке (т.е. при тех же значениях температуры и давления). Следует подчеркнуть, что одного уравнения недостаточно для описания кривой, характеризующей равновесие между двумя фазами. Для однозначного построения такой кривой кроме уравнения необходимо также знать хотя бы одну точку, характеризующую равновесие между двумя фазами.

Применение уравнения Клаузиуса — Клайперона для описания процессов плавления

Для процесса плавления уравнение Клаузиуса — Клайперона запишем так:

$$\frac{d T}{d P} = \frac{T \Delta_{\text{fus}} V}{\Delta_{\text{fus}} H},$$

где dT/dP — изменение температуры плавления при изменении давления на единицу; T — температура плавления, К; $\Delta_{\text{fus}}H$ — молярная или удельная теплота плавления; $\Delta_{\text{fus}}V = V_{\text{ж}} - V_{\text{т}}$ — изменение объема в процессе плавления.

Как видно из полученного уравнения, знак производной dT/dP зависит от знака изменения объема в процессе плавления. Если $V_{\text{ж}} > V_{\text{т}}$ и $\Delta_{\text{fus}}V > 0$, то с увеличением давления температура

плавления повышается. Если $V_{\text{ж}} < V_{\text{т}}$ и $\Delta_{\text{fus}}V < 0$, то с увеличением давления температура плавления понижается. Таким свойством ($\Delta_{\text{fus}}V < 0$) обладает небольшое число веществ: вода, висмут и некоторые другие.

Учитывая слабую зависимость температуры перехода между конденсированными фазами от давления, можно получить интегральную форму уравнения Клаузиуса — Клайперона для процесса плавления:

$$\frac{\Delta T}{\Delta P} = \frac{T \Delta_{\text{fus}} V}{\Delta_{\text{fus}} H}$$

Уравнение Клаузиуса — Клайперона для процессов парообразования и возгонки

Рассмотрим применение уравнения Клаузиуса — Клайперона для процессов парообразования и возгонки. Для этого случая можно сделать ряд допущений, которые позволяют получить уравнение в интегральной форме нашедшей широкое применение в практике.

Рассмотрим обратимый фазовый переход одного моль вещества. В процессах парообразования и возгонки исходное состояние соответствует конденсированному, а конечное — газообразному. Прежде всего, следует отметить, что молярный объем газовой фазы намного больше молярного объема конденсированной фазы (твердой в случае возгонки и жидкой в случае парообразования). Поэтому можно принять

$$\Delta_{\text{trs}} V \approx V_{\text{п}}$$

где $V_{\text{п}}$ — молярный объем пара.

Далее рассмотрим процесс испарения (для процесса возгонки вывод будет аналогичным с той лишь разницей, что индекс var заменится на sub), если переход осуществляется в условиях далеких от критической точки (область относительно низкого давления), то пар будет вести себя как идеальный газ и

его состояние можно с большой степенью достоверности описать уравнением Менделеева — Клайперона

$$pV_n = RT$$

Тогда с учетом допущений уравнение Клаузиуса — Клайперона запишется как

$$\frac{dp}{dT} = \frac{p\Delta_{\text{vap}}H}{RT^2}$$

или

$$\frac{dp}{p} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{RT^2} dT$$

Полученное выражение легко проинтегрировать. Для того чтобы проинтегрировать уравнение **Ошибка! Источник ссылки не найден.** разделим переменные:

$$d \ln p = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{RT^2} dT.$$

В узком интервале температур тепловой эффект фазового перехода мало зависит от температуры, поэтому можно принять $\Delta_{\text{trs}}H = \text{const}$. Неопределенный интеграл от уравнения **Ошибка! Источник ссылки не найден.** дает выражение:

$$\ln p = C - \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{R} \cdot \frac{1}{T},$$

где C — константа интегрирования.

Из уравнения **Ошибка! Источник ссылки не найден.** видно, что зависимость $\ln p$ от $1/T$ имеет линейный характер. По тангенсу угла наклона прямой на графике в координатах $\ln p - 1/T$ можно вычислить теплоту испарения вещества (или возгонки). Интегрируя уравнение **Ошибка! Источник ссылки не найден.** в пределах от p_1 до p_2 и соответственно от T_1 до T_2 , получаем:

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H}{R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1}.$$

При точных расчетах давления насыщенного пара вещества необходимо учитывать влияние температуры на $\Delta_{\text{vap}} H$. Для выражения зависимости теплоты фазового перехода от температуры уравнение Кирхгофа, строго говоря, неприменимо, так как фазовый переход нельзя осуществить при разных температурах, не изменяя давления. Теплота фазового перехода является функцией температуры и давления. Однако, для процессов испарения и возгонки при температурах, далеких от критической, уравнение Кирхгофа справедливо и для фазового перехода.

Подставляя в полученное выше уравнение зависимости теплового эффекта химической реакции от температуры

$$\Delta H = B + \Delta a T + \frac{1}{2} \Delta b T^2 + \frac{1}{3} \Delta c T^3 + \frac{1}{4} \Delta d T^4 - \frac{\Delta c'}{T}$$

и интегрируя это уравнение, получаем формулу для вычисления давления насыщенного пара над жидкостью в широком интервале температур:

$$\ln p = \frac{1}{R} \left[\Delta a \ln T + \frac{1}{2} \Delta b T + \frac{1}{6} \Delta c T^2 + \frac{1}{12} \Delta d T^3 + \frac{1}{2} \Delta c' \frac{1}{T^2} - \frac{B}{T} \right] + I, \quad (1)$$

где I — постоянная интегрирования, которая называется химической постоянной; B — постоянная интегрирования.

Диаграмма состояния воды

К настоящему времени состояние воды изучено в широком интервале температур и давлений. При высоких давлениях установлено семь кристаллических модификаций льда. Наличие различных модификаций вещества — явление полиморфизма — приводит к усложнению как пространственной, так и плоской диаграмм состояния. На рис. 3 приведена плоская диаграмма

состояния воды при невысоких давлениях ($p < 2,5 \cdot 10^7$ Па). Там же указаны области существования фаз.

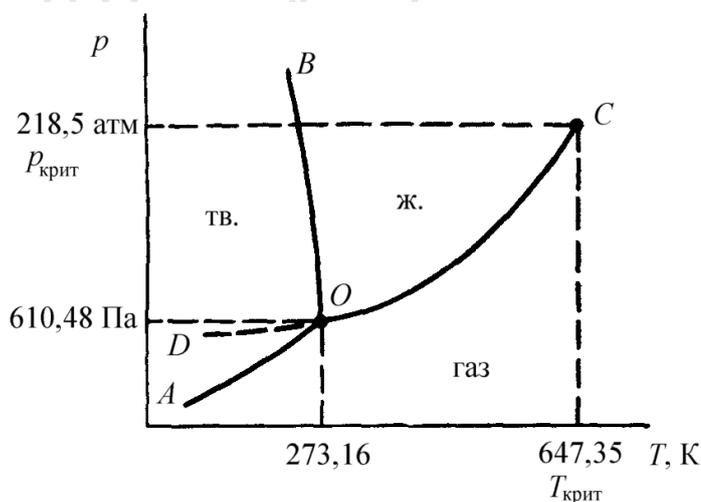


Рис. 3. Диаграмма состояния воды при средних давлениях

Число степеней свободы системы в области существования одиночных фаз (тв., ж., газ) равно 2:

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

Это говорит о том, что небольшие изменения параметров системы (p и T) не будут изменять число и вид фаз системы.

Как видно из рис. 3, переход льда (низкотемпературная фаза) в воду (высокотемпературная фаза) характеризуется тангенсом угла наклона $\frac{dT}{dp} < 0$ (линия OB). Согласно уравнению

Клаузиуса — Клапейрона, знак производной обусловлен тем, что при плавлении льда $\Delta V = V_{ж} - V_{т} < 0$, то есть $V_{ж} < V_{т}$. В связи с этим при увеличении внешнего давления температура плавления льда понижается. Однако понижение температуры плавления льда с ростом внешнего давления наблюдается только до $p = 2,07 \cdot 10^8$ Па (2045 атм) и $T = 251$ К и характерно лишь для кристаллической модификации льда, названной лед I. При более высоких давлениях в устойчивом равновесии с жидкой водой будут находиться другие модификации льда: лед III, V, VI и

VII, плавление которых сопровождается увеличением объема ($V_T < V_J$). Поэтому температура плавления модификаций льда III, V, VI и VII повышается с увеличением внешнего давления.

На линиях AO, BO, CO, характеризующих условие равновесия двух фаз, число степеней свободы системы равно 1:

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

Этот факт указывает на то, что при произвольном изменении одного из параметров системы (T или p) второй параметр будет изменяться по закону, изображенному на рисунке (по линиям AO, BO или CO).

На рис. 3 линия OD соответствует равновесию между переохлажденной водой и паром, которое является термодинамически неустойчивым, метастабильным. Интересно, что перегреть кристаллическое вещество выше его температуры плавления не удастся, так как происходит разрушение кристаллической решетки. В связи с этим линия возгонки OD заканчивается в тройной точке O.

Параметры тройной точки постоянны, так как степень свободы системы в этой точке равна нулю:

$$C = K - \Phi + 2 = 1 - 3 + 2 = 0.$$

В отсутствие воздуха (ортобарическая система) тройной точке воды соответствуют $T = 273,16 \text{ K}$ и $p = 610,48 \text{ Па}$. Температура, равная $273,16 \text{ K}$, принята в качестве единственной реперной точки (точка отсчета) для абсолютной термодинамической температурной шкалы Кельвина. При атмосферном давлении ($p = 1,01325 \cdot 10^5 \text{ Па}$) температура плавления льда I лежит на $0,01 \text{ K}$ ниже тройной точки ($T = 273,15 \text{ K} = 0 \text{ }^\circ\text{C}$). Линии возгонки AO и испарения CO, аналитически заданы уравнением Клапейрона — Клаузиуса, и не являются продолжением друг друга. Координаты критической точки C: $T = 647,35 \text{ K}$; $p = 221,406 \cdot 10^5 \text{ Па}$ ($t = 374,2 \text{ }^\circ\text{C}$, $p = 218,5 \text{ атм}$).

Производная $\frac{d p}{d T}$ — температурный коэффициент давления. Для процессов испарения и возгонки она характеризует зависимость давления насыщенного жидкого или твердого вещества, а также давления, возникающего при парообразовании в замкнутом объеме, от температуры. Эта производная всегда больше нуля, так как в правой части равенства (37) для этих процессов стоят положительные величины. Это значит, что давление пара над жидким и твердым веществом повышается при увеличении температуры. Графически это выражается кривыми испарения и возгонки (рис. 3); угловой коэффициент этих кривых, равный соответственно 0,0655 и 0,0771 атм/К для воды, показывает, что кривая возгонки идет круче. Обе кривые пересекаются в тройной точке O , графически изображающей равновесие трех фаз: жидкость — твердая фаза — пар. Постоянные параметры этой точки можно определить для данного компонента на основании уравнения Клапейрона — Клаузиуса.

Для фазовых превращений конденсированных фаз, например, кристаллизации и полиморфного превращения, $\frac{d p}{d T}$ характеризует возникающее давление при изменении температуры на 1 градус. Так, вода, заполняющая некоторый постоянный объем, кристаллизуясь при температуре ниже 0°C , развивает давление 133 атм/К. Этим объясняется сильное разрушающее действие воды при ее замерзании.

Производная $\frac{d T}{d p}$ (обратная производной $\frac{d p}{d T}$) показывает изменение точки фазового перехода при изменении давления. При плавлении возможны случаи, когда объем жидкой фазы меньше объема твердой фазы (вода, висмут, галлий, чугун), тогда

$\frac{dT}{dp} < 0$, т. е. с ростом давления температура плавления понижается.

ДВУХКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ

Для двухкомпонентной системы, на которую оказывают влияние только температура и давление, правило фаз имеет вид

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

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

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

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 двумерную диаграмму в координатах температура-состав (рис. 4). На оси состава (ось абсцисс) откладывается

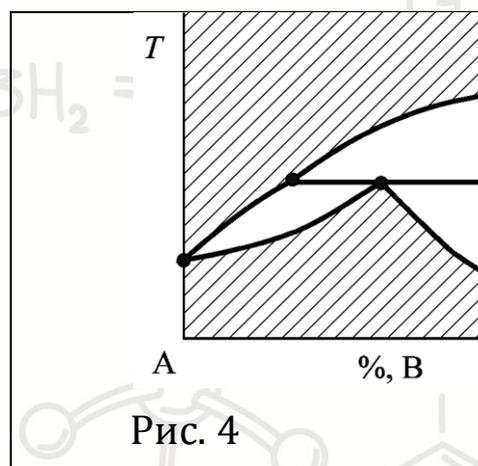


Рис. 4

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, 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 ее 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 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

$$C = 2 - \Phi,$$

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 состоянием или аллотропными модификациям этого вещества.

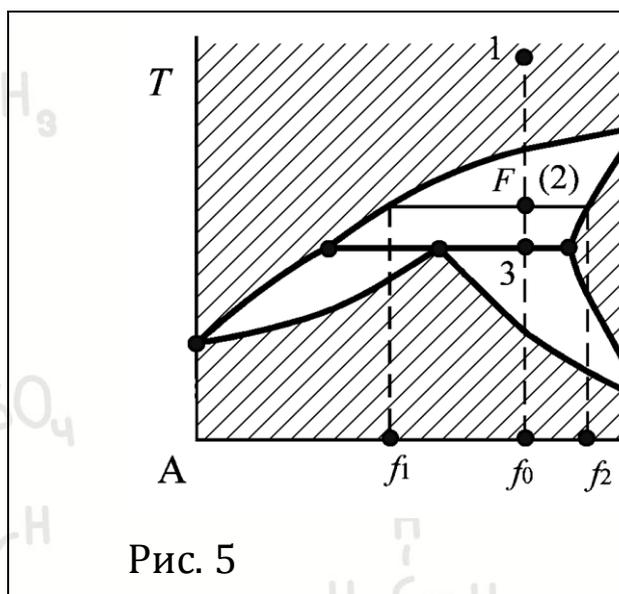
Каждая такая вертикальная линия будет обязательно ограничивать поле раствора (примыкать к нему). На некоторых диаграммах, в случае, когда компоненты очень плохо растворимы друг в друге, эти поля столь узки, что их не отображают. Вызывая, казалось бы, некоторые противоречия. Однако, следует помнить, что 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.

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).

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.

Целесообразно сразу заштриховать все обнаруженные поля растворов, если конечно этого не было сделано до Вас. 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.

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.

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.

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:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{l_2}{l_1},$$

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 **Ошибка! Источник ссылки не найден.** 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

$$m_1 = \frac{l_2 m_0}{l_1 + l_2},$$

В случае, когда состав системы выражен на диаграмме в молярных долях (или процентах), аналогичное выражению 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 являются растворами, геометрически возможно только два случая (рис. 6). Однако, в зависимости от агрегатного состояния фаз, такие фазовые равновесия имеют различные названия и, соответственно им, названия линий.

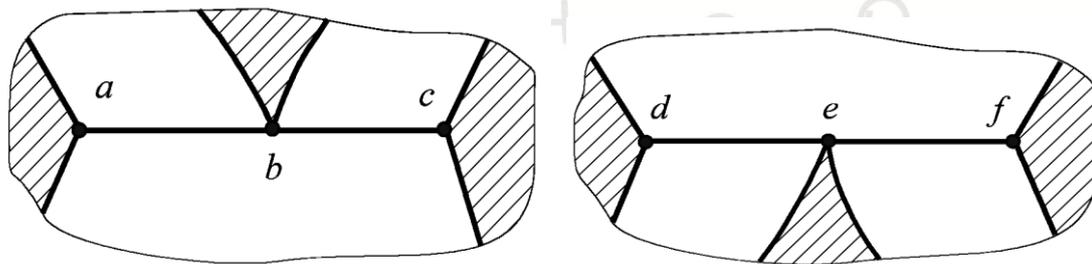


Рис. 6. Два вида фазового равновесия: а — монотектическое (слева), б — синтексическое (справа)

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

- эвтектическое (рис. 6 а)
- перетектическое (рис. 6 б)

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

- эвтектоидное (рис. 6 а)
- перетектоидное (рис. 6 б)

В соответствии с рассмотренными двумя общими случаями трехфазного равновесия можно выделить три типа точек: 1-й тип — тт. а, с, 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). В такой точке в равновесии находятся только две фазы одинакового состава. Следовательно, в соответствии с правилом фаз **Ошибка! Источник ссылки не найден.**, число компонентов, составляющих систему, будет равно единице. Как правило, точки данного типа находятся на вертикальных линиях, характеризующих состав компонентов (рис. 7, а и б).

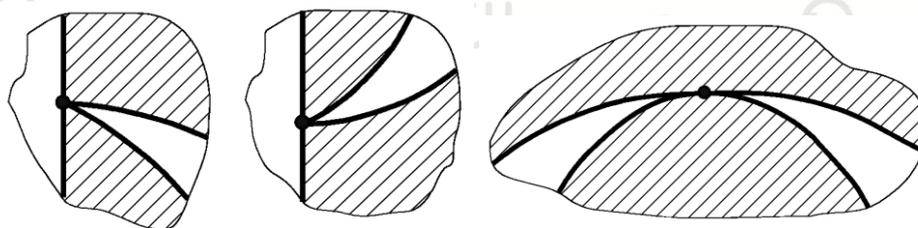


Рис. 7. Элементы фазовых диаграмм: а — (слева), б — (по середине), в — (справа)

Отдельно следует рассмотреть случай изображенный на рис. 8. 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).

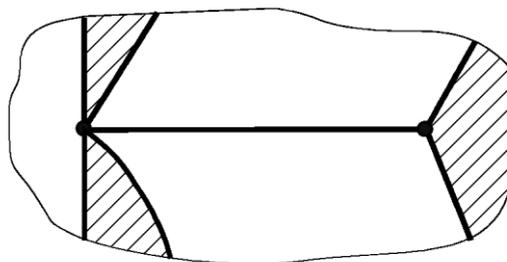


Рис. 8. Элемент фазовой диаграммы в области аллотропного перехода чистого компонента

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. 9), 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 5 полей растворов: G (газообразный раствор), L (жидкий раствор) и твердые растворы,

обозначенные буквами греческого алфавита. 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.

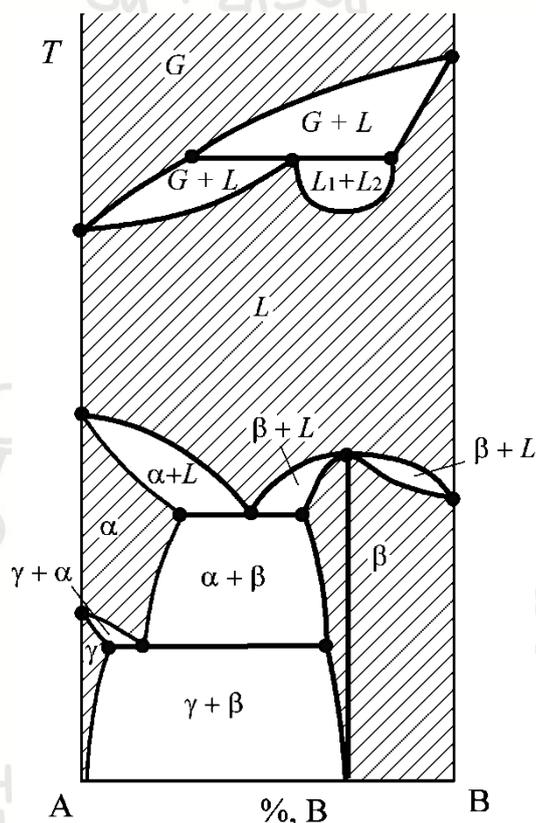


Рис. 9. Пример фазовой диаграммы.

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 — 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 температур 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. 10). 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. 10, а).

Если же образуется непрерывный ряд твердых растворов, то изменение свойств сплавов происходит по криволинейному закону (см. рис. 10, б), причем в этом случае свойства сплава (твердость, удельное электросопротивление и др.) значительно превышают аналогичные свойства чистых металлов.

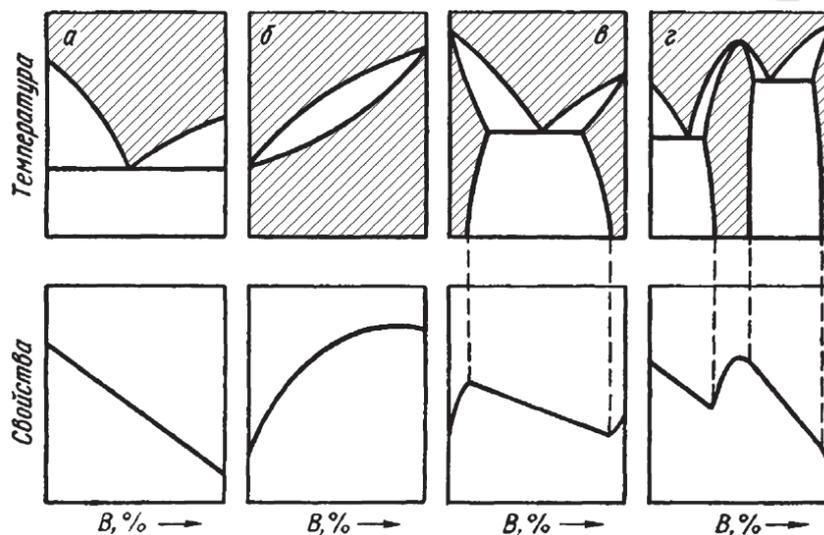


Рис. 10. Связь между типами диаграмм состояний и физико-химическими свойствами.

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, а в области двухфазной — по прямой линии (аддитивно) (рис. 10, 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. 10, г).

Впервые закономерную связь между фазовым составом сплавов и физико-механическими свойствами установил Н. С. Курнаков, эту зависимость 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 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. 11 показан способ построения диаграммы плавления двух компонентной системы при помощи термического анализа. На этом рисунке 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.

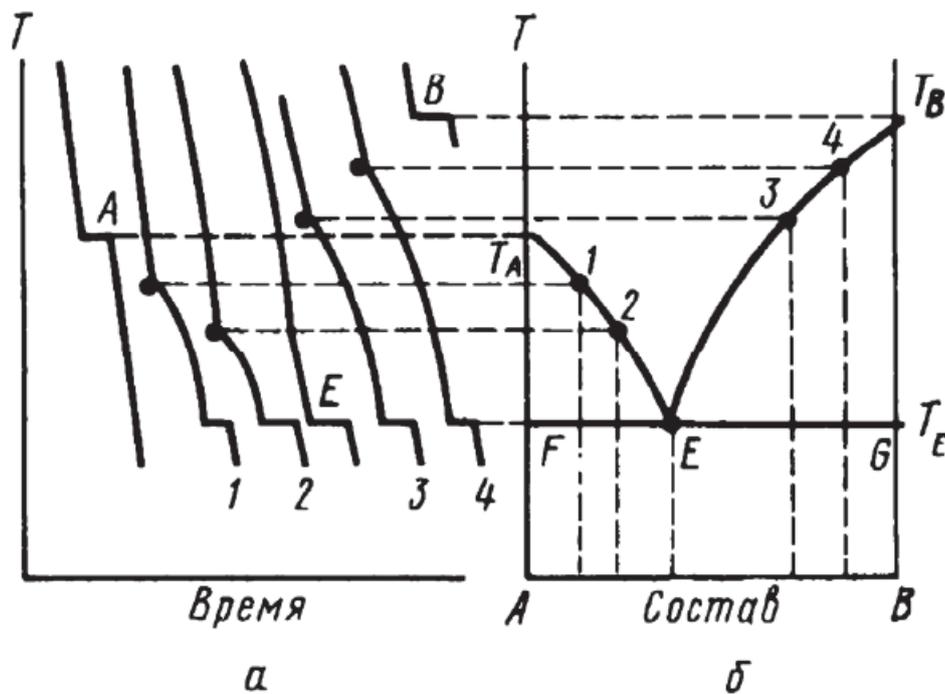
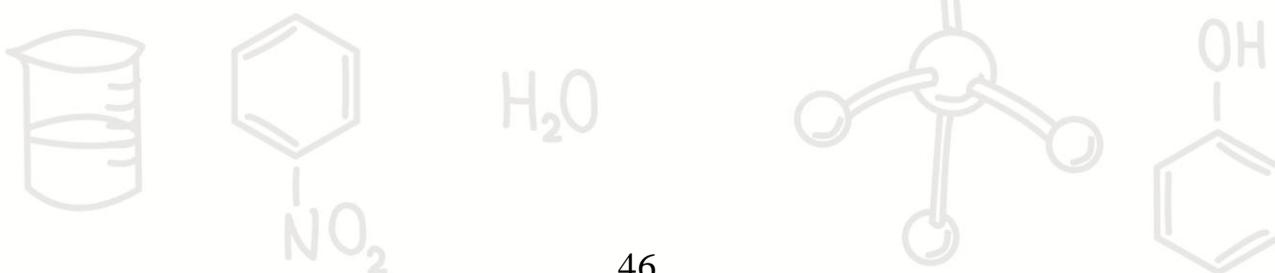
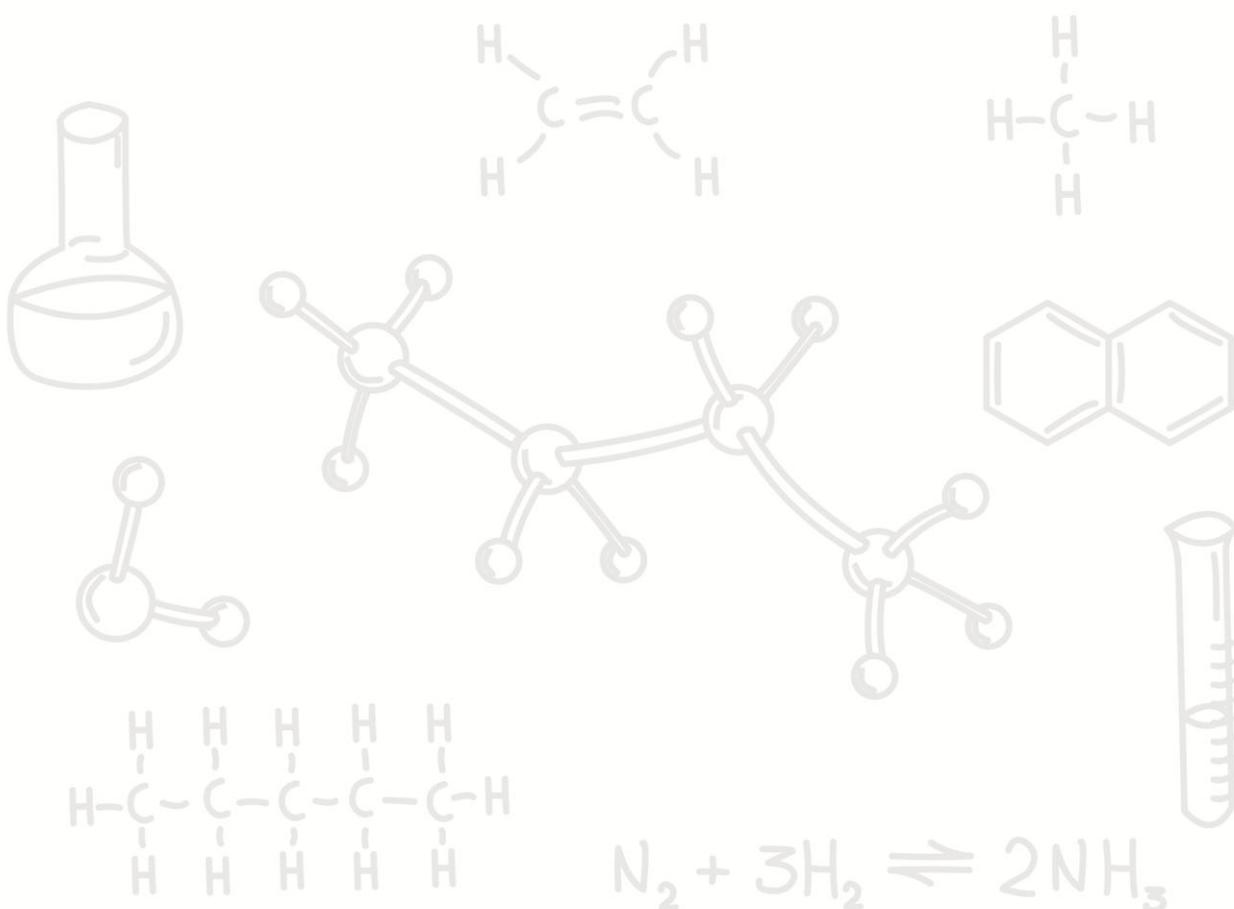


Рис. 11. Построение по кривым охлаждения диаграммы плавления двухкомпонентной системы.

Необходимо особо 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.



ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №1. ПОСТРОЕНИЕ ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЫ ДИФЕНИЛАМИН-НАФТАЛИН

ЦЕЛЬ РАБОТЫ

По кривым охлаждения смесей нафталина и дифениламина различного состава построить фазовую диаграмму состояния.

ОБОРУДОВАНИЕ

- Учебно-лабораторный модуль «ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ»
- Ампулы с бинарными смесями дифениламина и нафталина различного состава
- Соединительный провод к датчику (тип XS)

ПОРЯДОК ПРОВЕДЕНИЯ РАБОТЫ

Герметичные ампулы с различным содержанием дифениламина и нафталина со встроенными датчиками температуры содержат внутри магнитную мешалку, позволяющую перемешивать смесь для получения более точных кривых охлаждения.

Поскольку эвтектическая смесь дифениламина и нафталина кристаллизуется при температуре приблизительно 20°C, то возникают определенные трудности при проведении эксперимента в летнее время года или при высокой температуре в химической лаборатории. Поэтому рекомендуется проводить данную лабораторную работу в зимнее время года или хорошо проветривать помещение лаборатории во время эксперимента.

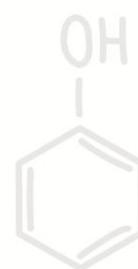
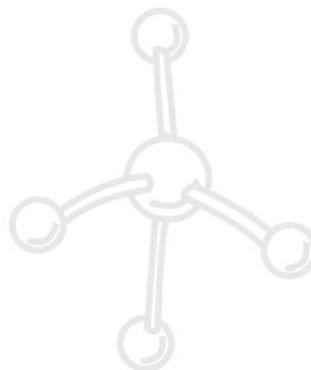
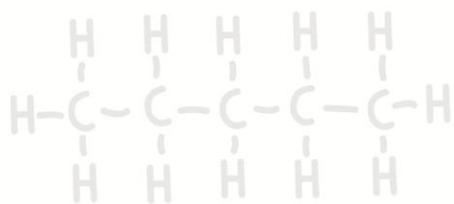
После включения модуля в сеть выбирают тип эксперимента **КИНЕТИКА**. При фиксации кривой охлаждения выбирают **Интервал** измерений 3...6 секунд, а общее **Количество точек** 200...400.

Первую ампулу подключают к модулю с помощью соединительного провода, затем помещают в зоне нагрева и включают нагрев на 3..5. Следят за показаниями термодатчика. Когда температура в ампуле достигнет 90...95°C и всё содержимое ампулы растворится, её переносят в зону охлаждения и включают перемешивание и охлаждение на максимум. Затем нажимают **СТАРТ** для автоматической записи данных.

НЕ ПЕРЕГРЕВАЙТЕ АМПУЛЫ ВЫШЕ 100°C, ТАК КАК ОНИ МОГУТ ВЫЙТИ ИЗ СТРОЯ! КРИВЫЕ ОХЛАЖДЕНИЯ СНИМАЮТ ПО ОДНОЙ: НЕ ПОДКЛЮЧАЙТЕ К ЛАБОРАТОРНОМУ МОДУЛЮ СРАЗУ НЕСКОЛЬКО АМПУЛ!

После снятия кривой охлаждения сохраняют данные на USB Flash носителе. Просмотреть результаты измерений можно во вкладке **Таблица** и **График**, а сохранить во вкладке **Сохранить**

Таким же образом снимают кривые охлаждения для других ампул. На кривых охлаждения отмечают точки фазовых превращений и строят диаграмму состояния бинарной системы нафталин-дифениламин.



ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №2. ПОСТРОЕНИЕ ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЫ ФЕНОЛ-ВОДА

ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Построить диаграмму взаимной растворимости и определить критическую температуру растворения системы фенол-вода

ОБОРУДОВАНИЕ

- Учебно-лабораторный модуль «ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ»
- Герметичные ампулы с различным содержанием фенола и воды со встроенными датчиками температуры
- Соединительный провод к датчику (тип XS)

ПОРЯДОК ПРОВЕДЕНИЯ РАБОТЫ

Герметичные ампулы с различным содержанием фенола и воды со встроенными датчиками температуры содержат внутри магнитную мешалку, позволяющую перемешивать смесь для получения более точных экспериментальных данных.

Исследуемую ампулу подключают к модулю с помощью соединительного провода, затем помещают в зоне нагрева и включают нагрев на 3..5, охлаждение и перемешивание включают на максимум. Следят за показаниями термодатчика.

НЕ ПЕРЕГРЕВАЙТЕ АМПУЛЫ ВЫШЕ 100°C, ТАК КАК ОНИ МОГУТ ВЫЙТИ ИЗ СТРОЯ! КРИВЫЕ ОХЛАЖДЕНИЯ СНИМАЮТ ПО ОДНОЙ: НЕ ПОДКЛЮЧАЙТЕ К ЛАБОРАТОРНОМУ МОДУЛЮ СРАЗУ НЕСКОЛЬКО АМПУЛ!

Помещая ампулу в зону нагрева или в зону охлаждения получают температуру близкую к температуре фазового превращения. В тетради фиксируют температуру ликвации и температуру расслоения. Температуру ликвации (при которой состоялось взаимное растворение) определяют при нагреве

ампулы, а температуру расслоения (при которой произошло помутнение раствора) определяют при охлаждении.

Экспериментально полученные температуры расслоения и ликвации для каждой ампулы заносят в таблицу, после чего вычисляют среднюю температуру фазового перехода.

№	T_{\uparrow} ликвации, °С	T_{\downarrow} расслоения, °С	$T_{\text{средняя}}$, °С
4			
5			
6			
7			
8			
9			
10			
11			

Кривые охлаждения для ампул №1, 2 и 3 имеют эвтектический тип. Их построение проводят аналогично лабораторной работе №1, при этом нагреватель не используют, а охлаждение проводят в эвтектической смеси поваренной соли и льда при температуре минус 19°С.

Затем по всем полученным точкам фазовых превращений строят диаграмму состояния бинарной смеси фенол-вода.







НПО УНИТЕХ

Получать знания легко!

 npounitech.ru

Научно-производственное объединение Унитех - отечественный разработчик и поставщик современного учебно-лабораторного оборудования. Более 17 лет помогаем готовить инженеров, химиков и экологов. За это время зарекомендовали себя в качестве надёжного и ответственного поставщика.



Миссия НПО Унитех - всесторонняя поддержка организации учебно-лабораторных и научно-исследовательских практикумов.

Мы так же, как и вы, заинтересованы в повышении качества образования молодых специалистов и готовы оснащать классы и учебные лаборатории не только современным типовым оборудованием, но и решать индивидуальные задачи образовательных учреждений всех ступеней, с учетом специфики учебно-исследовательской деятельности каждого нашего клиента.



Наше оборудование и ваш опыт - это основа качественного практического обучения будущих специалистов.

Мы предлагаем:



Современное оборудование, методические пособия и инструктивные материалы.



Комплексные и индивидуальные решения для образовательных организаций.



Всестороннюю поддержку преподавателя в освоении современного учебного оборудования: курсы повышения квалификации, бесплатное обучение и консультации.

