

Минобрнауки России

федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего
профессионального образования
«Санкт-Петербургский государственный
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
(технический университет)»

Кафедра технологии электрохимических производств

В.Н. Нараев, Н.В. Евреинова, М.А. Микрюкова, А.Н. Храмов

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И УЧЕНИЕ О РАСТВОРАХ

Учебное пособие

Санкт-Петербург

2014

УДК 544.01

Нараев В. Н. Фазовые равновесия и учение о растворах : учебное пособие / В.Н. Нараев, Н.В. Евреинова, М.А. Микрюкова, А.Н. Храмов. – СПб.: СПбГТИ(ТУ), 2014. – 78 с.

В настоящем учебном пособии кратко изложены основы теории фазовых равновесий, даны понятия о фазовых диаграммах, которые являются графическим представлением соотношений между параметрами состояния системы

Приведены примеры физико-химических расчетов, контрольные вопросы и задания, а также задачи для самостоятельной работы. Целью пособия является оказание практической помощи при выполнении контрольных работ в рамках программы курса физической химии.

Пособие предназначено для студентов заочной формы обучения инженерных направлений и соответствует рабочей программе учебной дисциплины «Физическая химия»

Рис. 40, табл.6, библиогр 4 назв

Рецензент:

А.Н. Беляев, д-р хим. наук, профессор, заведующий кафедрой неорганической химии СПбГТИ(ТУ)

Утверждено на заседании учебно-методической комиссии факультета химии веществ и материалов.

Рекомендовано к изданию РИСо СПбГТИ(ТУ)

1 ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ ОДНО- И ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ

Все химические и физико-химические процессы, протекающие в материалах при их синтезе и эксплуатации, подчиняются законам фазового равновесия. Основными понятиями теории фазовых равновесий являются: **система, фаза и число фаз, компоненты и число компонентов, число термодинамических степеней свободы (вариантность) системы.** Взаимосвязь между вариантностью, числом компонентов и числом фаз в системе выражается правилом фаз Гиббса. Это правило применяется при построении диаграмм состояния, которые являются графическим представлением соотношений между параметрами состояния системы.

Диаграммы состояния широко применяются для теоретического описания различных равновесных систем и в практических целях. Особое значение в материаловедении имеют диаграммы плавкости, которые строят на основании данных термического анализа системы путём изучения кривых охлаждения. Метод термического анализа, дополненный данными, полученными в результате микроскопических, химических и рентгенофазовых исследований, позволяет наиболее полно описать структуру и свойства материалов.

Изучение фазовых превращений в равновесных системах необходимо не только для расширения знаний о материалах, но и для целенаправленного получения новых материалов с заданными свойствами. Выбор оптимальных режимов проведения химико-технологических процессов предполагает необходимость изучения законов, регулирующих поведение гомогенных и гетерогенных систем. Знание законов, которым подчиняются такие системы, представляет практический интерес, поскольку они лежат в основе методов разделения, очистки и переработки природного сырья, а также других смесей. Для этих целей в технологических схемах часто используют процессы испарения – конденсации, растворения – кристаллизации, экстрагирования, абсорбции, десорбции и т.п. Результаты физико-химических исследований указанных процессов часто представляют в виде соответствующих фазовых диаграмм, которые находят широкое применение при проектировании технологических процессов.

1.1 ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Фаза - совокупность однородных частей системы, имеющих в любом элементе объёма одинаковые химический состав и термодинамические свойства и отделённых от других частей системы поверхностями раздела. Объём системы не должен быть слишком малым, чтобы особые свойства

поверхностных (пограничных) слоёв не сказывались на свойствах системы в целом.

Равновесная система – система, все параметры которой во всех точках одинаковы и не меняются в течение достаточно долгого времени.

Системы, в которых имеется только одна фаза, называются **гомогенными**, а состоящие из двух и более - **гетерогенными**.

Число фаз в системе обычно обозначают латинской буквой *f*. В равновесной системе число фаз не может быть произвольным.

Если вещество можно выделить из системы и вне её оно может устойчиво существовать, то его называют **составляющим веществом системы** (или **составной частью системы**).

Компоненты системы или **независимые составляющие** - это те из составляющих веществ, знание концентраций которых достаточно для определения состава всех равновесных фаз. Для характеристики свойств равновесной системы важно знать число компонентов системы, которое условно обозначают латинской буквой *k*.

Число компонентов *k* равно наименьшему числу составляющих веществ, концентраций которых достаточно для выражения состава всех фаз равновесной системы.

Если в системе не происходит химических взаимодействий, то число компонентов равно числу составляющих веществ системы:

$$k = \left| \begin{array}{c} \text{число} \\ \text{составляющих} \end{array} \right|$$

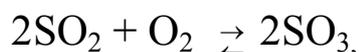
В том случае, если в системе имеет место химическое взаимодействие, то число компонентов меньше числа составляющих веществ на число уравнений, связывающих концентрации (или парциальные давления) этих веществ:

$$k = \left| \begin{array}{c} \text{число} \\ \text{составляющих} \end{array} \right| - \left| \begin{array}{c} \text{число} \\ \text{уравнений} \end{array} \right|$$

Например, для системы, состоящей из кислорода, оксида серы(IV) и оксида серы(VI)

$$\left| \begin{array}{c} \text{число} \\ \text{составляющих} \end{array} \right| = 3,$$

но число компонентов, зависящее от условий существования системы и способа её образования, может быть и иным. Так, например, если система пришла в состояние равновесия в результате взаимодействия между оксидом серы (IV) и кислородом:



то концентрации составляющих веществ системы можно связать только одним уравнением:

$$K_P = \frac{P_{SO_3}^2}{P_{SO_2}^2 \cdot P_{O_2}},$$

поэтому число компонентов в равновесной системе будет равно

$$k = 3 - 1 = 2,$$

в этом случае система будет двухкомпонентной, состоящей из одной фазы ($f = 1$).

Если же система в состояние равновесия пришла вследствие разложения оксида серы(VI)



тогда концентрации газов будут связаны двумя уравнениями

$$K'_P = \frac{P_{SO_2}^2 \cdot P_{O_2}}{P_{SO_3}^2} \quad \text{и} \quad P_{SO_2} = 2 P_{O_2}$$

и, следовательно,

$$k = 3 - 2 = 1$$

Такая система является однокомпонентной, число фаз равно единице ($f = 1$).

Рассмотрим другой пример. Равновесная система получена путём разложения кристаллического карбоната бария



В равновесии находятся три фазы ($f = 3$). Концентрации газообразных реагентов связаны только одним уравнением:

$$K_P = P_{CO_2}$$

И хотя $n_{BaO} = n_{CO_2}$, но $C_{BaO} \neq C_{CO_2}$ и $P_{BaO} \neq P_{CO_2}$. Поэтому:

$$k = 3 - 1 = 2$$

Такая система является двухкомпонентной.

В двухфазной системе, полученной при разложении хлорида аммония



число компонентов равно

$$k = 3 - 2 = 1$$

так как число уравнений равно 2:

$$K_P = P_{HCl} \cdot P_{NH_3} \quad \text{и} \quad P_{HCl} = P_{NH_3}$$

Параметры, определяющие состояние системы, которые можно менять произвольно и независимо один от другого, не вызывая при этом изменения числа или природы фаз в системе (фазового состава системы) называются **термодинамическими степенями свободы**. В качестве таких параметров, как правило, выбирают давление, температуру и концентрации компонентов. Кроме того, в роли термодинамических степеней свободы могут выступать параметры, характеризующие интенсивность электрического и магнитного полей, а также поверхностное натяжение и др.

Число термодинамических степеней свободы, условно обозначаемое строчной латинской буквой s и часто называемое вариантностью системы, в состоянии равновесия связано с числом компонентов k и числом фаз f , уравнением, которое получило особое название – **правило фаз Гиббса**.

1.2 ПРАВИЛО ФАЗ ГИББСА

Правило фаз, выведенное Гиббсом в 1875-1878 годах, называют также **основным законом фазовых равновесий**. Этот закон устанавливает взаимосвязь между числом компонентов k , числом фаз f и вариантностью s равновесной термодинамической системы и выражается уравнением

$$s = k - f + n, \quad (1)$$

где n – общее число переменных величин, характеризующих состояние системы. Если кроме концентраций параметрами, определяющими состояние системы, являются только давление и температура, то $n = 2$, а правило фаз Гиббса принимает вид

$$s = k - f + 2. \quad (1a)$$

Правило фаз неприменимо к системам, в которых фазы разделены полупроницаемыми перегородками или мембранами. В частных случаях, когда в системе один из параметров поддерживается неизменным, например, давление или температура (т.е. в изобарных или изотермических условиях), определяют условную вариантность системы

$$s_{\text{усл.}} = k - f + 1 \quad (1б)$$

или дважды условную вариантность, например, в случае изобарно-изотермических условий, когда и $P = \text{const}$, и $T = \text{const}$

$$s_{\text{усл.(2)}} = k - f. \quad (1в)$$

Если в равновесной системе число термодинамических степеней свободы $s = 2$, то она называется **бивариантной**, это означает, что

произвольным образом и независимо друг от друга, не вызывая изменения фазового состава системы (числа фаз), можно произвольно менять 2 параметра состояния.

Когда $s = 1$, система называется **моновариантной** - произвольным образом может изменяться только один параметр.

При $s = 0$ ни один из параметров состояния не может изменяться, не вызывая изменения фазового состава. В этом случае систему называют **безвариантной** или **нонвариантной**.

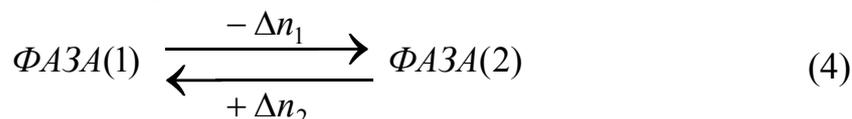
1.3 УСЛОВИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ В ГЕТЕРОГЕННОЙ СИСТЕМЕ

Для открытой системы при $P = \text{const}$ и $T = \text{const}$ условием равновесия является выполнение равенств

$$\Delta G_{P,T} = 0 \text{ и} \quad (2)$$

$$\sum_{i=1}^N (\mu_i \cdot dn_i) = 0, \quad (3)$$

где μ - химический потенциал i -го вещества, входящего в состав системы. Химический потенциал равен изменению энергии Гиббса ΔG , происходящему при добавлении (в изобарно-изотермических условиях) 1 моля этого вещества к настолько большому количеству вещества в системе, что состав её практически не меняется. Если в равновесии находятся две фазы



то выражение (3) примет вид:

$$-\Delta n_1 \cdot \mu_1 + \Delta n_2 \cdot \mu_2 = 0$$

поскольку $\Delta n_1 = \Delta n_2$, то $\mu_1 = \mu_2$

В многофазной гетерогенной системе условием равновесия является равенство химических потенциалов для каждого i -го компонента во всех f фазах:

$$\mu_1^i = \mu_2^i = \mu_3^i = \mu_4^i = \dots = \mu_f^i$$

1.4 ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ОДНОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ

В однокомпонентной системе, состояние которой определяется двумя параметрами - давлением и температурой - в равновесии число фаз не может

быть более f_{max} . Подсчитаем это число с помощью правила фаз Гиббса при $k = 1$:

$$s = k - f + 2 = 1 - f + 2 = 3 - f,$$

откуда

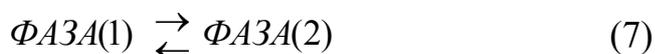
$$f = 3 - s \quad (5)$$

максимальное число фаз получим при $s = 0$, следовательно

$$f_{max} = 3 - s = 3 - 0 = 3. \quad (6)$$

1.5 УРАВНЕНИЕ КЛАПЕЙРОНА-КЛАУЗИУСА

Для двухфазной гетерогенной системы условием равновесия между двумя фазами



является равенство химических потенциалов

$$\mu_1 = \mu_2 .$$

В случае индивидуального вещества при $n = 1$ моль химический потенциал равен энергии Гиббса $\mu \equiv G$. Поэтому равенство химических потенциалов можно заменить равенством энергий Гиббса

$$dG_1 = dG_2 .$$

Согласно объединённому выражению первого и второго начал термодинамики

$$dG_1 = V_1 \cdot dP - S_1 \cdot dT$$

$$dG_2 = V_2 \cdot dP - S_2 \cdot dT ,$$

тогда

$$V_1 \cdot dP - S_1 \cdot dT = V_2 \cdot dP - S_2 \cdot dT ,$$

откуда

$$(V_1 - V_2) \cdot dP = (S_1 - S_2) \cdot dT$$

или

$$\left(\frac{dP}{dT} \right)_{\text{равн.}} = \frac{S_1 - S_2}{V_1 - V_2} = \frac{\Delta S_{\phi.n.}}{\Delta V_{\phi.n.}} \quad (8)$$

В общем виде изменение энтропии при фазовом превращении равно

$$\Delta S_{\phi.n.} = \frac{\Delta H_{\phi.n.}}{T_{\phi.n.}} \quad (9)$$

где $\Delta H_{\phi.n.}$ и $T_{\phi.n.}$ - теплота и температура фазового превращения.

Произведём замену и тогда окончательно для (8) получим

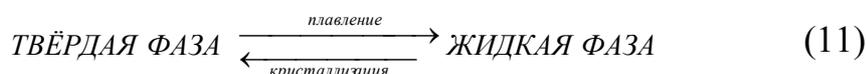
$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{равн.}} = \frac{\Delta H_{\phi.n.}}{T_{\phi.n.} \cdot \Delta V_{\phi.n.}} \quad (10)$$

Выражение (10) называется **уравнением Клапейрона-Клаузиуса** в дифференциальной форме. Оно является универсальным уравнением, применимым к любому двухфазному равновесию.

1.6 ПРИМЕНЕНИЕ УРАВНЕНИЯ КЛАПЕЙРОНА-КЛАУЗИУСА ДЛЯ РАССМОТРЕНИЯ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ

• Плавление

Рассмотрим равновесие между твёрдой и жидкой фазами



В этом случае уравнение Клапейрона-Клаузиуса используют для анализа влияния давления на температуру плавления, поэтому выражение (10) записывают в виде

$$\left(\frac{dT}{dP}\right)_{\text{равн.}} = \frac{T_{\text{пл.}} \cdot \Delta V_{\text{пл.}}}{\Delta H_{\text{пл.}}} \quad (12)$$

где $T_{\text{пл.}}$ - температура плавления, $\Delta H_{\text{пл.}}$ - теплота плавления, $\Delta V_{\text{пл.}}$ - изменение объёма системы при плавлении.

Характер изменения температуры плавления определяется знаком производной в выражении (12). Поскольку $T_{\text{пл.}} > 0$ и $\Delta H_{\text{пл.}} > 0$, то знак производной будет определяться знаком величины $\Delta V_{\text{пл.}}$.

Для большинства веществ объём при плавлении увеличивается $\Delta V_{\text{пл.}} > 0$ и, следовательно,

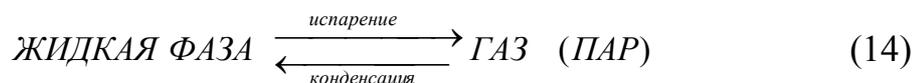
$$\left(\frac{dT}{dP}\right)_{\text{равн.}} > 0, \quad (13)$$

поэтому с ростом давления температура плавления таких веществ увеличивается.

Однако имеется небольшое число веществ (вода, висмут, галлий, серый чугун), для которых наблюдается иная зависимость. У этих веществ при плавлении происходит уменьшение объёма $\Delta V_{\text{пл.}} < 0$, и производная $\left(\frac{dT}{dP}\right)_{\text{равн.}} < 0$. В таком случае увеличение давления приводит к снижению температуры плавления.

- **Испарение и возгонка (сублимация)**

Рассмотрим равновесие между жидкой и газовой фазами



Изменение объёма при испарении представляет собой разность между объёмом пара и жидкости

$$\Delta V_{исп.} = V_{пар} - V_{ж} \quad (15)$$

Сравним объёмы одного и того же количества вещества в жидкой и паровой фазах. Объём в паровой фазе при температуре кипения и стандартном давлении можно оценить исходя из уравнения Клапейрона-Менделеева $PV = \nu RT$.

Пусть имеется вода в количестве $\nu = 1$ моль, тогда

$$V_{пар} = \nu R T / P = 1 \text{ моль} \cdot 8,31 \text{ м}^2 \text{ кг с}^{-2} \text{ К}^{-1} \cdot \text{ моль}^{-1} \cdot 373 \text{ К} / 101320 \text{ Па} = 0,0306 \text{ м}^3 = 30\,600 \text{ см}^3$$

Плотность жидкой воды при температуре 100°C и атмосферном давлении равна $\rho = 0.958 \text{ г/см}^3$. Тогда объём жидкой воды для тех же условий будет равен

$$V_{ж} = \frac{\nu(H_2O) \cdot M(H_2O)}{\rho} = \frac{1 \cdot 18}{0.958} = 18.8 \text{ см}^3$$

Как видно, в одинаковых условиях объём паровой фазы во много раз больше, чем объём жидкой $V_{пар} \gg V_{ж}$, поэтому можно считать, что

$$\Delta V_{исп.} = V_{пар} - V_{ж} \approx V_{пар} = RT / P.$$

В таком случае уравнение (10) примет вид

$$\left(\frac{dP}{dT} \right)_{равн.} = \frac{\Delta H_{исп.}}{T_{кип.} \cdot \Delta V} = \frac{\Delta H_{исп.}}{T_{кип.} \cdot V_{пар}} = \frac{\Delta H_{исп.}}{T \cdot (RT / P)}$$

$$\left(\frac{dP}{dT} \right)_{равн.} = \frac{\Delta H_{исп.} \cdot P}{R T^2} \quad (16)$$

Разделим переменные в уравнении (16) и проинтегрируем его

$$\int \frac{dP}{P} = \int \frac{\Delta H_{исп.}}{R T^2} \cdot dT, \quad (17)$$

При температуре далёкой от критической можно считать, что

$$\Delta H_{исп.} \neq f(T) \quad (18)$$

теплота испарения не является функцией температуры. Вынесем постоянные величины в правой части (17) за знак интеграла

$$\int \frac{dP}{P} = \frac{\Delta H_{исп.}}{R} \cdot \int \frac{dT}{T^2}$$

и тогда после интегрирования получим следующее выражение

$$\ln P = -\frac{\Delta H_{исп.}}{RT} + const, \quad (19)$$

которое представляет собой **уравнение Клапейрона-Клаузиуса в интегральной форме**. Оно описывает зависимость давления насыщенного пара над жидкостью от температуры. Это выражение часто представляют в виде

$$\lg P = A - \frac{B}{T}, \quad (20)$$

где коэффициент A равен постоянной интегрирования $A = const$, а другой коэффициент $B = \frac{\Delta H_{исп.}}{2.303 \cdot R}$.

Из выражения (19) следует, что при $\Delta H_{исп.} \neq f(T)$ график зависимости $\lg P = f(1/T)$ имеет линейный характер (см. рисунок 1).

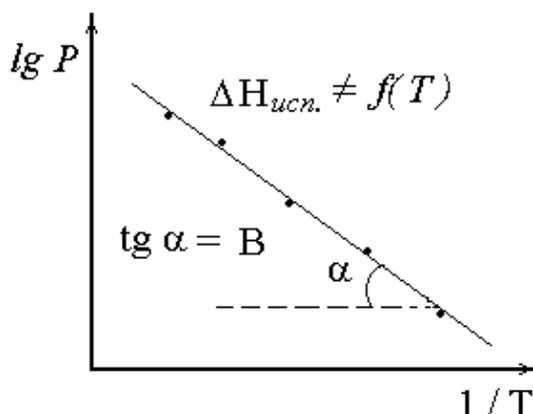
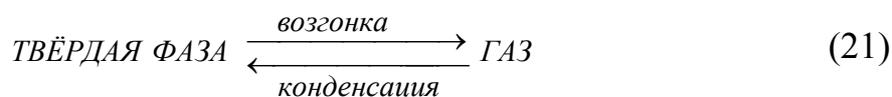


Рисунок 1 -. График зависимости $\lg P = f(1/T)$

Для равновесия



интегральная форма уравнения Клапейрона - Клаузиуса имеет аналогичный вид:

$$\ln P = -\frac{\Delta H}{RT} + const, \quad (22)$$

и может быть представлена линейной функцией вида (20). Зависимости (20) и (22) отличаются только коэффициентами A и B .

Следует иметь в виду, что коэффициенты A и B не вполне постоянны, поскольку условие (18) является лишь приближённым.

1.7 ПРИМЕР АНАЛИЗА ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ ОДНОКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЫ

Для примера анализа возьмём диаграмму состояния воды. Соотношения (12), (20) и (22), вытекающие из уравнения Клапейрона - Клаузиуса, можно представить графически в виде диаграммы состояния.

На рисунке 2 приведена фазовая диаграмма состояния воды в координатах давление - температура.

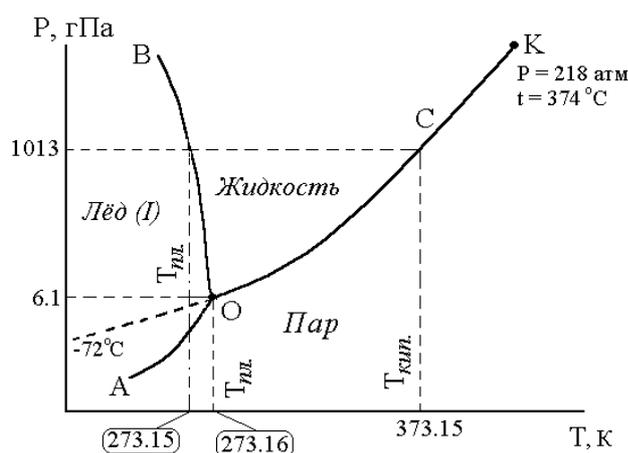


Рисунок 2 - Диаграмма состояния воды в области невысоких давлений

На диаграмме состояния воды условно (без соблюдения масштаба) изображены линии, описывающие следующие экспериментально полученные зависимости:

- АО - зависимость давления насыщенного пара над твёрдой фазой (льдом) от температуры - **кривая возгонки**,
- ОВ - зависимость температуры плавления льда от давления - **кривая плавления**,
- ОК - зависимость давления насыщенного пара над жидкой водой от температуры **кривая испарения**.

Все три линии пересекаются в точке O , называемой **тройной точкой**. Тройная точка отвечает состоянию системы, в котором в равновесии находятся три фазы: жидкая вода, лёд и пар.

Каждая из трёх линий отвечает равновесию каких-либо двух фаз: линия OB описывает условия сосуществования твёрдой и жидкой фаз, согласно равновесию (11); линия AO — твёрдой и газовой фаз, согласно равновесию (21); линия OK — жидкой воды и пара, согласно равновесию (15). В любой точке (кроме точки O), лежащей на этих линиях и описывающей условия равновесия между двумя фазами, термодинамическая вариантность системы будет равна

$$s = k - f + 2 = 1 - 2 + 2 = 1.$$

Кривая испарения OK обрывается в точке K , называемой **критической точкой**. При температурах, превышающих температуру критической точки (сверхкритических), исчезает всякое различие между жидкостью и паром. В состоянии, которому соответствует тройная точка, число степеней свободы у системы равно

$$s = k - f + 2 = 1 - 3 + 2 = 0.$$

Кривые плавления, возгонки и испарения делят поле диаграммы на три области, каждая из которых характеризует условия существования одной из фаз: область AOB - льда; область $ВОК$ - жидкой воды; $АОК$ - пара. Точки на диаграмме, лежащие на указанных областях (но не на линиях), отвечают состояниям системы с вариантностью равной:

$$s = k - f + 2 = 1 - 1 + 2 = 2.$$

Наклон линии OB относительно перпендикуляра, проведённого к оси температур, отражает одну из многочисленных аномалий воды, выражаемую неравенством $\left(\frac{dT}{dP}\right)_{равн.} < 0$.

Пунктирная линия на диаграмме показывает возможность существования жидкой воды в переохлаждённом (метастабильном) состоянии при температурах на много градусов ниже температуры её замерзания. В литературе имеются сведения о возможности понижения температуры жидкой воды без кристаллизации вплоть до -72 °С.

1.8 МЕТОД ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА И ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ

Метод физико-химического анализа (МФХА) применяется для изучения сложных (многокомпонентных) систем в тех случаях, когда трудно установить

точные аналитические зависимости между различными параметрами состояния и свойствами системы.

Начало развитию МФХА положено в работах Д.И.Менделеева, Г.Г.И.А.Таммана, А.Л. Ле Шателье. Огромное значение для становления МФХА сыграли работы Николая Семеновича Курнакова.

Этот метод основан на экспериментальном изучении зависимостей вида

$$\text{СВОЙСТВО} = f(\text{состава}; T, P \text{ и др.}),$$

Свойства равновесной физико-химической системы рассматриваются как функции состава и условий существования (факторов определяющих состояние равновесия).

Основным приемом МФХА является построение диаграмм состояния. В рамках этого метода зависимости свойств системы от её состава и внешних условий (P, T) изображают графически в виде диаграмм «состав – свойство».

Состав на диаграммах обычно откладывают по оси абсцисс, а свойство по оси ординат. В зависимости от состава графически представляют многие свойства такие, например, как электрическая проводимость, теплопроводность, твёрдость, вязкость, температура фазовых превращений и др.

Изучение диаграмм состояния позволяет выяснить характер взаимодействия компонентов системы, а также судить о химическом составе и границах существования фаз.

Построение и анализ диаграмм состояния базируется на двух принципах – **соответствия** и **непрерывности**, которые формулируются следующим образом.

- **Принцип соответствия.** Каждому сочетанию фаз, находящихся в равновесии в данной системе, на диаграмме состояния соответствует определенный геометрический образ (точка, линия, поверхность и т.д.).
- **Принцип непрерывности.** При непрерывном изменении параметров, определяющих состояние системы (P, T, концентрация), свойства её отдельных фаз и системы в целом изменяются также непрерывно до тех пор, пока не изменится число или характер фаз (фазовый состав). При появлении новых или исчезновении существующих фаз свойства системы изменяются скачкообразно, на зависимостях «состав – свойство» появляются изломы, горизонтальные участки и др. нарушения непрерывности.

Физико-химический анализ является наиболее общим методом исследования превращений веществ. Он широко применяется в металлургии, технологии силикатов, минералогии и других областях.

1.9 ДИАГРАММЫ ПЛАВКОСТИ. ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Термический анализ является частным случаем физико-химического анализа и представляет собой совокупность экспериментальных методов определения температуры, при которой в равновесной системе происходит изменение фазового состава (числа фаз).

В рамках термического анализа объектом изучения являются диаграммы состояния, построенные в координатах «температура фазового превращения - состав системы». Частным случаем таких диаграмм являются **диаграммы плавкости**. Диаграммы плавкости строят в координатах «температура плавления – состав» или «температура кристаллизации – состав».

Первичные данные для построения таких диаграмм получают при изучении закономерностей изменения температуры системы определённого состава во времени при медленном (с постоянной скоростью) нагревании или охлаждении.

Графические зависимости, отражающие характер изменения температуры системы во времени $T = f(\tau)$, называются **кривыми нагревания или охлаждения** (рисунок 3).

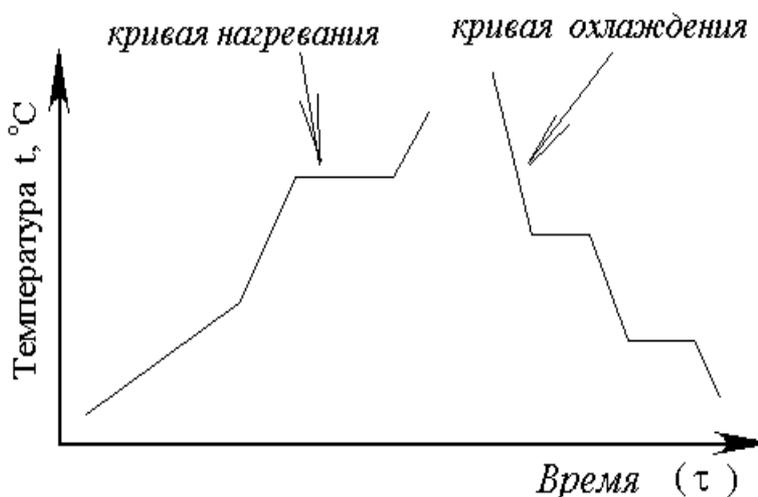


Рисунок 3 – Кривые нагревания и охлаждения

С помощью диаграмм плавкости для равновесной системы можно определить:

- фазовый состав, т.е. число и количества равновесных сосуществующих фаз;
- температуры фазовых превращений;
- состав фаз;
- условия образования или разложения химических соединений.

Геометрические объекты на диаграммах плавкости имеют свои особые названия. Рассмотрим некоторые из них.

Фигуративная точка – любая точка на диаграмме, характеризующая данное состояние системы.

Нода (коннода) - линия, соединяющая на диаграмме точки, отвечающие составам равновесных взаимно насыщенных сопряжённых фаз (параллельна оси составов).

Линия ликвидуса - описывает зависимость растворимости компонентов от температуры или зависимость температуры начала равновесной кристаллизации от состава жидкой фазы.

Линия солидуса - описывает зависимость температуры окончания равновесной кристаллизации от состава.

Эвтектическая точка - на диаграмме соответствует трёхфазному равновесию в условиях, когда из расплава одновременно кристаллизуются две твёрдые фазы.

Перитектическая точка (перитектика) – также отвечает равновесию жидкой и двух твёрдых фаз, но в отличие от эвтектической точки одна из твёрдых фаз появляется (выпадает), а другая исчезает (растворяется).

Диаграммы плавкости обычно строят на основании экспериментальных данных, полученных в изобарных условиях, поэтому правило фаз Гиббса принимает вид

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

Как видно, в равновесной двухкомпонентной системе вариантность равна

$$s = 2 - f + 1 = 3 - f,$$

и, следовательно, максимально возможное число фаз не может быть больше трёх

$$f_{max} = 3 - s = 3 - 0 = 3.$$

Число степеней свободы для такой системы не может быть более двух, так как число фаз не менее одной.

В зависимости от растворимости компонентов системы друг в друге, а также от их способности к образованию химических соединений диаграммы плавкости имеют различный вид.

На рисунках 4 – 12 приведены основные типы простейших диаграмм состояния (плавкости) двухкомпонентных систем.

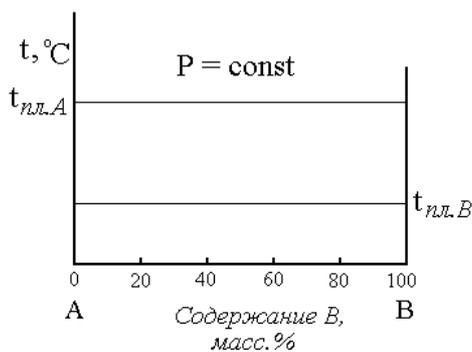


Рисунок 4

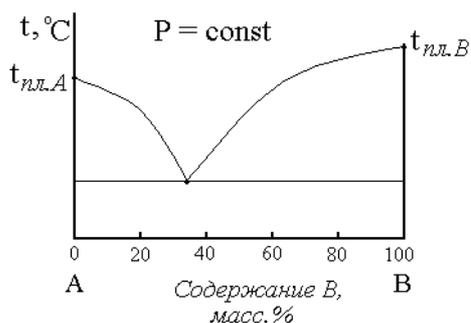


Рисунок 5

Рисунок 4 иллюстрирует вид диаграммы плавкости для двухкомпонентной системы веществ А и В, которые взаимно не растворимы ни в жидком, ни в твёрдом состояниях.

Если же в жидком состоянии вещества А и В неограниченно взаимно растворимы, но в твёрдом практически не растворимы, то диаграмма имеет вид, приведённый на рисунке 5.

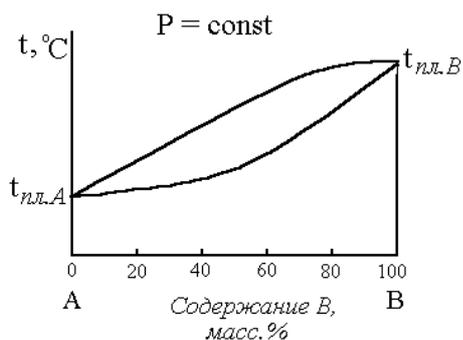


Рисунок 6

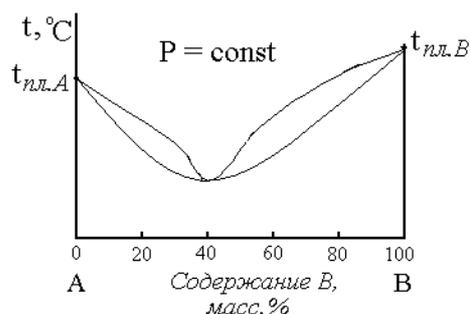


Рисунок 7

В тех случаях, когда вещества А и В неограниченно взаимно растворимы и в жидком состоянии, и в твёрдом состояниях, возможны два типа диаграмм, как это показано на рисунках 6 и 7.

Первый тип такой диаграммы характерен для систем, у которых вещества А и В имеют существенно отличающиеся значения температур плавления (рисунок 6). Второй тип имеет место в том случае, когда температуры плавления чистых веществ имеют близкие значения (рисунок 7).

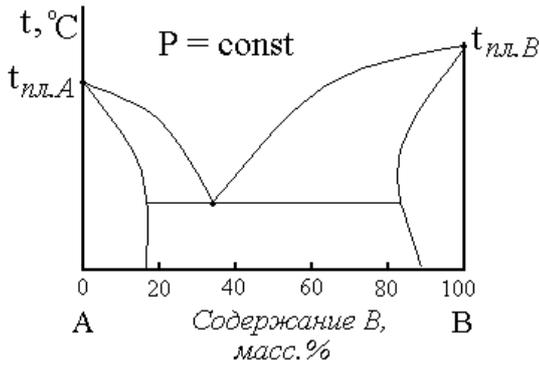


Рисунок 8

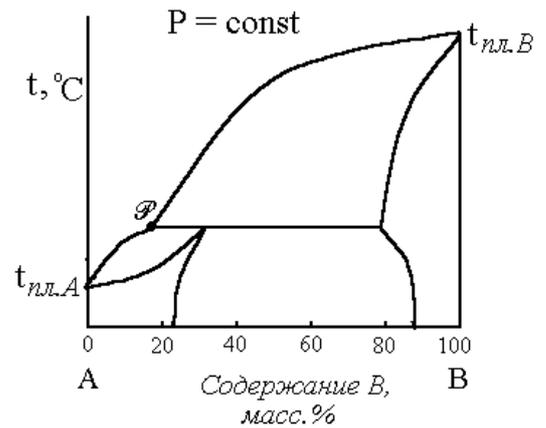


Рисунок 9

Диаграммы плавкости для веществ, которые неограниченно взаимно растворимы в жидком состоянии, но ограниченно растворимы в твёрдом, приведены на рисунках 8 и 9. Первый тип диаграммы (рисунок 8) соответствует случаю, когда температуры плавления чистых веществ имеют близкие значения, а второй (рисунок 9) - отличающиеся, причем значительно.

При определённых условиях (соотношениях) компонентов системы в системе может происходить образование новых химических соединений. Эти соединения при плавлении либо сохраняют свой состав (плавятся без разложения – конгруэнтно), или при определённой температуре разлагаются на исходные компоненты. Примеры таких диаграмм даны на рисунках 10 и 11.

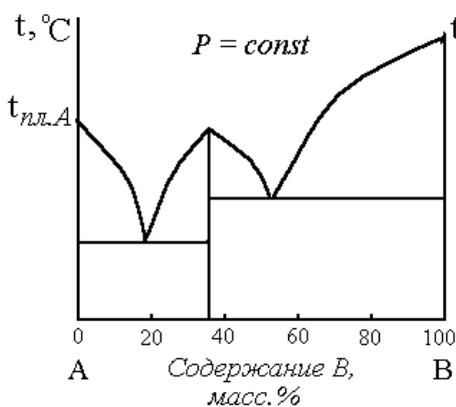


Рисунок 10

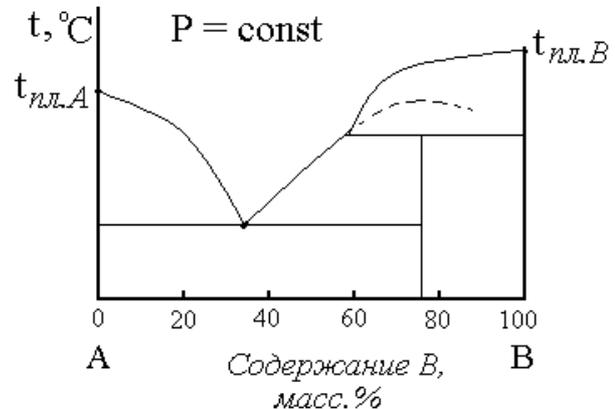


Рисунок 11

Возможность существования компонентов системы в нескольких кристаллических модификациях также находит своё отражение на диаграммах плавкости.

Например, на рисунке 12 показана диаграмма плавкости двухкомпонентной системы веществ А и В, которые неограниченно взаимно растворимы в жидком состоянии, практически не растворимы в твёрдом, причем одно из веществ (В) может существовать в двух кристаллических модификациях (α и β).

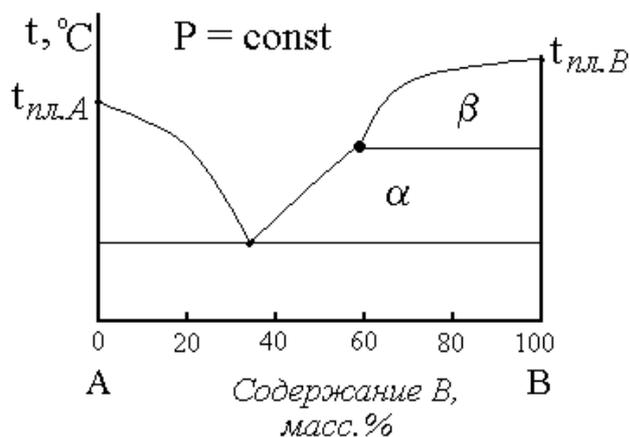


Рисунок 12

Кратко рассмотрим каждый из указанных выше типов простейших диаграмм плавкости.

1.9.1 ДИАГРАММА ПЛАВКОСТИ ДВУХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЫ ВЕЩЕСТВ ВЗАИМНО НЕ РАСТВОРИМЫХ НИ В ЖИДКОМ, НИ В ТВЁРДОМ СОСТОЯНИЯХ

Диаграмма плавкости такого типа приведена на рисунке 13.

Прямые линии ab и cd , проведённые параллельно оси составов через точки, отвечающие температурам плавления чистых веществ А и В, делят диаграмму на 3 области. Эти области диаграммы не включают в себя линии $0-c-a$ и $100-d-b$, перпендикулярные к оси составов, поскольку они относятся к однокомпонентным системам (чистым веществам А и В).

Область выше линии ab соответствует совокупности двухфазных состояний системы, в каждом из которых имеется две жидкие взаимно нерастворимые фазы - расплавленное вещество А(ж) и расплав вещества В(ж).

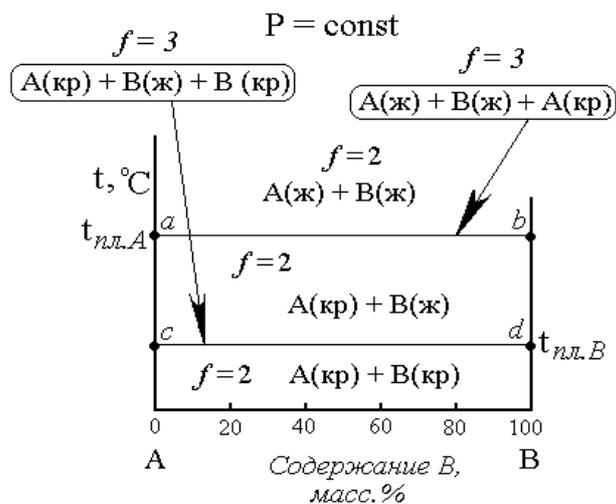


Рисунок 13

Область ниже линии cd также отвечает двухфазным состояниям системы, но в любом из них сосуществуют две твёрдые кристаллические взаимно нерастворимые фазы - кристаллы вещества А(кр.) и кристаллы вещества В(кр.). Между линиями ab и cd находится область двухфазных состояний системы, но здесь имеются кристаллы вещества А(кр.), имеющего более высокую температуру плавления, и расплав вещества В(ж). Следовательно, вариантность системы в состояниях, описываемых фигуративными точками, лежащими в этих областях диаграммы плавкости, будет равна

$$s = k - f + l = 2 - 2 + 1 = 1.$$

В состояниях, которым соответствуют точки, лежащие на линиях ab и cd (кроме точек a , b , c и d) в системе сосуществуют по три фазы. Система в этих состояниях является нонвариантной

$$s = k - f + l = 2 - 3 + 1 = 0.$$

Точки a и d характеризуют двухфазные состояния равновесия в однокомпонентных системах при температурах плавления чистых веществ А и В. Система в этих состояниях также безвариантна

$$s = k - f + l = 1 - 2 + 1 = 0.$$

Зная вариантность системы в различных состояниях, можно проанализировать характер изменения температуры при охлаждении или нагревании системы.

Примеры построения кривых охлаждения показаны на рисунке 14. Для построения кривых необходимо рядом с диаграммой, например, справа расположить оси координат «температура» – «время». На рисунке 14 показаны кривые охлаждения системы от температур, соответствующих расплавленному состоянию веществ, до температур, при которых вещества находятся в твёрдом состоянии.

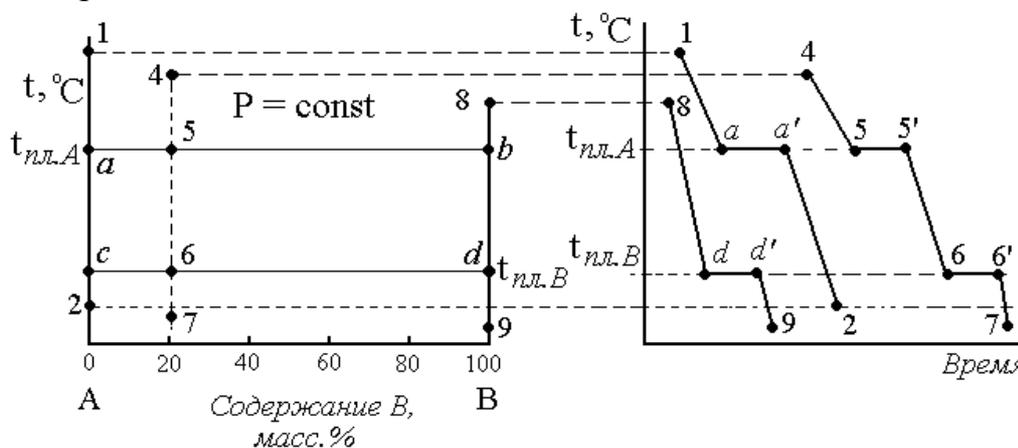


Рисунок 14

В состоянии, которому соответствует фигуративная точка 1, число степеней свободы равно

$$s_1 = k - f + 1 = 1 - 1 + 1 = 1.$$

Это означает, что один параметр (температура) может изменяться произвольным образом (участок 1-*a* на кривой охлаждения). Изменение температуры во времени будет носить линейный характер, если условия теплообмена будут равномерными. При охлаждении до температуры плавления вещества А (точка *a* на диаграмме) в системе начинается кристаллизация этого вещества. Система становится безвариантной

$$s_a = k - f + 1 = 1 - 2 + 1 = 0,$$

Таким образом, ни один из параметров состояния (и в том числе температура) не может изменяться до тех пор, пока в системе не изменится фазовый состав (число фаз). Поэтому на кривой охлаждения появляется участок *a-a'*, характеризующий неизменность температуры системы до момента завершения кристаллизации вещества А.

Как только последняя капля жидкости превратится в твёрдую фазу (кристалл), система станет моновариантной; дальнейшее изменение температуры будет соответствовать участку *a'-2* кривой охлаждения. Аналогичный характер изменения температуры наблюдается при охлаждении расплава вещества В (линия 8-*d-d'*-9), но площадка (*d-d'*), соответствующая остановке температуры до окончания кристаллизации, появляется при температуре плавления вещества В.

При охлаждении системы, исходному состоянию которой на диаграмме отвечает фигуративная точка 4, характер изменения температуры во времени описывается линией 4-5-5'-6-6'-7. Нарушение непрерывности на этой кривой охлаждения наблюдается дважды при температурах кристаллизации веществ А и В.

1.9.2 ДИАГРАММА ПЛАВКОСТИ ДВУХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЫ ВЕЩЕСТВ, НЕОГРАНИЧЕННО ВЗАИМНО РАСТВОРИМЫХ В ЖИДКОМ СОСТОЯНИИ И НЕ РАСТВОРИМЫХ В ТВЁРДОМ

Подобная диаграмма приведена на рисунке 15. Диаграмма плавкости такого вида характерна для двухкомпонентных систем: свинец - мышьяк (Pb - As), калий - натрий (K - Na), кадмий - висмут (Cd - Bi), свинец - сурьма (Pb - Sb), свинец - серебро (Pb - Ag) и др.

Кривая *a-e-d* на рисунке 15 является линией **ликвидуса**, выше которой находится область, соответствующая расплавленному состоянию системы. Вещества А и В неограниченно взаимно растворимы, поэтому расплав

двухкомпонентной системы состоит из одной жидкой фазы ($f = 1$) - расплава, содержащего оба вещества - Ж(A+B).

Кривая *b-e-c* является линией **солидуса**, ниже её находится двухфазная ($f = 2$) область, описывающая состояния системы, в которых имеются только твёрдые фазы - кристаллы обоих веществ, в данном случае кристаллы вещества А и кристаллы вещества В, на рисунке обозначенные, соответственно, как А(кр.) и В(кр.). Число степеней свободы для состояний системы, соответствующих этой гетерогенной области, например для точек *b* и *e* (рисунок 16), равно

$$s = k - f + 1 = 2 - 2 + 1 = 1$$

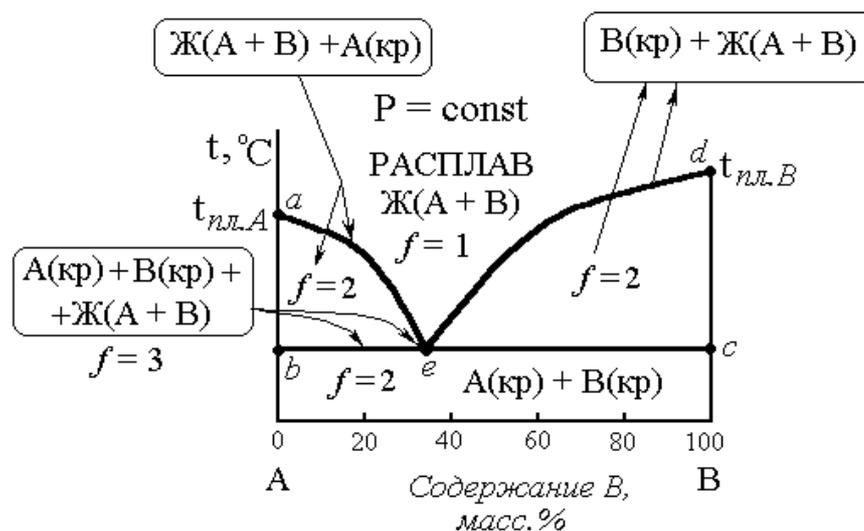


Рисунок 15

Между линиями ликвидуса и солидуса располагаются двухфазные гетерогенные области диаграммы (ограничены ломаными линиями *b-e-a* и *c-d-e*), где жидкий расплав определённого состава в равновесии сосуществует с кристаллами вещества А (область *a-e-b*) и вещества В (область *d-e-c*). В этих состояниях система также моновариантна, например,

$$s_{15} = s_{16} = 2 - 2 + 1 = 1.$$

Точка *e* на данной диаграмме называется **эвтектикой** (или **эвтектической точкой**). В условиях, когда параметры состояния системы отвечают положению эвтектической точки, расплав становится насыщенным сразу по двум компонентам. Поэтому из жидкой фазы одновременно выделяются (кристаллизуются) две твёрдые, в данном случае - кристаллы вещества А и кристаллы вещества В. В этом состоянии система не имеет степеней свободы

$$s_e = k - f + 1 = 2 - 3 + 1 = 0.$$

Рассмотрим характер кривых охлаждения системы из состояний, описываемых на диаграмме плавкости фигуративными точками 1, 3, 7, 9 и 13 (см. рисунок 16).

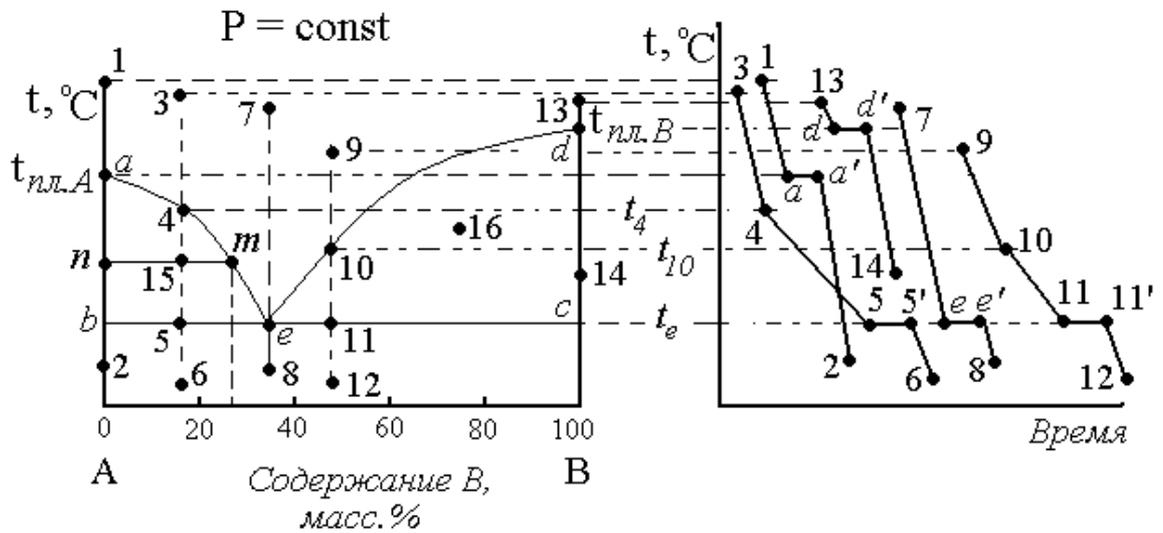


Рисунок 16.

Кривые охлаждения при переходе системы из состояний 1 и 13, в состояния 2 и 14 имеют горизонтальные площадки, положение которых по ординате соответствует температурам плавления чистых веществ А и В.

В остальном по внешнему виду эти кривые схожи с кривыми охлаждения, приведёнными на рисунке 14 для чистых компонентов (для точек 1 и 8).

Все точки отрезков 1-*a* и 13-*d* (за исключением самих точек *a* и *d*) соответствуют моновариантным состояниям системы

$$s_1 = s_{13} = k - f + 1 = 1 - 1 + 1 = 1.$$

В состоянии, описываемом на диаграмме фигуративной точкой *a*, система находится в невариантном состоянии

$$s_a = s_d = k - f + 1 = 1 - 2 + 1 = 0$$

и ни один из параметров (в том числе и температура) не может меняться до тех пор, пока в системе не изменится фазовый состав (число фаз), что отражается наличием на кривых охлаждения участков *a-a'* и *d-d'*. Как только последняя капля расплава превратится в твёрдую фазу (кристалл) система из безвариантного переходит в моновариантные состояния и дальнейшее изменение температуры характеризуется отрезками *a'-2* и *d'-14*.

В состояниях 3, 7 и 9 система состоит из двух компонентов и одной фазы, поэтому её вариантность равна

$$s_3 = s_7 = s_9 = k - f + 1 = 2 - 1 + 1 = 2$$

Следовательно, система бивариантна и уже два параметра (температура и состав) могут изменяться произвольно, не вызывая изменения фазового состава системы. Первоначально понижению температуры соответствует ход отрезков 3-4, 7-е и 9-10 на кривых охлаждения. Когда система придёт в состояния, которым на диаграмме соответствуют фигуративные точки 4, е и 10, лежащие на линии ликвидуса, характер изменения температуры станет несколько иным.

При охлаждении системы до температур t_4 и t_{10} процесс протекает при неизменных составах исходных расплавов (составы расплавов в состояниях 4 и 10 остаются такими же, как в состояниях 3 и 9, соответственно). Но при температурах t_4 и t_{10} концентрации компонентов в расплавах достигнут максимально возможных значений, то есть расплавы станут насыщенными, один из них по компоненту А (точка 4), а другой (точка 10) по компоненту В. Поэтому дальнейшее охлаждение системы ниже указанных температур, приводит к тому, что избыточные количества компонентов, превышающие содержание в насыщенном растворе, выделяется из расплавов в виде твёрдых фаз (в состоянии 4 появляются кристаллы вещества А, а в состоянии 10 – кристаллы вещества В). В состояниях 4 и 10 вариантность системы равна

$$s_4 = s_{10} = k - f + 1 = 2 - 2 + 1 = 1.$$

Как видно, температура может понижаться и далее, поскольку в системе имеется одна степень свободы, однако характер изменения температуры будет иным. Кристаллизация вещества является экзотермическим процессом и выпадение кристаллов вещества А (в состоянии 4) и В (состояние 10) сопровождается выделением тепла. Тепло кристаллизации, выступая в роли дополнительного источника энергии, является причиной снижения скорости охлаждения системы. Поэтому на кривых охлаждения угол наклона отрезков 4-5 и 10-11 к оси абсцисс меньше, чем у отрезков 3-4 и 9-10.

Переход системы из состояния 4 в состояние 5 при дальнейшем понижении температуры сопровождается ростом количества твёрдой фазы (кристаллов вещества А). Вследствие продолжающейся кристаллизации содержание компонента А в расплаве по мере охлаждения уменьшается, а компонента В - растёт.

В состоянии, которому соответствует фигуративная точка 10, всё обстоит аналогичным образом, но поскольку здесь идёт кристаллизация вещества В в расплаве увеличивается содержание вещества А, а концентрация В – уменьшается. Так, например, в состоянии 15 в равновесии находятся две фазы – кристаллы вещества А и расплав, содержащий оба компонента (А и В).

Для определения составов равновесных сосуществующих фаз через точку 15 нужно провести **ноду** – линию параллельную оси абсцисс от точки n , абсцисса которой показывает состав твёрдой фазы, до точки m , лежащей на

линии ликвидуса, абсцисса которой соответствует составу жидкой фазы. Рассуждая подобным образом для всех точек отрезка 4-5, можно сделать вывод, что охлаждение системы от температуры t_4 до t_5 сопровождается изменением состава расплава по линии 4- e , а при изменении от температуры t_{10} до t_{11} характер изменения состава жидкой фазы описывается отрезком 10- e .

При достижении температур $t_5 = t_{11}$ состояниям системы соответствуют точки 5 и 11. Состав жидкой фазы в обоих случаях характеризуется абсциссой эвтектической точки e . В этих состояниях жидкая фаза (расплав) становится насыщенным сразу и по веществу А и по веществу В. Поэтому в состояниях 5 и 11 из расплава кристаллизуются оба вещества А и В, число фаз увеличится до трёх, а система станет инвариантной

$$s_5 = s_{11} = k - f + 1 = 2 - 3 + 1 = 0.$$

Этой ситуации на кривых охлаждения соответствуют участки 5-5' и 11-11', параллельные оси времени. Температура системы будет оставаться неизменной до тех пор, пока не закристаллизуется последняя капля расплава. После исчезновения жидкой фазы в системе останутся две твёрдые фазы (состоящие из кристаллов веществ А и В в различных по количеству соотношениях). Далее характер изменения температуры на кривых охлаждения отражают участки 5'-6 и 11'-12. Следует обратить внимание, что наклон соответствующих отрезков кривых охлаждения зависит от теплофизических свойств равновесных фаз. Поэтому понятно, что охлаждение жидкой и твёрдых фаз идёт с различной скоростью, а углы наклона соответствующих участков кривых будут отличаться.

Рассмотрим характер изменения состава расплава при охлаждении системы от температуры, соответствующей положению точки 3, до температуры точки 6 (рисунок 17).

Первоначально до точки 4 состав расплава остаётся постоянным (линия 3-4 на рисунке 17). В состоянии 4 из расплава выделяются кристаллы вещества А, концентрация этого компонента в жидкой фазе снижается, изменение состава расплава описывается линией 4- e , являющейся частью линии ликвидуса. При достижении температуры t_e (точка 5) состав расплава соответствует абсциссе эвтектической точки e .

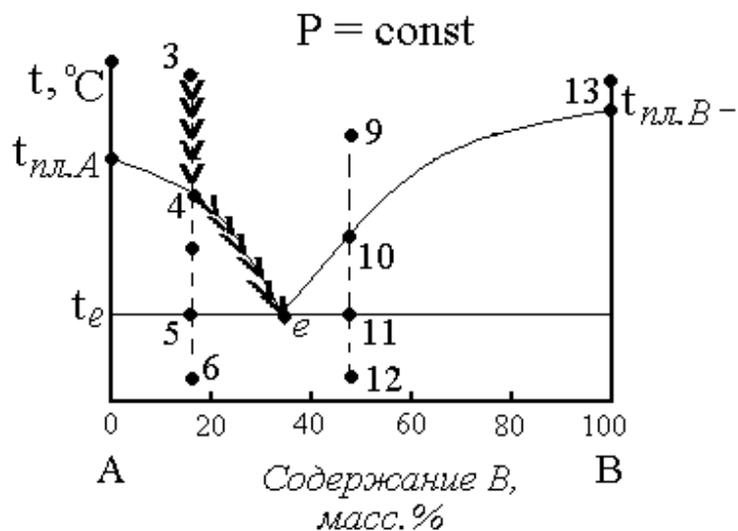


Рисунок 17

Далее температура остаётся неизменной до полного исчезновения жидкой фазы. Должно быть понятно, что при температуре t_e последняя капля расплава превращается в кристаллы.

Линия 3-4-е, получившая название **путь кристаллизации**, показывает изменение состава расплава в процессе охлаждения и кристаллизации. Условно эту линию часто изображают в виде «ёлочки».

В точке e , получившей название эвтектической, твёрдая эвтектическая смесь состоит из двух фаз. Поэтому, если состав охлаждаемого расплава соответствует эвтектической смеси (точка 7 на рисунке 16), то при температуре t_e сразу одновременно начнут выделяться кристаллы обоих веществ А и В, а их смесь затвердевает как индивидуальное вещество.

Чтобы понять, чем отличаются области ниже линии солидуса, расположенные слева и справа от эвтектики, нужно знать историю перехода системы в эти состояния. Так при охлаждении расплава 3 (рисунок 16) сначала происходит выделение из расплава и рост кристаллов вещества А, а затем кристаллизуется эвтектическая смесь, а в случае расплава 9 (рисунок 16) сначала появляются кристаллы вещества В и вслед за ними эвтектическая смесь. Поэтому левая область это крупные кристаллы А, как бы, сцементированные смесью мелких кристаллов А и В, а область справа - кристаллы В, сцементированные эвтектикой мелких кристаллов.

1.9.3 ПРАВИЛО РЫЧАГА

Позволяет рассчитать количества (в массовых единицах или в молях) равновесных сосуществующих фаз в гетерогенной системе.

Отношение масс (количество вещества) равновесных сосуществующих фаз обратно пропорционально отношению длин отрезков, на которые фигуративная точка делит ноду.

Пусть состоянию системы соответствует положение фигуративной точки g (см. рисунок 18).

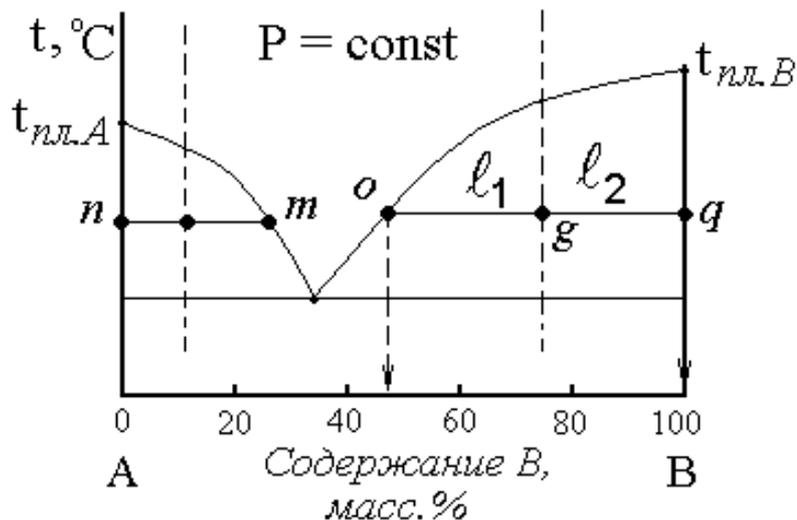


Рисунок 18

В равновесии здесь находятся две фазы : жидкая – расплав, содержащий компоненты А и В, и твёрдая - кристаллы вещества В. Состав (содержание компонентов в обеих фазах) можно определить с помощью следующих графических построений. Через точку g проводим **ноду**, горизонтальную линию от точки o (на линии ликвидуса) до точки q . Абсциссы точек o и q составы равновесных фаз - расплава и кристаллов В.

Если теперь массы равновесных фаз обозначить, соответственно, как $m_{ж}$ и $m_{кр}$, а длины отрезков og и gq выразить в величинах масштабной сетки оси абсцисс (в масс.%), то в соответствии с правилом рычага можно рассчитать соотношение между количествами фаз

$$\frac{m_{ж}}{m_{кр}} = \frac{\text{длина отрезка } gq}{\text{длина отрезка } og} = \frac{l_2}{l_1}$$

1.9.4 ТВЁРДЫЕ РАСТВОРЫ

Твёрдые растворы представляют собой однородные твёрдые кристаллические или аморфные вещества переменного состава, сохраняющие однородность при изменении состава. Примером кристаллических твёрдых растворов могут служить многие минералы, например, полевой шпат, а также металлические сплавы – сталь, бронзы и др. Аморфными твёрдыми растворами являются большинство стёкол.

По способности к взаимной растворимости компонентов различают **непрерывные** и **ограниченные** твёрдые растворы.

Для непрерывных твёрдых растворов характерны диаграммы плавкости, представленные на рисунках 6 и 7, а для ограниченных твёрдых растворов на рисунках 8 и 9.

По физическому строению твёрдые растворы подразделяют на несколько видов, основными из которых являются: **твёрдые растворы замещения** и **твёрдые растворы внедрения**.

Твёрдые растворы замещения образуют металлы, имеющие:

- близкие величины атомных радиусов (различие в объёмах атомов не более 15 %);
- сходное электронное строение;
- одинаковую форму кристаллических решёток (одинаковые или близкие кристаллографические характеристики: тип кристаллической решётки и межплоскостные расстояния).

При выполнении этих условий атомы одного металла, например, *B* могут последовательно замещать атомы другого металла, например, *A* (см. рисунок 19) в узлах кристаллической решётки.

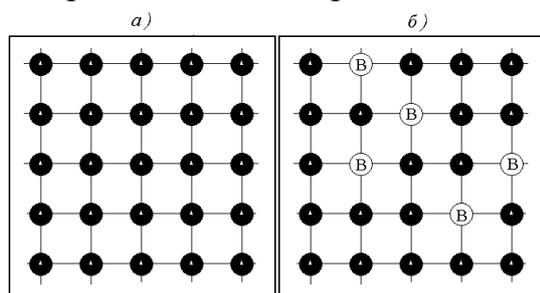


Рисунок 19

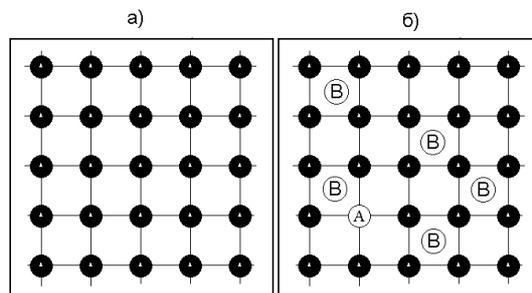


Рисунок 20

Твёрдые растворы внедрения образуются за счет проникновения (внедрения) в кристаллическую решётку металла атомов других химических элементов, как металлов, так и неметаллов (рисунок 20).

В этом случае атомы сорта *B* размещаются в междоузлиях кристаллической решётки металла *A*. При этом атомный радиус элемента *B* должен удовлетворять условию:

$$r_B \leq 0.57 \cdot r_A$$

1.9.5 ДИАГРАММА ПЛАВКОСТИ ДВУХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЫ ВЕЩЕСТВ НЕОГРАНИЧЕННО ВЗАИМНО РАСТВОРИМЫХ И В ЖИДКОМ, И В ТВЁРДОМ СОСТОЯНИЯХ

Вещества с такими свойствами образуют диаграммы плавкости двух видов (Рисунки 6 и 7).

Первый тип приведён на рисунке 21 и характерен для двухкомпонентных систем: свинец - олово (Pb - Sn), золото - платина (Au - Pt), золото - серебро (Au - Ag), свинец - медь (Pb - Cu), калий - рубидий (K - Rb), медь - никель (Cu - Ni) и др.

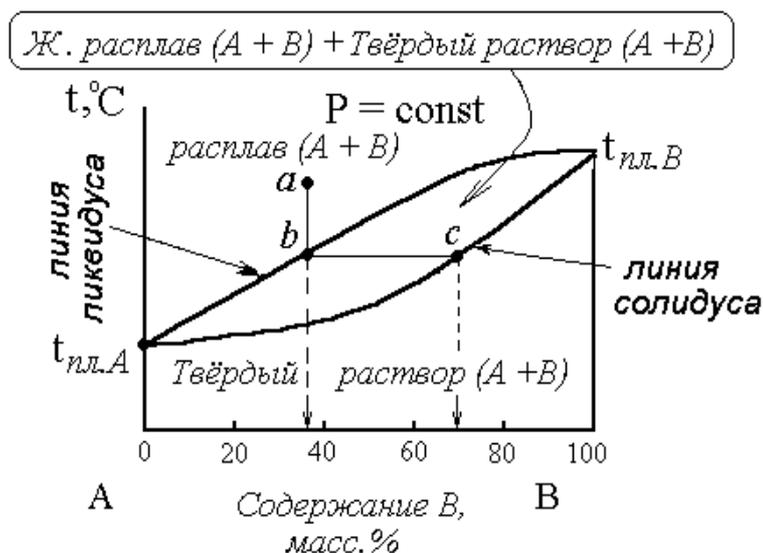


Рисунок 21

Линии ликвидуса и солидуса делят поле диаграммы на три части. Область выше линии ликвидуса соответствует расплавленному состоянию системы ($f = 1$). Ниже линии солидуса располагается область однофазных состояний, но здесь система существует в виде твёрдых растворов. Область между линиями ликвидуса и солидуса, включая сами линии, соответствует двухфазным равновесиям вида



Для определения состава гомогенной системы (возьмём, например, точку a на рисунке 21) просто следует опустить перпендикуляр на ось абсцисс.

В гетерогенной области (например, в точке b на рисунке 21) в равновесии находятся две фазы: жидкая (расплав, содержащий A и B) и твёрдая фаза (твёрдый раствор, также содержащий A и B). При определении состава каждой из фаз сначала проводим **ноду** (линия, соединяющая точки b и c), затем из точек, лежащих на линиях ликвидуса и солидуса, опускаем перпендикуляры на ось абсцисс.

Из рисунка 22 видно, что при охлаждении любого двухкомпонентного расплава до температур, соответствующих точкам на линии ликвидуса,

начинается кристаллизация не чистых веществ, а твёрдых растворов определённого состава. Пример построения кривых охлаждения для точек 4 и 8 приведён на рисунке 22. По мере охлаждения и кристаллизации система переходит из бивариантного в моновариантное состояние и обратно. Поэтому на кривых охлаждения появляются изломы в точках 5, 6, 9 и 10.

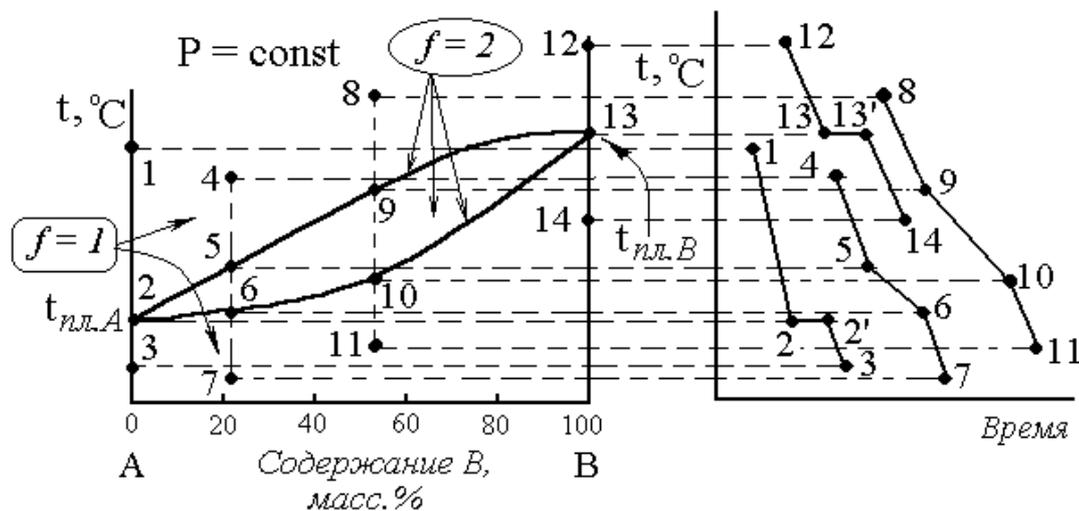


Рисунок 22

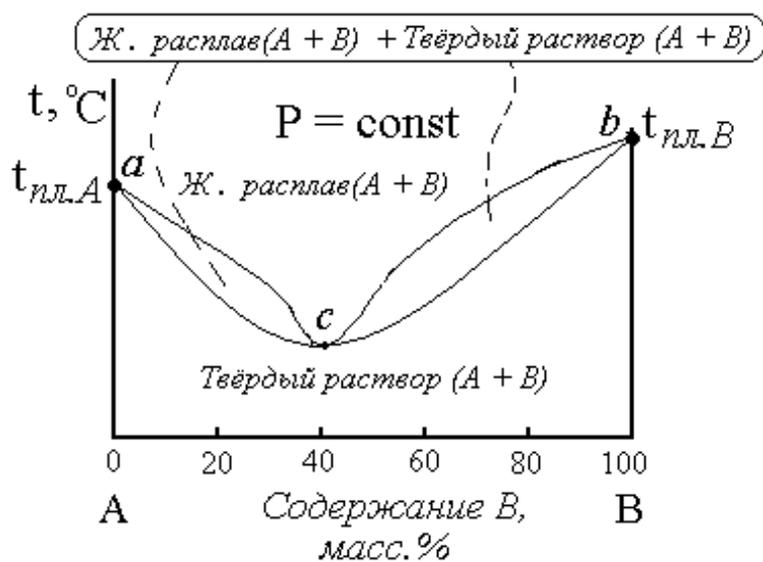


Рисунок 23

Другой вид диаграммы с неограниченной взаимной растворимостью компонентов и в жидком и в твёрдом состояниях (рисунок 23) наблюдается для веществ, имеющих близкие температуры плавления, это системы: медь - золото (Cu - Au), золото - никель (Au - Ni), никель - железо (Ni - Fe) и др. Кривые охлаждения для подобных диаграмм показаны на рисунке 24.

Точка *c* на рисунке 23 делит диаграмму на две части. Кривые ликвидуса и солидуса соприкасаются в этой точке и имеют общую касательную. Хорошо видно, что левая и правая части диаграммы, взятые в отдельности, по внешнему виду похожи на диаграмму, приведённую на рисунке 22.

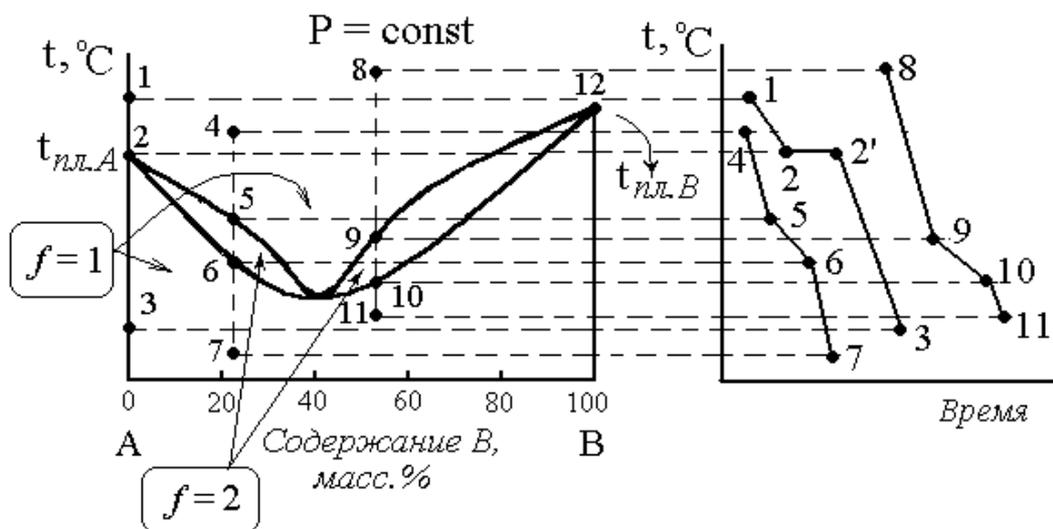


Рисунок 24

В состоянии, описываемом фигуративной точкой c , в равновесии находятся две фазы – расплав и твёрдый раствор, каждая из них содержит два компонента, причем состав (концентрации компонентов) в жидкой и твёрдой фазах одинаковы (в соответствии с правилом Розебома в точках экстремумов диаграмм плавкости равновесные твёрдая и жидкая фазы имеют одинаковый состав). Равенство составов равновесных фаз фиксируется ещё одним уравнением. Поэтому правило фаз в общем случае, когда переменными являются P и T , должно быть записано

$$s = k - f + 1,$$

а при неизменном давлении $P = \text{const}$

$$s = k - f,$$

то есть в точке c система находится в безвариантном состоянии,

$$s = k - f = 2 - 2 = 0$$

В таком случае, систему можно рассматривать как однокомпонентную. Поэтому анализ диаграммы на рисунке 23 и построение кривых охлаждения для левой и правой (относительно точки c) для её частей аналогичен ситуации, рассмотренной выше для рисунка 22.

1.9.6 ДИАГРАММА ПЛАВКОСТИ ДВУХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЫ ВЕЩЕСТВ, НЕОГРАНИЧЕННО ВЗАИМНО РАСТВОРИМЫХ В ЖИДКОМ СОСТОЯНИИ И ОГРАНИЧЕННО В ТВЁРДОМ

Подобная диаграмма представлена на рисунке 25.

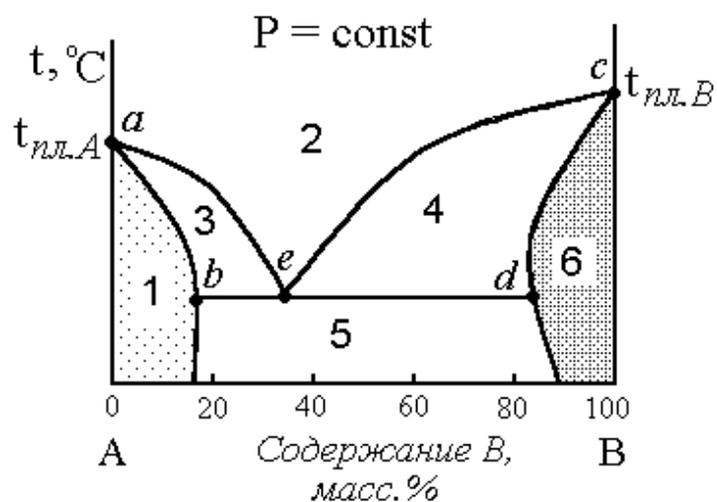


Рисунок 25

Такой тип диаграммы плавкости характерен, например, для систем золото – кобальт (Au – Co), серебро – медь (Ag – Cu), кадмий – цинк (Cd – Zn), хлорид меди(I) – хлорид серебра (CuCl – AgCl), нитрат натрия – нитрат калия (NaNO₃ – KNO₃) и др.

Линии ликвидуса (кривая *aec*) и солидуса (кривая *abedc*) делят поле диаграммы на шесть частей. Область 2, расположенная выше линии ликвидуса, соответствует расплавленному состоянию системы ($k = 2$, $f = 1$) с вариантностью в любой точке равной

$$s_2 = k - f + 1 = 2 - 1 + 1 = 2.$$

При охлаждении системы до температур, соответствующих точкам, лежащим на линии ликвидуса, расплав становится насыщенным или относительно твёрдого раствора вещества А в В (**α -твёрдый раствор**) или относительно твёрдого раствора вещества В в А (**β -твёрдый раствор**). Поэтому при этих температурах из расплава выделяются не чистые вещества, а кристаллы соответствующего твёрдого раствора. Эвтектическая точка *e*, соответствует состоянию, где в равновесии сосуществуют три фазы: расплав и два твёрдых раствора (кристаллы α -твёрдого раствора и β -твёрдого раствора).

На рисунке 25 области 1 и 6 соответствуют однофазному состоянию системы в виде твёрдых растворов, их называют областями ограниченной взаимной растворимости компонентов А и В в твёрдом состоянии ($k=2$, $f=1$), они показаны штриховкой. Область 1 соответствует α -твёрдому раствору, а область 6 – β -твёрдому раствору. Точки этих областей характеризуют бивариантное состояние системы, так, например, для точки 4 (рисунок 26) число степеней свободы равно

$$s_4 = k - f + 1 = 2 - 1 + 1 = 2.$$

Гетерогенным равновесиям вида

$РАСПЛАВ(A + B) \rightleftharpoons ТВЁРДЫЙ \text{ РАСТВОР}(A + B)$

отвечают области 3 и 4 на рисунке 25

На рисунке 26 приведены примеры построения кривых охлаждения для расплавов различных составов. Как и в предыдущем примере на этом рисунке не показаны кривые охлаждения для чистых компонентов.

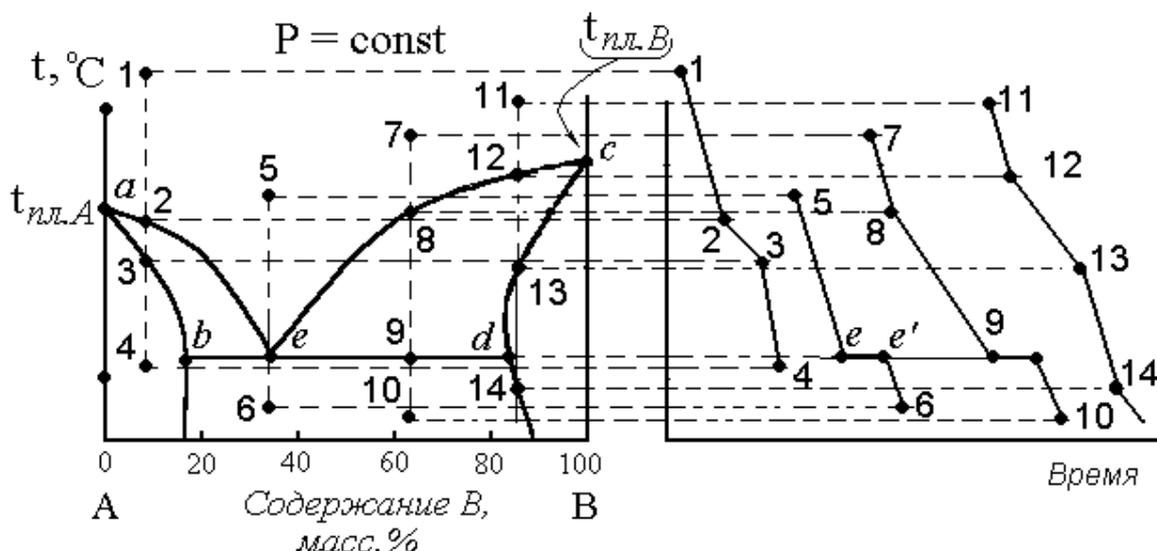


Рисунок 26

Другой вид диаграммы с ограниченной взаимной растворимостью компонентов в твёрдом состоянии наблюдается для веществ, имеющих существенно различающиеся температуры плавления, это системы: серебро - платина (Ag - Pt), кадмий - ртуть (Cd - Hg), медь - кобальт (Cu - Co) и др. (рисунки 27 и 28)

Линии ликвидуса (apd) и солидуса ($abcd$) делят поле диаграммы на области, фазовый состав которых показан на рисунке 27. Хорошо видно, что при увеличении содержания компонента В температура начала равновесной кристаллизации расплава увеличивается.

Особый интерес на этой диаграмме представляет точка p , называемая **перитектической**. Перитектический расплав более богат компонентом А, чем находящиеся с ним в равновесии α - и β - твёрдые растворы (сравните абсциссы точек p , b и c на рисунке 27). Вариантичность системы в точках на линии pc равна нулю, поскольку в каждом из этих состояний в равновесии находятся три фазы, поэтому перитектическое превращение происходит при неизменной температуре, а на кривых охлаждения появляются горизонтальные участки 7 – 7' и 11-11'.

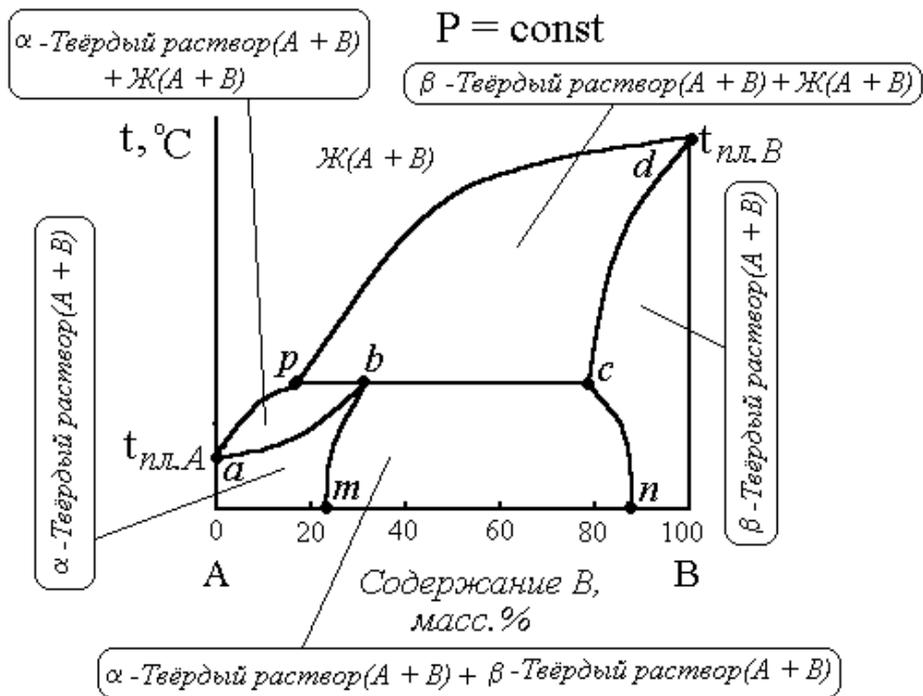


Рисунок 27

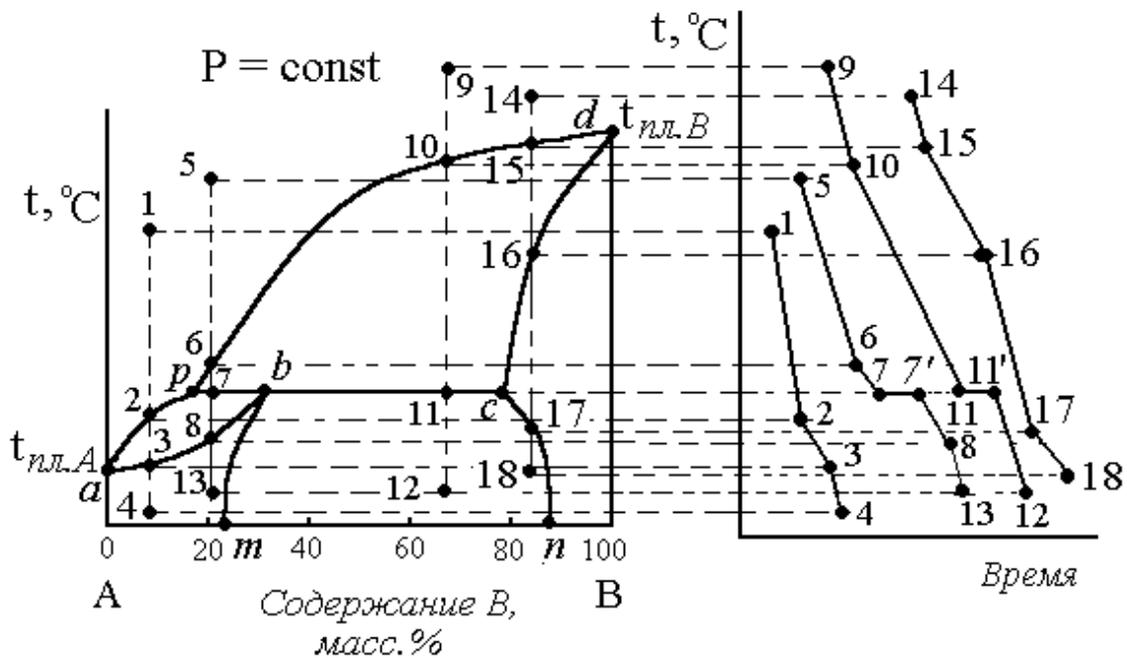


Рисунок 28

В этих состояниях две фазы (расплав и кристаллы β -твёрдого раствора) превращаются в кристаллы α -твёрдого раствора. Перитектическое превращение продолжается до тех пор, пока число фаз в системе не уменьшится до двух.

1.9.7 ДИАГРАММА ПЛАВКОСТИ ДВУХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЫ ВЕЩЕСТВ, ОБРАЗУЮЩИХ УСТОЙЧИВЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

В ряде случаев взаимодействие между компонентами системы, взятыми в определённых количественных соотношениях, приводит к образованию новых химических соединений (их число может быть различным). Если образуется одно химическое соединение и оно является устойчивым, т.е. плавится без разложения - **конгруэнтно** (состав жидкой и твёрдой фаз одинаков, поскольку обе фазы представляют собой одно и то же химическое соединение), то на диаграмме плавкости появляется экстремум (точка *c* на рисунке 29). Таких пиков на диаграмме может быть несколько, по числу образуемых соединений.

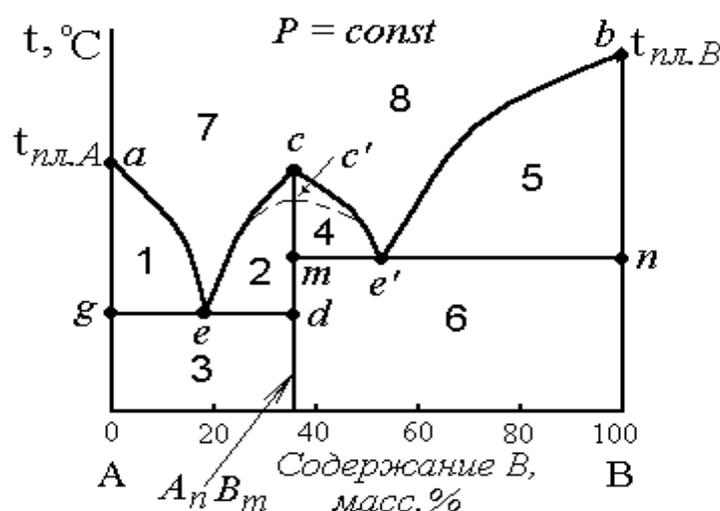


Рисунок 29

Точка *c*, называемая сингулярной точкой, характеризует состав и температуру плавления химического соединения $A_n B_m$.

Если соединение подвергается частичной термической диссоциации



то температура кристаллизации $A_n B_m$ несколько снижается (чем выше степень диссоциации, тем ниже температура кристаллизации) и вершина пика становится менее заострённой. На рисунке 29 такой случай показан пунктирной линией. Точку *c'* называют **дистектикой**.

Линии ликвидуса (*aec* и *ce'b*) и солидуса (*ged* и *ne'm*) разделяют поле диаграммы на восемь частей. Для анализа диаграмму удобно разбить на 2 более простых, как это показано на рисунке 30.

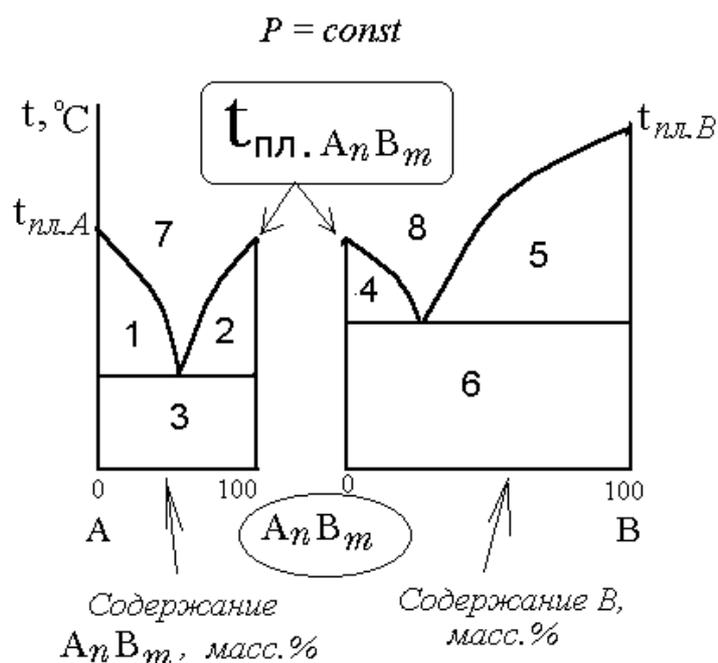


Рисунок 30

Хорошо видно, что в результате проведённой операции вместо одной диаграммы получилось две простых, по внешнему виду и по сути ничем не отличающихся от приведённых на рисунке 15.

Левую и правую диаграммы можно рассматривать как диаграммы плавкости двухкомпонентных систем веществ $A - A_nB_m$ и $A_nB_m - B$, которые неограниченно взаимно растворимы в жидком и практически не растворимы в твёрдом состояниях. То есть в данном случае имеется две эвтектики, у каждой из них свой состав и своя температура. Такое разбиение диаграммы в данном случае не просто методический приём, поскольку соединение вида A_nB_m реально существует, его можно получить в чистом виде и по экспериментальным данным построить обе части диаграммы. Кривые охлаждения для каждой из половинок диаграммы аналогичны приведенным на рисунке 16, поэтому в данном случае рекомендуется изобразить их самостоятельно.

Для построения кривых охлаждения нужно лишь учесть особенности фазового состава различных частей диаграммы на рисунке 29. Так, выше линии ликвидуса находятся гомогенные области: 7 – расплав ($A + A_nB_m$); 8 – расплав ($A_nB_m + B$). Гетерогенные области располагаются ниже ликвидуса и соответствуют равновесиям: 1 - расплава ($A + A_nB_m$) и кристаллов A ; 2 - расплава ($A + A_nB_m$) и кристаллов A_nB_m ; 3 – твёрдая эвтектическая смесь (кристаллы $A + A_nB_m$) и кристаллы A ; 4 - расплава ($A_nB_m + B$) и кристаллов A_nB_m ; 5 - расплава ($B + A_nB_m$) и кристаллов B ; 6 – твёрдая эвтектическая смесь (кристаллы $B + A_nB_m$) и кристаллы B .

Рассмотренный тип диаграммы плавкости характерен для системы магний – свинец (одно соединение $PbMg_2$ и один пик на диаграмме). Если вещества А и В образуют не одно, а несколько соединений, плавящихся конгруэнтно, то каждому из них на диаграмме отвечает своя сингулярная точка. Примерами систем, в которых образуются несколько химических соединений могут служить системы : кальций – серебро, медь – магний, олово – церий, оксид алюминия – оксид кальция и др. Особенно много видов соединений образуется в водно-солевых и солевых системах (образуются кристаллогидраты с различным содержанием молекул воды).

1.9.8 ДИАГРАММА ПЛАВКОСТИ ДВУХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЫ ВЕЩЕСТВ, ОБРАЗУЮЩИХ НЕУСТОЙЧИВЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

На рисунке 31 приведён пример диаграммы плавкости для веществ образующих неустойчивые химические соединения, плавящиеся **инконгруэнтно** (с разложением).

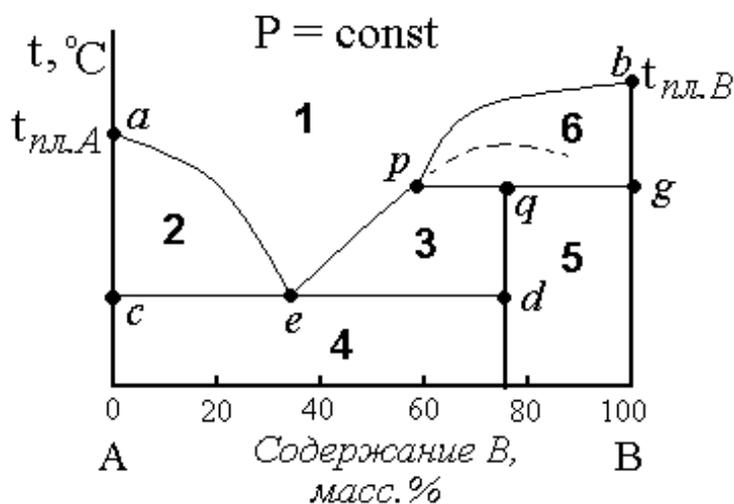


Рисунок 31

В отличие от конгруэнтного плавления, состав жидкой фазы, появляющейся при нагревании A_nB_m , не совпадает с составом кристаллов, поскольку исходное соединение нацело разлагается (термически диссоциирует) по схеме



Примером веществ, образующих неустойчивые соединения, могут служить системы Au – Sb, CuCl – KCl и др.

На рисунке 31 имеются и эвтектическая точка e , и перитектика p . Химическое соединение компоненты А и В образуют при содержании В около

80 %. Выше температуры, соответствующей положению линии pq , соединение существовать не может, так как разлагается по указанной выше схеме. Максимум (показан пунктиром), отвечающий температуре плавления химического соединения, в данном случае не проявляется.

Линиями ликвидуса (кривая $aepb$) и солидуса (линии ced и gq) поле диаграммы на рисунке 31 разделено на 6 частей, имеющих следующий фазовый состав: 1 – расплав ($f = 1$), 2 – расплав в равновесии с кристаллами A ($f = 2$), 3 – расплав в равновесии с кристаллами химического соединения A_nB_m ($f = 2$), 4 – смесь кристаллов A и A_nB_m ($f = 2$), 5 – смесь кристаллов A_nB_m и B ($f = 2$), в состояниях, которым соответствуют точки на линиях cd и pg , в равновесии находятся по три фазы.

В связи с ограниченностью объёма данного издания кривые охлаждения для системы, приведённой на рисунке 31, рекомендуется построить самостоятельно.

1.9.9 ДИАГРАММА ПЛАВКОСТИ ДВУХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЫ ВЕЩЕСТВ, ОДНО ИЗ КОТОРЫХ МОЖЕТ СУЩЕСТВОВАТЬ В ДВУХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МОДИФИКАЦИЯХ

Подобная диаграмма приведена на рисунке 12. Усвоив особенности диаграмм плавкости, на которых имеются точки эвтектики и перитектики, нетрудно проанализировать и эту диаграмму.

В приложении дан список дополнительной литературы для самостоятельной работы, которая поможет усвоению данного материала и будет полезной при изучении других материаловедческих дисциплин.

2 ОСНОВЫ УЧЕНИЯ О РАСТВОРАХ

2.1 ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Растворы являются разновидностью дисперсных систем. **Дисперсными** называются физико-химические системы, в которых частицы одного или нескольких веществ (называемых **диспергированными**) каким-то образом распределены в веществе, называемом **дисперсионной средой**.

В таблице 1 приведена классификация дисперсных систем в зависимости от размеров составляющих их частиц и устойчивости.

Таблица 1 - Классификация дисперсных систем

Тип дисперсной системы	Размеры частиц диспергированного вещества, см	Устойчивость и однородность дисперсной системы
Грубодисперсные (суспензии, взвеси)	$10^{-3} - 10^{-5}$	Неустойчивы, гетерогенны
Тонкодисперсные (коллоидные растворы)	$10^{-5} - 10^{-7}$	Довольно устойчивы, микрогетерогенны
Молекулярно-дисперсные (истинные растворы)	$\sim 10^{-8} - 10^{-9}$	Весьма устойчивы, гомогенны

На практике наиболее часто встречаются дисперсные системы, в которых дисперсионной средой является жидкость. В частности, к ним, например, относятся такие важные природные системы как: кровь, молоко, морская и речная вода и др.

Свойства жидких дисперсных систем и их поведение зависят от: состава, размера частиц диспергированного вещества, а также характера взаимодействий между частицами в дисперсной системе.

Условные обозначения рассматриваемых дисперсных систем в зависимости от агрегатного состояния дисперсионной среды и диспергированного вещества даны в таблице 2.

В рамках учебной программы в пособии рассматриваются только истинные растворы.

Истинными растворами (далее просто растворами) называют однородные дисперсные системы, состоящие из двух или более компонентов, в которых диспергированное вещество распределено в дисперсионной среде в виде молекул или ионов. Истинные растворы не отстаиваются и устойчивы к физическим воздействиям (если, конечно, в системе не происходит химических превращений).

В зависимости от агрегатного состояния растворы бывают: твердыми (например, сплавы некоторых металлов), жидкими (например, соли в воде и др.) и газообразными (воздух и другие газовые смеси). Ниже более подробно будут рассмотрены растворы, находящиеся в жидком состоянии.

Таблица 2 - Условные обозначения дисперсных систем

Агрегатное состояние		Условное обозначение дисперсионной системы
диспергированного вещества	дисперсной среды	
ГАЗ ЖИДКОСТЬ ТВЕРДОЕ	ЖИДКОСТЬ	ГАЗ – ЖИДКОСТЬ ЖИДКОСТЬ – ЖИДКОСТЬ ТВЕРДОЕ – ЖИДКОСТЬ

Раствор - однородная (гомогенная) система переменного состава, состоящая из двух или более компонентов (растворителя и растворенных веществ), а также продуктов их взаимодействия.

Растворителем принято называть тот компонент раствора, который в процессе растворения не изменяет своего агрегатного состояния. Например, при растворении газа в жидкости получается раствор в жидком состоянии:



Следовательно, жидкость выступает в роли растворителя, а газ является растворенным веществом. В том случае, если взятые для приготовления раствора компоненты находились в том же состоянии, что и полученный раствор, то растворителем считают тот компонент, который в количественном отношении преобладает.

Растворы обычно образуются в результате самопроизвольно протекающих процессов, когда два вещества (компонента) приводятся в соприкосновение, поэтому растворение сопровождается уменьшением энергии Гиббса ($\Delta G < 0$) и ростом энтропии ($\Delta S > 0$). Процесс растворения можно представить следующим образом:

1. Разрушение структуры растворяемого вещества (например, кристаллической решетки) - процесс идет с поглощением энергии:

$$\Delta H_{\text{реш}} > 0.$$

2. Взаимодействие молекул растворителя с частицами растворяемого вещества (**сольватация**), сопровождающееся выделением тепла:

$$\Delta H_{\text{сольв}} < 0.$$

Тогда теплота растворения будет равна сумме тепловых эффектов:

$$\Delta H_{\text{раств}} = \Delta H_{\text{реш}} + \Delta H_{\text{сольв}},$$

а знак величины теплового эффекта растворения будет зависеть от соотношения между энергией разрушения кристаллической решетки и теплотой сольватации:

$$\Delta H_{\text{раств}} > 0 \quad , \quad \text{если} \quad | \Delta H_{\text{реш}} | > | \Delta H_{\text{сольв}} |$$

и

$$\Delta H_{\text{раств}} < 0 \quad , \quad \text{если} \quad | \Delta H_{\text{реш}} | < | \Delta H_{\text{сольв}} |$$

3. Диффузия сольватированных частиц в объеме растворителя.

Сольватацией называется процесс взаимодействия молекул растворителя и растворенного вещества, а получаемые продукты - **сольватами**. Сольваты являются нестойкими соединениями растворителя и растворенного вещества. В водных растворах этот процесс называется **гидратацией**, а его продукты - **гидратами**. Образование сольватов подтверждается опытом. Например, при растворении белого порошка сульфата меди (CuSO_4) в воде полученный раствор приобретает голубую окраску за счет образования гидратированных катионов меди ($\text{Cu}^{2+} \cdot n\text{H}_2\text{O}$). При осторожном выпаривании раствора выпадают кристаллы пентагидрата сульфата меди ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), сохраняющие голубую окраску водного раствора. При интенсивном нагревании вода удаляется и вновь образуется белый порошок CuSO_4 .

В настоящее время общей (единой) теории растворов (теории, которая позволяла бы прогнозировать все свойства растворов на основании свойств исходных компонентов и составу раствора) нет. Растворы - очень сложные системы, свойства которых определяются параметрами состояния (P, T, состав) и поскольку нет единой теории растворов, то не существует, пока, и уравнения состояния. Поэтому лишь в частных случаях (для идеальных систем) на основании свойств исходных веществ удается предсказать свойства растворов. К **идеальным растворам** относятся такие системы, при образовании которых не происходит изменений объема ($\Delta V = 0$), теплота образования раствора равна нулю ($\Delta H = 0$), а изменение энтропии (ΔS) (при неизменной температуре) вычисляется так же, как при смешении идеальных газов

Анализируя свойства растворов, здесь и далее для свойств растворителя будем в обозначениях ставить подстрочный индекс 1 (например, C_1 , V_1 , ρ_1 и т.д.), для растворенного вещества - 2 (например, C_2 , V_2 , ρ_2 и т.д.) и без индекса будем обозначать свойства самого раствора (например, V , ρ и т.д.).

Растворы, как и механические смеси, имеют переменный состав, но однородны по объему, как и химические соединения.

Существуют два взгляда на строение и свойства растворов: физическая теория растворов (М.В.Ломоносов, Вант-Гофф, С.Аррениус) и химическая теория растворов (Д.И.Менделеев).

Физическая концепция строения растворов основана на том предположении, что при растворении веществ друг в друге происходит только лишь механическое перераспределение молекул растворяемого вещества среди молекул растворителя. Это действительно имеет место, когда энергия взаимодействия между одинаковыми частицами (ϵ_{1-1} и ϵ_{2-2}) и различными (ϵ_{1-2}) в растворе примерно одинаковы ($\epsilon_{1-1} \approx \epsilon_{2-2} \approx \epsilon_{1-2}$), а также равны объёмы, занятые молекулами компонентов раствора ($V_1 \approx V_2$). Если эти условия не выполняются, то физическая теория не может адекватно описать все свойства растворов, и их рассматривают с позиций химической теории строения растворов, т.е. считают, что растворение представляет собой процесс химического превращения (взаимодействия) веществ.

ПРИМЕР:

Согласно физической теории растворов их свойства являются аддитивной функцией свойств исходных компонентов. Так, например, плотность (ρ) раствора выражается через плотности растворителя (ρ_1) и растворенного вещества (ρ_2) пропорционально их мольным долям (X_1 и X_2):

$$\rho = \rho_1 X_1 + \rho_2 X_2$$

Приготовим водный раствор серной кислоты, для чего возьмем 50г H_2O ($\rho_1 = 1$ г/мл) и 50 г H_2SO_4 ($\rho_2 = 1.83$ г/мл). При смешении получится раствор массой 100 г с плотностью $\rho = 1.325$ г/см, объём которого равен $V = 1.68$ мл.

В соответствии с физической теорией растворов объём полученного раствора должен быть равен сумме объёмов воды и кислоты:

$$V = V_1 + V_2 = (50/1) + (50/1.83) = 77.32 \text{ мл.}$$

Как видно, объём полученного раствора отличается от рассчитанного в соответствии с физической теорией на величину:

$$\Delta V = 77.32 - 71.68 = 5.64 \text{ мл.}$$

При образовании раствора вследствие химического взаимодействия между молекулами воды и кислоты выделяется большое количество теплоты и происходит сжатие раствора. Для сравнения укажем, что, например, для изменения объёма жидкой воды на такую величину необходимо приложить давление в 2000 атмосфер

2.2 ОСНОВНЫЕ СПОСОБЫ ИЗУЧЕНИЯ РАСТВОРОВ

1. Изучение плотности растворов в зависимости от состава. По величине плотности можно вычислить молярный объём, оценить изменение объёма при образовании раствора и судить о расстояниях между частицами, что даёт информацию о взаимодействии между ними.

2. Изучение давления насыщенного пара над растворами (тензометрические исследования). Зная величины парциальных давлений насыщенного пара компонентов можно определить их активность.

3. Термохимические исследования растворов: а) определение тепловых эффектов при растворении и смешении растворов; б) изучение теплоёмкости растворов.

Полученная при термохимических исследованиях информация позволяет оценить энергию взаимодействий между частицами в растворах.

2.3 РАСТВОРИМОСТЬ ВЕЩЕСТВА

Под растворимостью вещества понимают его способность образовывать однородную (по составу и свойствам) систему с другим веществом, выполняющим функцию растворителя. Другими словами растворимость характеризует способность частиц растворяемого вещества равномерно распределяться между частицами растворителя.

Растворимость связана с характером сил взаимодействий, возникающих в растворе между содержащимися в нем частицами. В растворе между частицами (молекулами, ионами) действуют: силы притяжения и отталкивания; специфические силы, действующие на коротких расстояниях (донорно-акцепторные и водородные связи); неспецифические силы, действующие на больших расстояниях (ион-дипольные взаимодействия) и другие.

Наибольшая взаимная растворимость достигается в тех случаях, когда эти силы имеют подобный (сходный) характер. Неполярные или малополярные вещества хорошо растворяются в неполярных растворителях. Например, эфир (малополярное соединение) хорошо растворяется в бензоле (неполярном растворителе), а в воде (полярном растворителе) эфир растворяется плохо. Вода является хорошим растворителем для полярных соединений, поскольку, кроме того, что молекулы H_2O обладают значительной полярностью, при таком сочетании (полярное растворенное вещество - полярный растворитель) сохраняется характер связей, существовавший в исходных компонентах.

Мерой растворимости вещества в данном растворителе является его содержание в насыщенном растворе. Содержание растворенного вещества в насыщенном растворе (состав насыщенного раствора) обычно выражают с

помощью коэффициента растворимости. Содержание растворенного вещества в растворе можно также выразить в массовых и мольных долях (процентах), единицах молярной (C_M , моль/л) и моляльной (m , моль/кг растворителя) концентраций.

Коэффициент растворимости показывает массу растворенного вещества, приходящуюся на определенное количество растворителя в насыщенном при данной температуре растворе. Величины коэффициентов растворимости при различных температурах приводятся в справочниках в следующих единицах измерения: [г/(кг растворителя)] или [г/(кг H_2O)], [г/(л растворителя)] или [г/(л H_2O)].

2.4. АБСОРБЦИЯ

Процессы с участием газообразных веществ и жидкостей широко применяются в химической промышленности. Это: абсорбция и десорбция газов, испарение и конденсация паров, дистилляция и ректификация, пиролиз жидкостей и др.

В системе ГАЗ - ЖИДКОСТЬ особый интерес представляют абсорбционно-десорбционные процессы.

Абсорбцией называют процесс поглощения газов жидкостями. В том случае, если абсорбция сопровождается химической реакцией газа с жидкостью, то такой процесс называется **хемосорбцией**.

Сорбционные процессы широко представлены в химической технологии и являются составной частью многих производств, например, таких как производства кислот: соляной, серной, азотной, фосфорной, а также аммиака, соды.

Десорбция представляет собой процесс обратный абсорбции, в ходе которого из жидкости происходит выделение растворенных в ней газов. В промышленности применяется так же часто, как и абсорбция.

2.5 РАСТВОРИМОСТЬ ГАЗОВ В ЖИДКОСТЯХ.

Растворимость газов в жидкостях изменяется в широких пределах в зависимости от: температуры, давления, природы газа и растворителя.

2.5.1 ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА РАСТВОРИМОСТЬ ГАЗА В ЖИДКОСТЯХ

При неизменной температуре зависимость растворимости газа в жидкостях от давления описывается **законом Генри**.

Согласно этому закону **масса растворенного при постоянной температуре газа прямо пропорциональна его давлению:**

$$C_2 = K_G \cdot P_2 \quad (23)$$

где C_2 - массовая концентрация газа в растворе;

K_G - коэффициент пропорциональности (константа Генри) ;

P_2 - давление газа.

Зависимость растворимости газа в жидкостях, описываемая законом Генри, согласуется с принципом Ле Шателье. Действительно, поскольку растворитель (по сравнению с газом) является относительно мало летучим, равновесие между количествами компонентов в жидкой и паровой фазах можно представить схемой:



Растворение газа в жидкости сопровождается уменьшением объёма системы ($\Delta V < 0$), а, следовательно, с увеличением давления содержание газа в растворе должно увеличиваться.

Отклонения от закона Генри (рисунки 32 и 33) наблюдаются при наличии в растворе химического взаимодействия между молекулами газа и растворителя (например, $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$, $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$, $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$), а также при высоких давлениях.

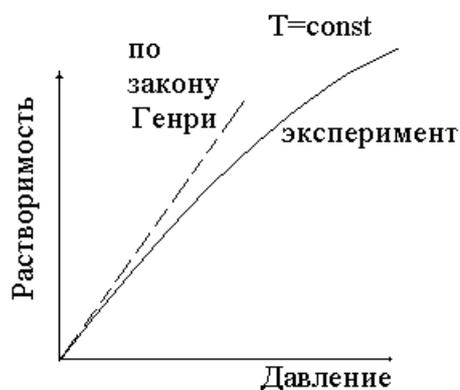


Рисунок 32 - Зависимость растворимости диоксида углерода в воде

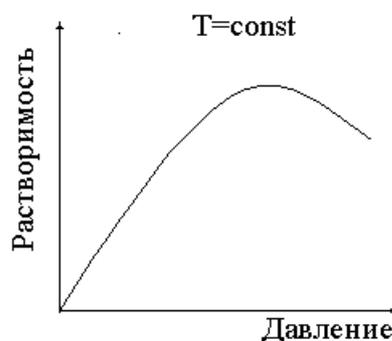


Рисунок 33 - Зависимость растворимости азота в диоксиде серы

Растворимость смеси идеальных газов подчиняется **закону Дальтона**, в соответствии с которым, **растворимость каждого компонента газовой смеси прямо пропорциональна его парциальному давлению и практически не зависит от присутствия других газообразных компонентов.**

Закон Генри строго применим для описания растворения газов с образованием разбавленных растворов при отсутствии заметного взаимодействия газа с растворителем.

Растворимость газа в жидкости выражают при помощи коэффициента растворимости (α) или коэффициента абсорбции (β). Коэффициент растворимости газа при нормальных условиях выражают величиной объёма газа (в см^3 или в мл) растворяющегося в единичном объёме растворителя (в 1 л или 1000 мл):

$$\alpha = V^{\text{газ}}/V_{\text{растворителя}} = V_{0,2}/V_{\text{растворителя}}$$

и

$$\beta = \alpha \cdot 273/T$$

2.5.2 ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА РАСТВОРИМОСТЬ ГАЗА В ЖИДКОСТИ

Влияние температуры на равновесие:



можно проанализировать с позиций принципа Ле Шателье.

Растворение газов в жидкостях обычно сопровождается выделением тепла ($\Delta H_{\text{раств}} < 0$), поэтому, в соответствии с принципом Ле Шателье, с ростом температуры растворимость газа в жидкости уменьшается. Так, например, при кипячении можно из водного раствора удалить практически весь растворенный газ (рисунок 34).

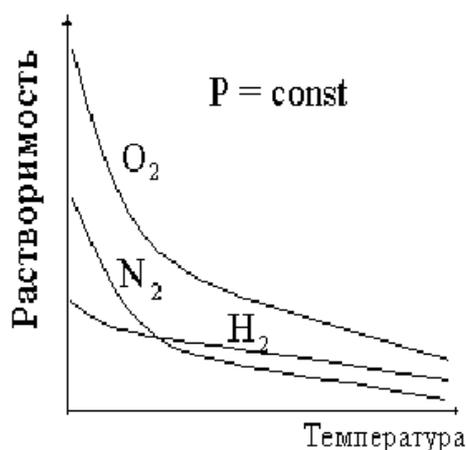


Рисунок 34 - Температурная зависимость растворимости в воде кислорода, водорода и азота

Исключением в этом случае являются азеотропные (нераздельнокипящие) растворы, в которых молекулы газа образуют с молекулами растворителя достаточно прочные соединения.

Растворение газов в металлах, как правило, сопровождается эндотермическим эффектом ($\Delta H > 0$). Поэтому с ростом температуры растворимость газов в жидких (расплавленных) металлах увеличивается. Это является причиной появления газовых пузырей при кристаллизации сталей и других металлических сплавов, что ухудшает их качество

2.5.3 РАСТВОРИМОСТЬ ГАЗОВ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Растворимость газов в жидкостях (например, в воде) в присутствии других веществ уменьшается, особенно при наличии растворенных электролитов. Это явление называется **высаливанием**. Эффект высаливания зависит от природы электролита.

Зависимость растворимости газа в присутствии других растворенных в жидкости веществ описывается уравнением И.М.Сеченова, которое представляют различным образом

$$\lg \frac{X_0}{X_s} = k C \quad \text{или} \quad X_s = X_0 \cdot 10^{-k C}, \quad (24)$$

где X_0 - растворимость газа в "чистой" воде (в мольных долях),
 X_s - растворимость газа в растворе соли (электролита) с молярной концентрацией C ,
 k - коэффициент пропорциональности, зависящий от температуры, природы газа и электролита.

Законы Генри и Сеченова лежат в основе процессов обмена газами между организмом человека и окружающей средой. В частности, закон Генри раскрывает причины возникновения декомпрессионных заболеваний (кессонная болезнь) у людей, когда они по роду своей деятельности должны быстро переходить из среды с повышенным давлением в среду, где оно более низкое (например, у водолазов, летчиков).

2.6 РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ «ЖИДКОСТЬ-ЖИДКОСТЬ»

Растворы, образование которых из исходных компонентов не сопровождается изменением объёма системы, а также тепловыми эффектами ($\Delta V = 0$, $\Delta H = 0$), называются **идеальными**.

Единственной движущей силой для образования раствора является увеличение энтропии системы при растворении, что обусловлено выравниванием концентраций компонентов по всему объёму:

$$\Delta S > 0$$

Следует обратить внимание, что в процессе образования идеального раствора, между частицами веществ не происходит никаких взаимодействий, которые могли бы привести к выделению или поглощению тепла, изменению объёма.

Понятие об идеальных растворах является абстрактным. Реальные растворы по своим свойствам (поведению) могут лишь приближаться к идеальным, но никогда не могут быть вполне им равнозначными.

Наиболее близкими к модели идеального раствора являются системы, в которых молекулы (частицы) растворителя и растворенного вещества не взаимодействуют по следующим причинам:

а) они имеют сходные структуру и характер химических связей между атомами и вследствие этого мало отличаются друг от друга по физическим и химическим свойствам (в этом случае образуются **совершенные растворы**);

б) концентрация растворенного вещества в растворе очень мала (**бесконечно разбавленные растворы**).

Рассмотрим равновесие в системе «жидкость-жидкость». Условно их можно изобразить в виде следующих схем:

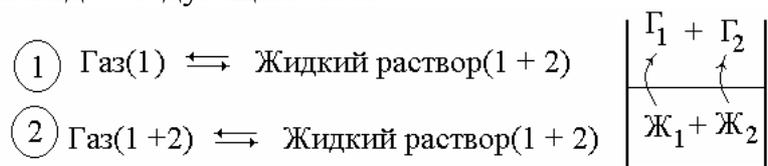


Схема 1 описывает равновесие между количествами веществ в жидкой и паровой фазах в том случае, когда растворенное вещество по сравнению с растворителем является практически нелетучим (малолетучим). Вторая схема используется для систем «жидкость-жидкость», в которых оба компонента в сравнимых количествах содержатся и в жидкой и в паровой фазах.

Связь между содержанием компонентов в жидкой и паровой (газовой) фазах для идеальных растворов выражается **законом Рауля**. В соответствии с этим законом, **при неизменной температуре ($T = \text{const}$) парциальное давление насыщенного пара любого компонента идеального раствора (P_i) линейно возрастает с увеличением его мольной доли (X_i) в растворе:**

$$P_i = P_{o,i} X_i,$$

где $P_{o,i}$ - давление насыщенного пара над чистым компонентом.

Закон Рауля строго выполняется для всех компонентов при всех концентрациях только для идеальных растворов. Для реальных растворов этот закон выполняется лишь приближенно, в ограниченных интервалах концентраций и не для всех компонентов раствора.

Закон Рауля для i -го компонента раствора часто становится справедливым при разбавлении, когда мольная доля растворителя

приближается к единице $X_1 \rightarrow 1$, а растворенного вещества к нулю $X_2 \rightarrow 0$, т.е. в случае разбавленных растворов.

Для разбавленных растворов веществ с относительно малой (низкой) летучестью для равновесия



закон Рауля формулируется следующим образом:

При неизменной температуре ($T = \text{const}$) относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором нелетучего вещества равно мольной доле этого вещества в растворе:

$$(P_{o,1} - P_1) / P_{o,1} = X_2 ,$$

где $P_{o,1}$ - давление насыщенного пара над чистым растворителем,

P_1 - давление насыщенного пара растворителя над раствором нелетучего вещества с мольной долей X_2 .

В двухкомпонентном растворе $X_1 + X_2 = 1$, откуда $X_2 = 1 - X_1$, тогда

$$(P_{o,1} - P_1) / P_{o,1} = 1 - X_1,$$

или после несложных преобразований получим:

$$P_1 = P_{o,1} X_1 .$$

Это закон Рауля применительно к растворителю.

Рассмотрим раствор, состоящий из двух жидких компонентов А и В. По закону Рауля:

$$P_A = P_{o,A} X_A \quad \text{и} \quad P_B = P_{o,B} X_B . \quad (25)$$

Общее давление в соответствии с законом Дальтона равно сумме парциальных давлений

$$P = P_A + P_B = P_{o,A} X_A + P_{o,B} X_B . \quad (26)$$

Зависимости (25) и (26) можно представить графически (рисунок 35). Опыт показывает, что зависимости, приведенные на рисунке 35, имеют линейный характер только в тех случаях, когда вещества, входящие в состав раствора, схожи по своим физико-химическим свойствам. Например, для систем: толуол - бензол ($C_6H_5CH_3 - C_6H_6$), гексан - октан ($C_7P_{12} - C_8P_{18}$).

$$\Delta V = 0 \qquad \Delta H \neq 0 \qquad \Delta S = \Delta S_{\text{идеал}}$$

Примером таких систем могут служить смеси : бензол + циклогексан, циклогексан + тетрахлорид углерода, бензол + тетрахлорид углерода.

При образовании правильных растворов тепло может и выделяться ($\Delta H < 0$) и поглощаться ($\Delta H > 0$), для них наблюдаются как положительные, так и отрицательные отклонения от закона Рауля.

Зависимость давления насыщенного пара от состава раствора в ряде случаев описывается формулами вида:

$$P_i = P_{o,i} X_i \exp[b(1 - X_i)^2], \quad (27)$$

где b - константа.

Атермальные растворы - это чаще всего растворы полимеров в простых (мономерных) растворителях. При образовании атермальных растворов

$$\Delta H = 0, \quad \text{но} \quad \Delta V \neq 0 \quad \text{и} \quad \Delta S \neq \Delta S_{\text{идеал}}.$$

Для атермальных растворов характерны отрицательные отклонения от закона Рауля.

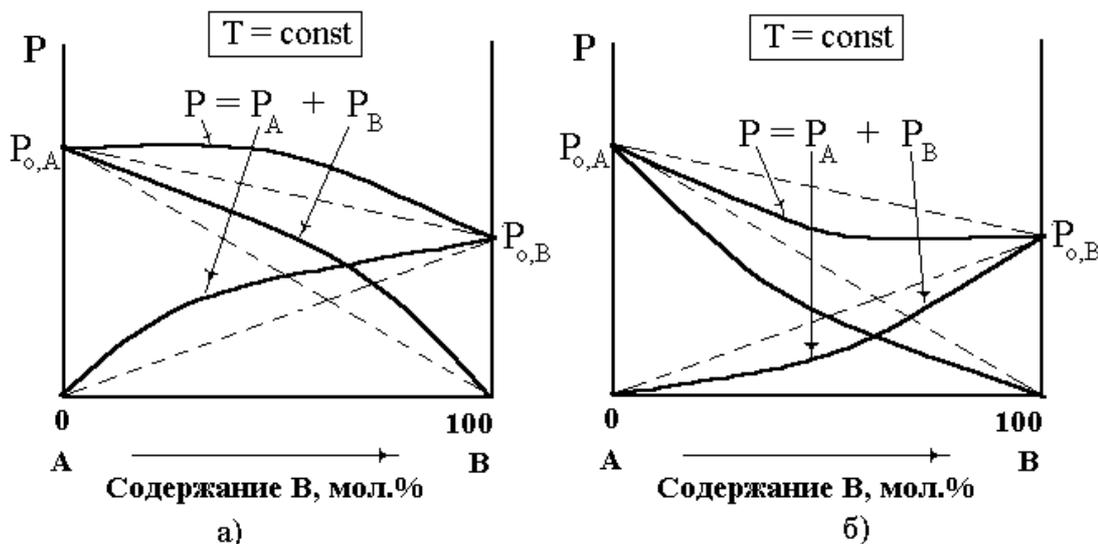


Рисунок 36- Положительные (а) и отрицательные (б) отклонения от закона Рауля

2.7 ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ «ТЕМПЕРАТУРА КИПЕНИЯ – СОСТАВ»

Для описания равновесных состояний в двухкомпонентных системах «жидкость-жидкость» применяют графический метод физико-химического анализа, в рамках которого равновесия вида:



представляют с помощью диаграмм состояния в координатах «давление – состав», но наиболее широко используются диаграммы в координатах «температура кипения – состав» (рисунки 37 и 38).

Д.П.Коновалов и Д.У.Гиббс для соотношений между количествами компонентов в жидкой и паровой фазах установили два закона, которые в литературе часто называют законами Гиббса - Коновалова.

2.7.1 ПЕРВЫЙ ЗАКОН ГИББСА – КОНОВАЛОВА

Пар по сравнению с жидким раствором, из которого он получен и с которым находится в равновесии, обогащен тем компонентом, прибавление которого к раствору понижает температуру кипения раствора при заданном давлении ($P = \text{const}$) или повышает общее давление пара над раствором при неизменной заданной температуре $T = \text{const}$).

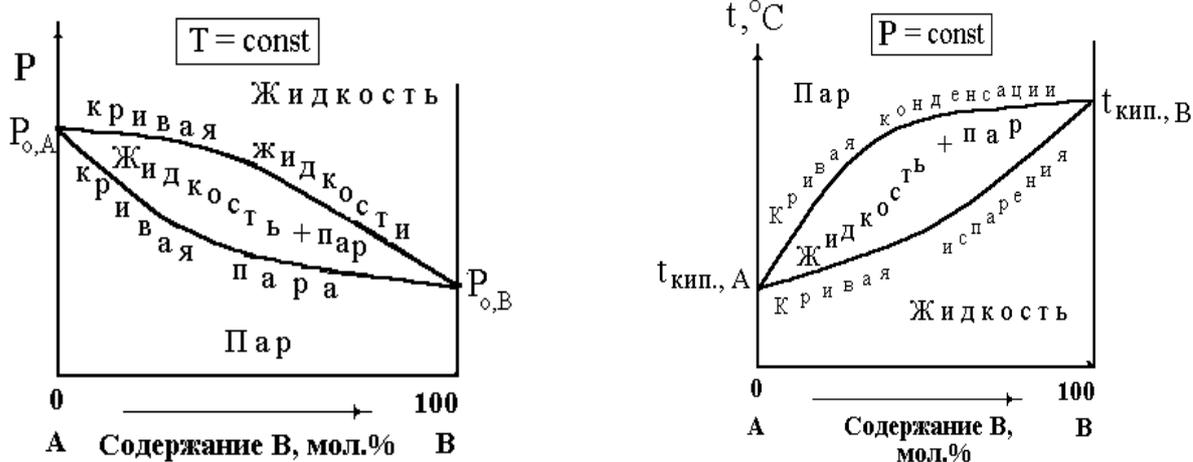


Рисунок 37

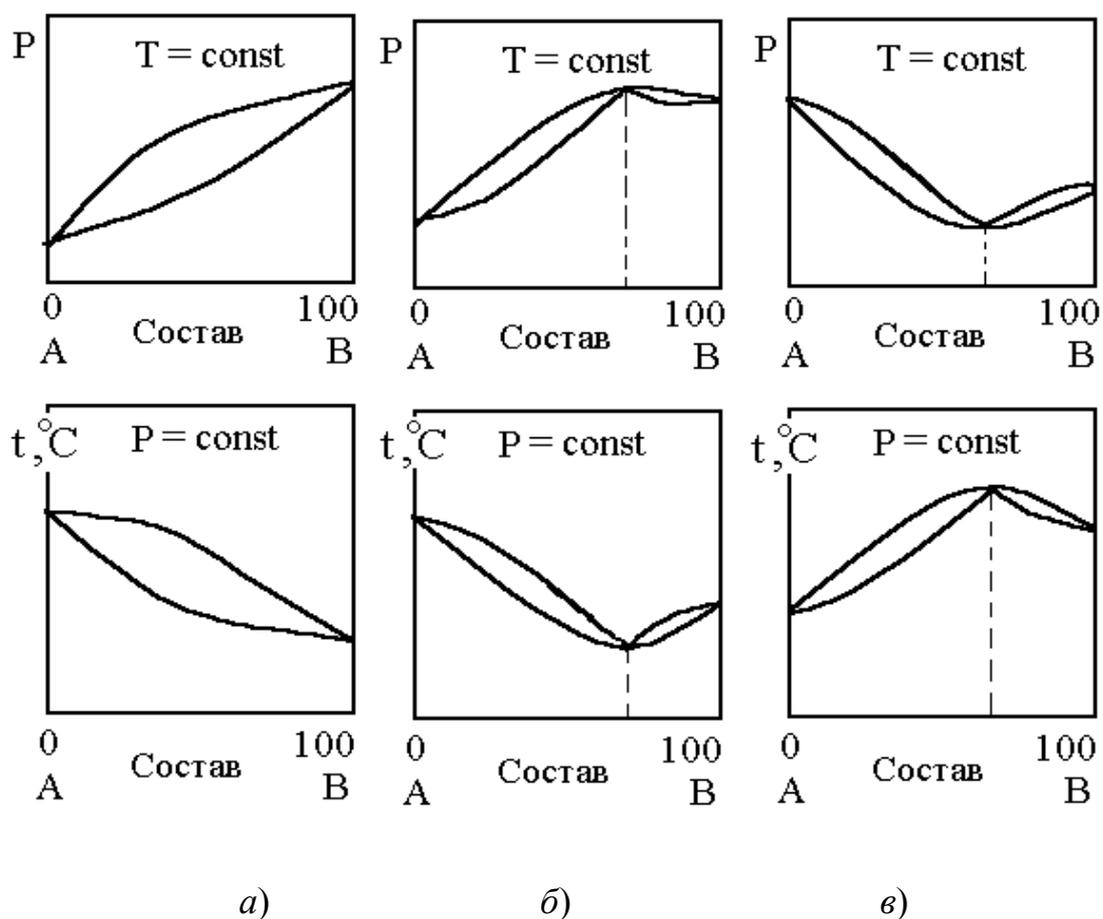


Рисунок 38

2.7.2 ВТОРОЙ ЗАКОН ГИББСА - КОНОВАЛОВА

Второй закон Гиббса - Коновалова : Точкам максимума или минимума (экстремальным точкам) на диаграммах «давление насыщенного пара – состав» (при $T = \text{const}$) или «температура кипения состав» (при $P = \text{const}$) соответствуют растворы, состав которых одинаков с составом равновесного с ними пара. Такие растворы называются **азеотропными**.

Если две жидкости образуют азеотропную смесь (рисунок 38 б и в), то независимо от её состава нельзя разделить такой раствор на две чистые исходные жидкости путем последовательных операций испарения и конденсации. В результате получается лишь один чистый компонент и раствор азеотропного состава. Для разделения азеотропных растворов применяются специальные методы, связанные с изменением давления и применением третьего компонента.

Смеси идеально смешивающихся жидкостей удастся разделить на исходные чистые компоненты методом перегонки. Различают **простую** и **фракционную перегонку**. Непрерывная фракционная перегонка называется **ректификацией**.

3 ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ, ПРОВЕРКИ И КОНТРОЛЯ ЗНАНИЙ

Контрольная работа № 2. Фазовые равновесия и диаграммы состояния одно- и двухкомпонентных систем

Распределение вариантов контрольных заданий

Начальная буква фамилии студента	Номер варианта заданий	Начальная буква фамилии студента	Номер варианта заданий
А, С	1	И, Й	9
Б, Т	2	К, Ш	10
В, У	3	Л, Щ	11
Г, Ф	4	М, Э	12
Д, Х	5	Н, Ю	13
Е, Ё	6	О, Я	14
Ж, Ц	7	П	15
З, Ч	8	Р	16

Подварианты распределяются по последней цифре номера зачётной книжки

Цифры 1,3,5,7,9 – Подвариант I

0,2,4,6,8 – Подвариант II

Задание 1. Однокомпонентные системы. Расчеты с использованием уравнения Клапейрона-Клаузиуса

На основании справочных данных из краткого справочника физико-химических величин (КС) для температурной зависимости давления насыщенного пара над жидкостью L (см. таблицу 3) определите:

- коэффициенты A и B в уравнении Клапейрона-Клаузиуса $\lg P = A - B/T$;
- теплоту испарения жидкости;
- температуру кипения при атмосферном давлении; г) давление насыщенного пара при температуре t

Таблица 3

Вариант	Вещество L	Температура, °С		Вариант	Вещество L	Температура, °С	
		Подвариант				Подвариант	
		I	II			I	II
1	Нитробензол	85	95	9	Гептан	0	5
2	Октан	110	132	10	Толуол	20	24
3	Дифенил	112	125	11	Фенол	174	162
4	Бромбензол	5	0	12	Анилин	100	88
5	Бутанол	110	118	13	Бромбензол	133	120
6	Бензол	72	68	14	Пиридин	0	10
7	Этанол	51	15	15	Иодбензол	150	155
8	Пропанол	92	41	16	Этилацетат	0	22

Пример выполнения задания

При рассмотрении равновесий уравнение Клапейрона - Клаузиуса в дифференциальной форме принимает вид (16). Интегрирование при условии (18) приводит к выражению (19), которое обычно представляют в виде

$$\ln P = A - \frac{B}{T} \quad \text{или} \quad \lg P = A' - \frac{B'}{T}, \quad \text{где} \quad A = \text{const},$$

$$B = \frac{\Delta H_{\text{исп.}}}{R} \quad \text{или} \quad B' = \frac{\Delta H_{\text{исп.}}}{2.303 \cdot R}$$

В качестве примера возьмем трихлоруксусную кислоту $C_2HCl_3O_2$ и определим коэффициенты A и B , а также теплоту её испарения. По справочнику (см. КС) находим данные для зависимости $P = f(t, ^\circ C)$ и заносим их в таблицу 4.

Таблица 4 - Данные для температурной зависимости давления насыщенного пара над $C_2HCl_3O_2$ (трихлоруксусной кислотой)

№ п/п	Температура		$10^3/T,$ K^{-1}	P, Па	$\lg(P, \text{Па})$
	t, °С	$T = t + 273, K$			
1.	-	-		133	2,123
2.	76.0	349	2,865	667	2,824
3.	88.2	361,2	2,768	1333	3,124
4.	101.8	374.8	2,668	2666	3,425

5.	116.3	389,3	2,569	5333	3,726
6.	125.9	398,9	2,507	7999	3,903
7.	137.8	410,8	2,434	13330	4,124
8.	155.4	428,4	2,334	20660	4,315
9.	175.2	448,2	2,231	53330	4,726
10.	195.6	468,6	2,134	101320	5,005

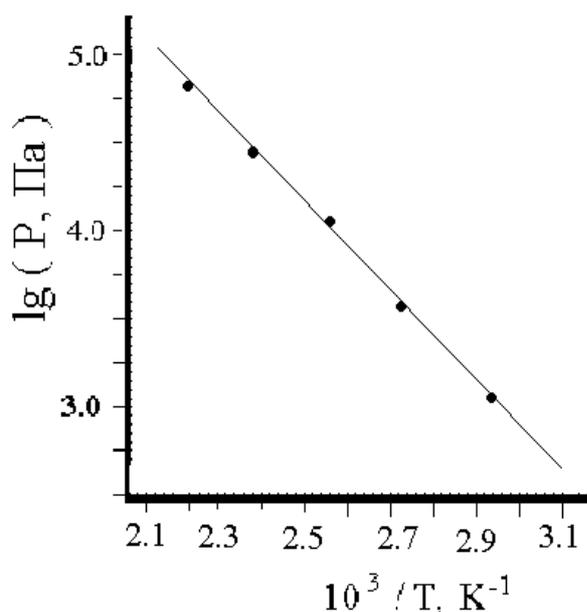


Рисунок 39

По данным таблицы 4 строим график в координатах $\lg P - f(1/T)$ (рисунок 39).

Линейный характер зависимости $\lg P = f(1/T)$ свидетельствует о выполнении условия $\Delta H_{исп.} \neq f(T)$

Графически коэффициент B можно представить как тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс. Он рассчитывается как отношение длины противолежащего катета к длине прилежащего. При этом длины катетов выражаются в соответствии с величинами, отложенными по осям координат.

$$\text{Тогда : } B = \frac{\lg P_2 - \lg P_1}{1/T_1 - 1/T_2} = \frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \cdot \ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \cdot \lg \frac{P_2}{P_1}$$

$$B = \frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \cdot \lg \frac{P_2}{P_1} = \frac{349 \cdot 468.6}{468.6 - 349} \cdot \lg \frac{101320}{667} = 2983,1 \text{ К}$$

$$\Delta H_{исп.} = 2.303 \cdot R \cdot B = 2.303 \cdot 8.31 \cdot 2983.1 = 57090,1 \text{ Дж/моль}$$

$$B = 2983,1 \text{ К} \quad \Delta H_{исп.} = 57090,1 \text{ Дж/моль} = 57,09 \text{ кДж/моль}$$

При вычислении константы A следует выразить давление в атмосферах (1 атм = 101320 Па = 760 мм рт.ст.)

$$P = P / P_{атм} = 667 \text{ Па} / 1,0132 \cdot 10^5 \text{ Па} = 0,006583 = 6,583 \cdot 10^{-3}$$

и тогда

$$A = \lg P + B/T = \lg 0,006583 + 2983.1 / 349 = 6,36$$

Таким образом, уравнение температурной зависимости давления насыщенного пара для трихлоруксусной кислоты с числовыми коэффициентами будет иметь вид:

$$\lg (P, \text{Па}) = 6,36 - 2983.1 / T$$

Полученное уравнение позволяет определить температуру кипения жидкости при заданном давлении $P_{\text{атм}} = 1,0132 \cdot 10^5 \text{ Па} = 1 \text{ атм}$.

$$\lg 1 = 6,36 - 2983.1 / T$$

Откуда $T = 468,6 \text{ К}$ или $t = 195,6 \text{ }^\circ\text{С}$, что соответствует значению, приведённому в КС.

Для давления насыщенного пара при температуре $t_x = 190^\circ\text{С}$ получим

$$\lg (P, \text{атм}) = 6,36 - 2983.1 / (190 + 273) = -0,07699$$

Откуда

$$P = 10^{-0,07699} = 0,838 \text{ атм} = 0,838 \text{ атм} \cdot 1,0132 \cdot 10^5 \text{ Па/атм} = 84\,861,3 \text{ Па}$$

Задание 2. Диаграммы «Температура кипения - состав»

Используя диаграммы «температура кипения – состав» (приложение А) при давлении $P = 1,01325 \cdot 10^5 \text{ Па}$, определите:

1. Число фаз и состав фаз в системах составов X_1 и X_2 при температурах t_1, t_2, t_3, t_4 (таблица 5).
2. Число степеней свободы в системах составов X_1 и X_2 при температурах t_1, t_2, t_3, t_4 .
3. При какой температуре закипит жидкость состава X_1 и каков будет состав пара в равновесии с кипящей жидкостью?
4. Как будет изменяться состав жидкой и газообразной фазы по мере повышения температуры исходной жидкости?
5. Соотношение между количеством жидкой фазы и газообразной фазы и каково количество молей веществ в фазах при температуре t_B для системы состава X_1 , если исходная масса смеси равна 22 кг?
6. Какие вещества и в каком количестве можно получить при ректификации 22 кг жидкости состава X_1 ?
7. Каким будет состав первых капель жидкости при конденсации пара состава X_1 ?
8. Парциальные давления компонентов в смеси состава X_1 при температуре кипения, если раствор считать идеальным.

9. Подчиняется ли система состава X_1 при температуре кипения закону Рауля и объясните причины отклонения от идеального раствора?

Таблица 5

Вариант	компоненты А и В		$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	Подвариант	Составы X_1 и X_2 (по В)	Температура, $^\circ\text{C}$			
						t_1	t_2	t_3	t_4
1	A	SbF ₅	142,7 19,4	I	0,2	30	80	115	135
	B	HF			0,8	30	50	100	120
				II	0,3	80	115	120	140
					0,9	40	60	80	120
2	A	N ₂	-195,8 -183	I	0,2	-195	-193	-190	-185
	B	O ₂			0,8	-196	-190	-187	-185
				II	0,3	-195	-194	-193	-191
					0,9	-189	-186	-184.6	-183
3	A	C ₂ H ₄ O	10,56 100	I	0,2	10	20	55	100
	B	H ₂ O			0,8	12	25	30	60
				II	0,3	10	20	50	100
					0,9	10	20	30	60
4	A	H ₂ O	100 -33,4	I	0,2	10	40	70	90
	B	NH ₃			0,8	-15	-10	40	80
				II	0,3	40	60	80	100
					0,9	-20	0	30	70
5	A	C ₄ H ₈ O ₂	101,3 100	I	0,2	90	91	95	100
	B	H ₂ O			0,8	88,5	89	93	96
				II	0,3	88	90	91	95
					0,9	89	91	92	94
6	A	HNO ₃	83,4 61,2	I	0,2	35	55	65	90
	B	CHCl ₃			0,8	45	50	55	65
				II	0,3	50	60	65	75
					0,9	45	48	52.5	55
7	A	C ₄ H ₈ O ₂	101,3 100	I	0,2	89	92	93	94
	B	H ₂ O			0,8	88	92	94	99
				II	0,3	89	91	92	94
					0,9	88	90	91	95
8	A	CCl ₄	76,7 64,7	I	0,2	54	60	69	74
	B	CH ₃ OH			0,8	57	58	68	78
				II	0,3	54	56	60	72
					0,9	56	58	60	62

9	A	CH ₃ N	81,5	I	0,2	50	60	76	80
	B	SiCl ₄	56,9		0,8	50	52,5	65	75
				II	0,3	47,5	52,5	60	80
					0,9	47,5	50	55,2	60
10	A	CH ₃ COOH	118,1	I	0,2	100	125	127	130
	B	HNO ₃	83,4		0,8	85	90	115	125
				II	0,3	120	127,5	130	135
					0,9	80	95	110	125
11	A	H ₂ O	100	I	0,2	100	115	118	125
	B	HNO ₃	83,4		0,8	87	90	105	115
				II	0,3	110	115	117,5	120
					0,9	85	87,5	110	120
12	A	H ₂ O	100	I	0,2	0	23	80	100
	B	C ₂ H ₄ O	10,56		0,8	11	20	50	90
				II	0,3	10	17	85	95
					0,9	5	10,5	30	60
13	A	C ₄ H ₈ O ₂	117,6	I	0,2	89	90	92	100
	B	H ₂ O	100		0,8	88	89	90	95
				II	0,3	88,7	89	90	99
					0,9	90	91	96	100
14	A	H ₂ O	100	I	0,2	6	20	80	81
	B	C ₂ H ₄ O	10,56		0,8	2	20	40	57
				II	0,3	4	16	65	105
					0,9	7	20	45	68
15	A	H ₂ O	100	I	0,2	0	50	90	95
	B	NH ₃	-33,4		0,8	-25	-10	30	75
				II	0,3	40	60	80	100
					0,9	-20	0	30	70
16	A	CCl ₄	76,7	I	0,2	54	60	69	72
	B	CH ₃ OH	64,7		0,8	54	59	60	64
				II	0,3	54	56	60	72
					0,9	56	57,8	60	62

Пример выполнения задания

В качестве примера разберем диаграмму состояния «температура кипения — состав» системы H₂O - C₄H₈O₂ (рисунок 40).

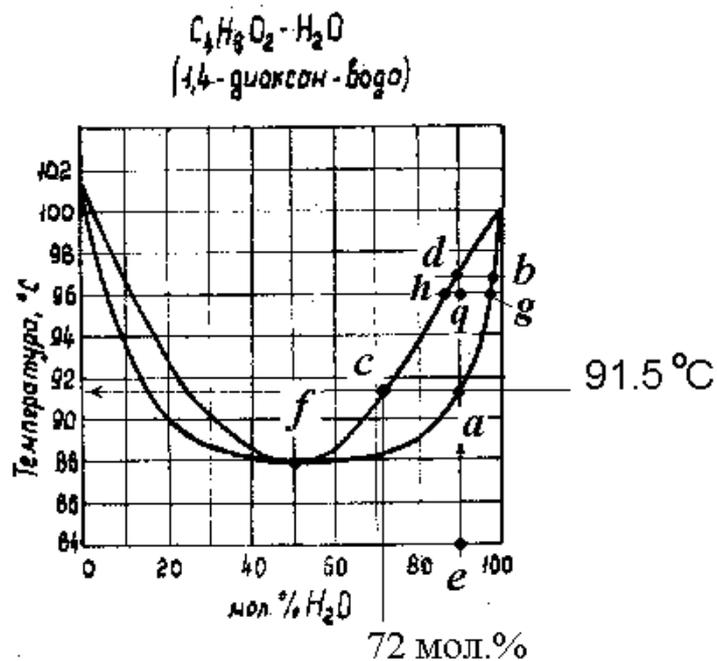


Рисунок 40 - Диаграмма состояния «температура кипения — состав» системы $H_2O - C_4H_8O_2$

1. Определим, при какой температуре закипит жидкость, содержащая 90 мол.% H_2O . (состав жидкости для вашего варианта указан в таблице 5).

Для того, чтобы найти температуру кипения надо восстановить перпендикуляр из точки, положение которой на оси абсцисс соответствует исходному составу жидкости (в нашем случае раствору, содержащему 90 мол.% H_2O соответствует точка e), до пересечения с кривой испарения (точка a), откуда далее провести перпендикуляр на ось ординат. Как видно из рисунка 40, жидкость, содержащая 90 мол.% H_2O и 10 мол.% 1,4-диоксана при атмосферном давлении закипит при температуре $\sim 91.5^\circ C$.

2. Каким будет состав первых пузырьков пара над закипевшим раствором?

Для определения состава первых пузырьков пара необходимо провести линию, которая называется **нодой**. Эта линия параллельна оси абсцисс и соединяет точки, абсциссы которых соответствуют составам равновесных сосуществующих фаз. Абсцисса точки a характеризует состав исходной жидкости в момент начала кипения (90 мол.% H_2O и 10 мол.% 1,4-диоксана), а точки c , находящейся на пересечении с кривой конденсации, - состав первых порций появившегося пара. Проводим ноду ac , а затем из точки c - перпендикуляр, точка пересечения которого с осью абсцисс характеризует состав первых пузырьков пара, в котором ~ 72 мол.% воды и 28 мол.% 1,4-диоксана.

3. При какой температуре вся первоначальная жидкость обратится в пар?

Вся исходная жидкость превратится в пар при температуре, соответствующей ординате точки d , лежащей на кривой испарения. Нода bd соединяет точки, абсциссы которых характеризуют составы: для точки b – последней капли превращающейся в пар жидкости, а d – образовавшегося пара (после полного испарения всего количества исходной жидкости).

4. Как будет меняться состав первоначальной жидкости и равновесного с кипящей жидкостью пара по мере испарения ?

Из выше сказанного следует, что по мере кипения составы жидкости и пара будут обогащаться водой: жидкость по линии ab , а пар - по линии cd .

5. При какой температуре начнется конденсация, как будут изменяться составы паровой и жидкой фаз в ходе конденсации, если содержание воды в паровой фазе составляет 90 мол.% H_2O , а температура $t = 101^\circ C$ и?

Из фигуративной точки, положение которой отвечает заданным температуре ($t = 101^\circ C$) и составу пара (90 мол.% H_2O), проводим перпендикуляр на ось составов, ордината полученной точки пересечения перпендикуляра с кривой конденсации показывает температуру начала конденсации пара указанного состава. По мере конденсации температура будет изменяться по линии da . Состав первых капель конденсата соответствует абсциссе точки b , далее состав конденсата будет изменяться по линии ba , состав паровой фазы по линии dc .

6. Какое количество каждого из компонентов смеси будет находиться в жидкой фазе и в парах, если 2 кг смеси, заданного состава нагреть до температуры $t = 96^\circ C$?

Данному состоянию системы на диаграмме соответствует фигуративная точка q , которая делит ноду hg на отрезки hq и qg . Согласно условию задания $m_{ж} + m_{пара} = 2 \text{ кг}$.

Для решения воспользуемся правилом рычага, согласно которому

$$\frac{m_{ж}}{m_{пара}} = \frac{\text{длина отрезка } hq}{\text{длина отрезка } qg}$$

причем длины отрезков должны быть выражены в масс. %.

Рассчитаем абсциссы точек h , q и g в массовых %.

$$\omega_{90\text{мол.\%}}(H_2O) = \frac{M(H_2O) \cdot X_q(H_2O)}{M(C_4H_8O_2) \cdot X_q(C_4H_8O_2) + M(H_2O) \cdot X_q(H_2O)}$$

$$\omega_q(H_2O) = \frac{18 \cdot 0.9}{88 \cdot 0.1 + 18 \cdot 0.9} = 0,648 = 64.8 \text{ мас.\%}$$

$$\omega_{98\text{мол.}\%}(H_2O) = \frac{M(H_2O) \cdot X_g(H_2O)}{M(C_4H_8O_2) \cdot X_g(C_4H_8O_2) + M(H_2O) \cdot X_g(H_2O)}$$

$$\omega_g(H_2O) = \frac{18 \cdot 0.98}{88 \cdot 0.02 + 18 \cdot 0.98} = 0,909 = 90.9 \text{ мас.}\%$$

$$\omega_{85\text{мол.}\%}(H_2O) = \frac{M(H_2O) \cdot X_h(H_2O)}{M(C_4H_8O_2) \cdot X_h(C_4H_8O_2) + M(H_2O) \cdot X_h(H_2O)}$$

$$\omega_h(H_2O) = \frac{18 \cdot 0.85}{88 \cdot 0.15 + 18 \cdot 0.85} = 0,537 = 53.7 \text{ мас.}\%$$

Тогда

$$\frac{m_{жс}}{m_{пара}} = \frac{64.8 - 53.7}{90.9 - 64.8} = \frac{11.1}{26.1} = \frac{2 - m_{пара}}{m_{пара}} = 0.426$$

откуда

$$0.426 m_{пара} = 2 - m_{пара} \qquad 1.426 m_{пара} = 2$$

$$m_{пара} = \frac{2}{1.426} \cong 1.40 \text{ кг}$$

7. Какие вещества могут быть получены в результате ректификации жидкости заданного исходного состава?

В соответствии со 2-м законом Гиббса-Коновалова двухкомпонентные системы, в состояниях, которым на диаграммах «температура кипения – состав» отвечают точки минимума и максимума, имеют одинаковые составы жидкости и пара, поэтому такие системы путем ректификации на чистые компоненты разделены быть не могут. Поэтому ректификацией жидкости заданного исходного состава могут быть получены чистая вода и азеотропный раствор, содержащий приблизительно по 50 мол. % каждого компонента.

8. Какие вещества и в каком количестве будут находиться в дистилляте и кубовом остатке в результате ректификации 2 кг исходной жидкости ?

Из диаграммы видно, что температура кипения азеотропного раствора (86 °С) ниже температуры кипения воды (100 °С). Поэтому в кубовый остаток попадёт жидкость с большей температурой кипения – вода, а в дистилляте окажется более летучий – азеотропный раствор (50 мол.% воды)

Для того, чтобы найти какое массовое соотношение окажется после ректификации 2 кг в кубовом остатке ($m_{к.о.}$) и дистилляте ($m_{д}$), воспользуемся уравнениями материального баланса :

масса дистиллята + масса кубового остатка = масса исх. жидкости

$$2 \text{ кг} = m_{к.о.} + m_{д}$$

масса воды в исх.жидкости = масса воды в дистилляте + масса воды в кубовом остатке

$$2 \omega_{\text{и.ж}}(\text{H}_2\text{O}) = m_{\text{к.о.}} \omega_{\text{к.о.}}(\text{H}_2\text{O}) + m_{\text{д}} \omega_{\text{д}}(\text{H}_2\text{O})$$

Выразим в массовых долях содержание воды в исходной жидкости (см. формулу и в дистилляте :

$$\omega_{90\text{мол.}\%}(\text{H}_2\text{O}) = \frac{M(\text{H}_2\text{O}) \cdot X_{\text{q}}(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2) \cdot X_{\text{q}}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2) + M(\text{H}_2\text{O}) \cdot X_{\text{q}}(\text{H}_2\text{O})}$$

$$\omega_{\text{q}}(\text{H}_2\text{O}) = \frac{18 \cdot 0.9}{88 \cdot 0.1 + 18 \cdot 0.9} = 0,648 = 64.8 \text{ мас.}\%$$

$$\omega_{50\text{мол.}\%}(\text{H}_2\text{O}) = \frac{M(\text{H}_2\text{O}) \cdot X(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2) \cdot X(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2) + M(\text{H}_2\text{O}) \cdot X(\text{H}_2\text{O})}$$

$$\omega_{50\text{мол.}\%}(\text{H}_2\text{O}) = \frac{18 \cdot 0.5}{18 \cdot 0.5 + 88 \cdot 0.5} = 0,1698 \approx 17 \text{ мас.}\%$$

$$2 = m_{\text{куб.ост.}} + m_{\text{дист.}}$$

$$2 \cdot 0.648 = m_{\text{куб.ост.}} + m_{\text{дист.}} \cdot 0.17$$

$$2 - m_{\text{дист.}} = m_{\text{куб.ост.}}$$

$$2 \cdot 0.648 = 2 - m_{\text{дист.}} + m_{\text{дист.}} \cdot 0.283$$

$$2 \cdot 0.352 = 0.717 m_{\text{дист.}}$$

$$m_{\text{дист.}} = \frac{2 \cdot 0.352}{0.717} = 0,982 \text{ кг}$$

$$m_{\text{куб.ост.}} = 2 - m_{\text{дист.}} = 2 - 0.982 = 1.018 \text{ кг}$$

Задание 3. Диаграммы плавкости «Температура плавления - состав»

По основании диаграммы состояния «температура плавления – состав» (приложение А) для двухкомпонентной системы веществ А и В (таблица 6) :

1. Определите тип диаграммы плавкости;
2. Объясните значение всех линий полей диаграммы;

3. Определите число компонентов, число и состав фаз, рассчитайте число степеней свободы для системы в состояниях 1 и 2

4. Постройте кривые охлаждения для расплавов, состав которых на диаграмме соответствуют точкам 3, 4, 5, рассчитайте число степеней свободы на каждом участке кривой охлаждения. Укажите, как будет меняться состав жидкой фазы в процессе кристаллизации (показать на диаграмме путь кристаллизации).

5. Определите, при какой температуре начинается плавление сплава, состав которого на диаграмме задаётся точкой 2.

6. Рассчитайте массовое количество фаз в состоянии, которому соответствует фигуративная точка 1, если известно, что суммарная масса равновесной системы составляет 7 кг.

7. Для систем, образующих химические соединения, определите формулы соединений.

Таблица 6

Вариант	Система (вещества А и В)	Подвариант	1		2		3	4	5
			Состав по В, мол%	t, °C	Состав по В, мол%	t, °C	Состав по В, мол%		
1	A TiNO ₃	I	20	190	60	185	10	40	100
	B TiNO ₂	II	40	180	80	155	0	50	80
2	A CeCl ₃	I	10	750	34	672	15	50	100
	B BaCl ₂	II	20	725	55	700	34	60	80
3	A KNO ₃	I	45	230	10	290	0	30	80
	B NaNO ₃	II	80	250	45	230	10	45	90
4	A CaCl ₂	I	20	660	5	590	15	52	100
	B MgCl ₂	II	80	640	52	611	0	70	90
5	A BaCl ₂	I	20	700	95	390	50	60	90
	B BeCl ₂	II	70	450	30	515	20	70	100
6	A Ag	I	20	650	30	500	10	20	70
	B Sb	II	80	550	20	550	0	40	44
7	A PbMnO ₄	I	20	1072	50	1075	30	50	80
	B PbWO ₄	II	65	1095	55	1065	40	55	100
8	A PbMnO ₄	I	20	1000	44	962	5	25	70
	B PbSO ₄	II	90	1075	5	960	7	44	90

9	A KF	I	10	700	80	950	20	35	90
	B ThF ₄	II	90	1000	35	750	10	70	80
10	A SrCl ₂	I	20	800	13	750	10	40	80
	B SrF ₂	II	90	1050	63	940	20	60	85
11	A CaSiO ₃	I	20	1400	30	1200	0	50	90
	B MnSiO ₃	II	60	1250	80	1300	10	30	100
12	A Cd	I	30	100	60	-10	10	65	80
	B Hg	II	75	250	30	0	20	70	100
13	A CsCl	I	20	525	30	400	0	30	90
	B TlCl	II	30	500	10	500	40	60	100
14	A Tl ₂ SO ₄	I	10	550	40	450	0	25	70
	B Li ₂ SO ₄	II	60	550	80	550	10	45	100
15	A CaF ₂	I	10	1100	20	600	5	40	100
	B BeF ₂	II	95	510	40	1000	0	55	90
16	A Ag	I	20	1000	4	830	2	50	100
	B Si	II	90	1200	10	1100	4	80	95

Теоретические вопросы для самоконтроля

1. Вывод и анализ уравнения Клапейрона-Клаузиуса.
2. Условия термодинамического равновесия между фазами. Вывод правила фаз Гиббса.
3. Парциальные мольные величины, методы их определения. Уравнение Гиббса-Дюгема.
4. Вывод уравнения химического потенциала компонента в идеальном растворе. Выбор стандартного состояния для растворителя и растворенного вещества.
5. Вычисление активности компонентов раствора по давлению пара и понижению температуры замерзания.
6. Растворимость газов в жидкостях. Закон Генри.
7. Закон Рауля. Положительные и отрицательные отклонения от закона Рауля.
8. Построение диаграмм «давление пара – состав» и «температура кипения – состав» для идеальных растворов.

9. Построение диаграмм «давление пара – состав» и «температура кипения – состав» для жидкостей с ограниченной растворимостью.

10. Построение диаграмм «давление пара – состав» и «температура кипения – состав» для нерастворимых друг в друге жидкостей. Перегонка с водяным паром.

11. Идеальная растворимость твердых веществ в жидкости (уравнение Шредера).

12. Распределение растворенного вещества между двумя жидкими фазами. Коэффициент распределения. Экстрагирование.

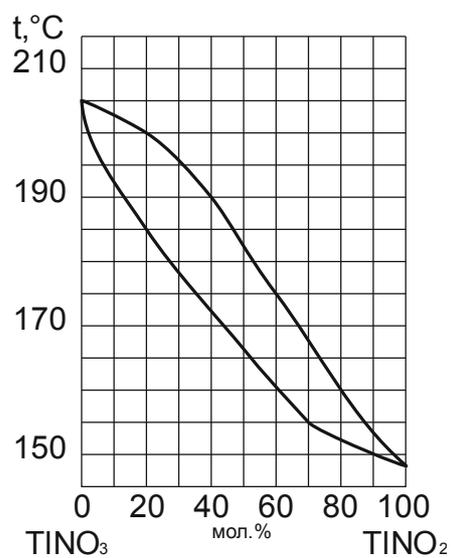
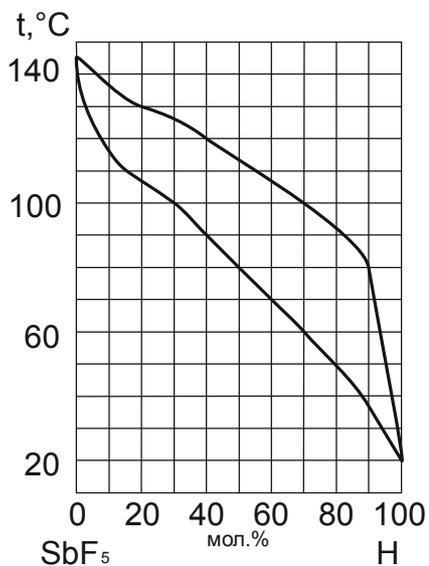
ЛИТЕРАТУРА

1. Нараев В.Н. Физическая химия : учебное пособие для заочной формы обучения инженерных специальностей / В. Н. Нараев; СПбГТИ(ТУ). - СПб., 2007. - 259 с.
2. Краткий справочник физико-химических величин. Издание девятое/Под ред. А. А. Равделя и А. М. Пономаревой.— СПб.: Специальная Литература, 1998.—232 с.: ил.
3. Стромберг, А.Г, Семченко, Д.П. Физическая химия./Под ред.А.Г.Стромберга. Учеб пособие для ВУЗов. - М.: Высш.шк., 1973. – 480 с.
4. Пономарева А. М. Фазовые равновесия и учение о растворах : Учебное пособие / А. М. Пономарева ; ЛТИ им. Ленсовета. Каф. физ. химии. - СПб., 1992. - 159 с.

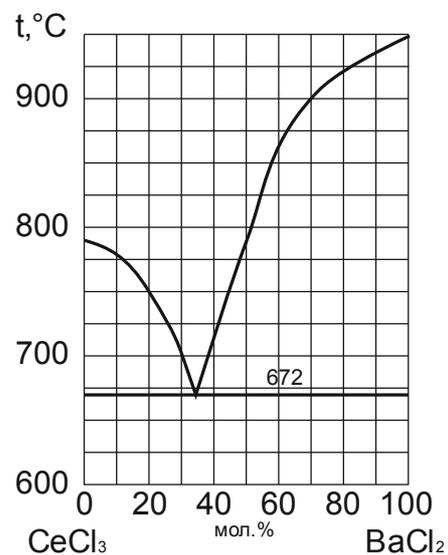
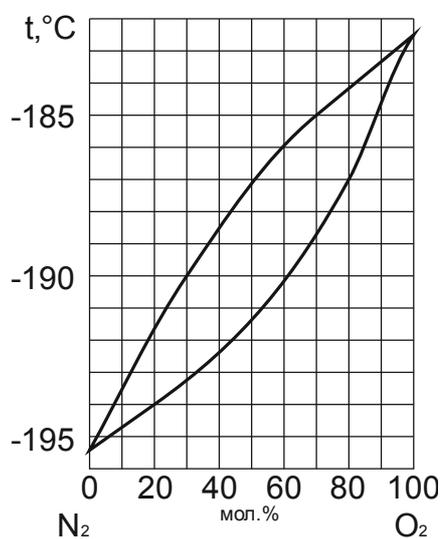
ПРИЛОЖЕНИЕ А
(обязательное)

Диаграммы «Температура кипения - состав» и
«Температура плавления - состав»

Вариант 1

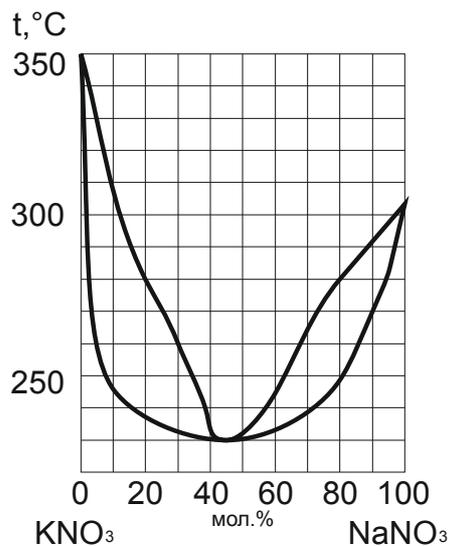
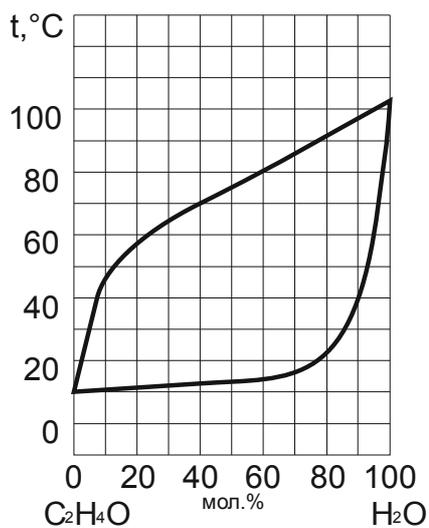


Вариант 2

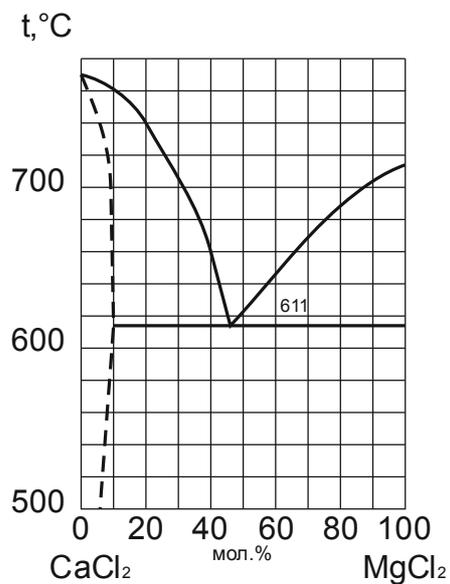
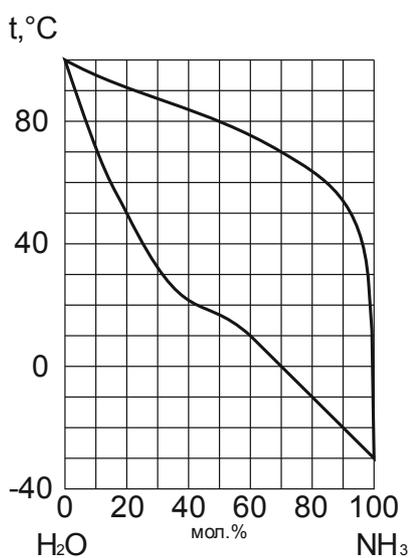


Продолжение приложения А

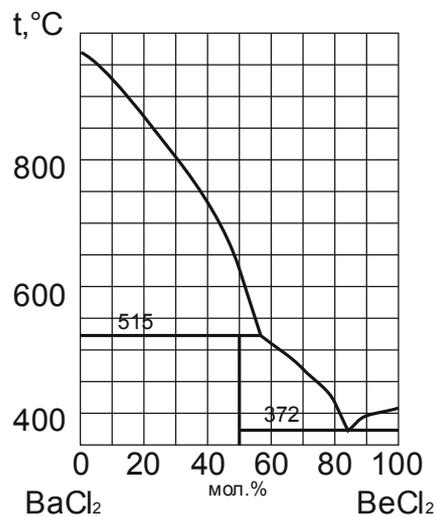
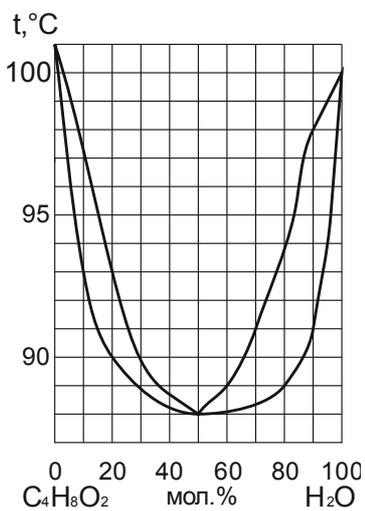
Вариант 3



Вариант 4

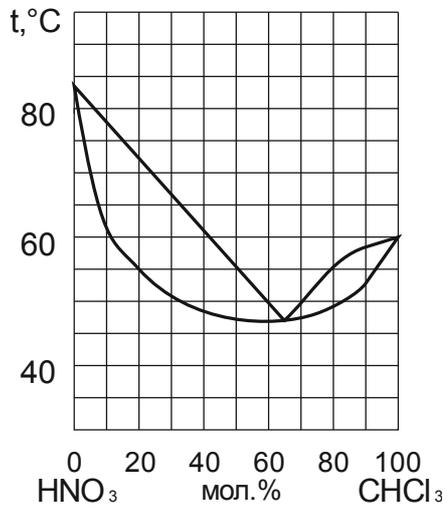


Вариант 5

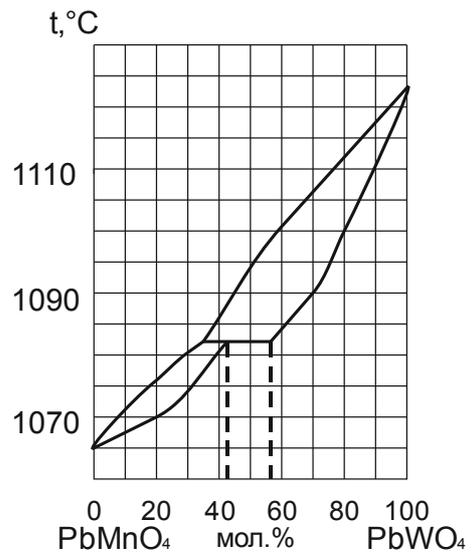
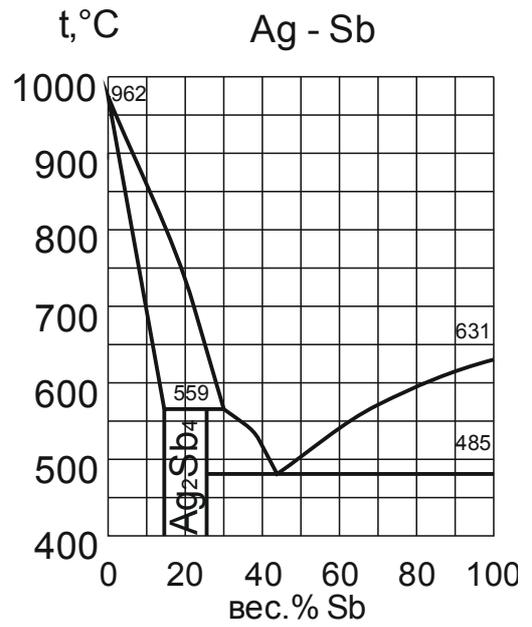
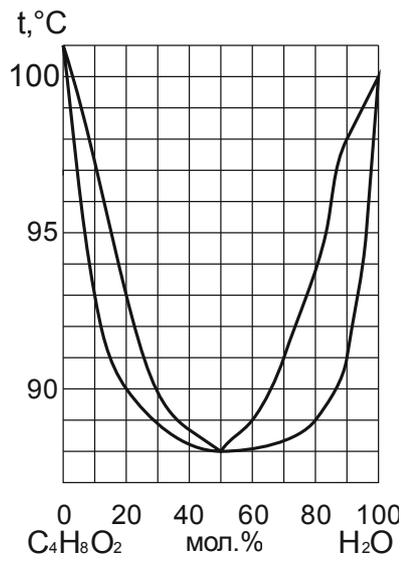


Продолжение приложения А

Вариант 6

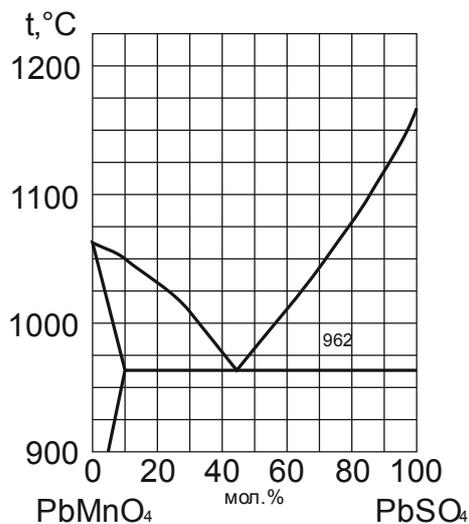
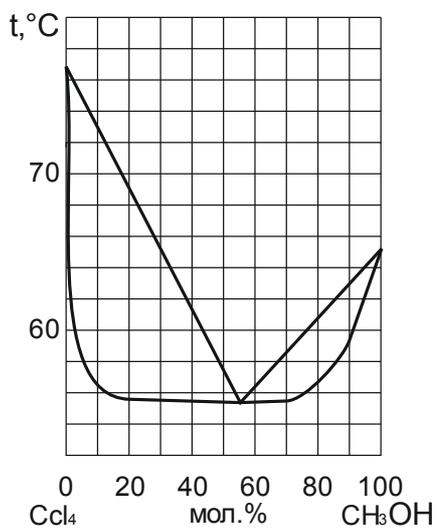


Вариант 7

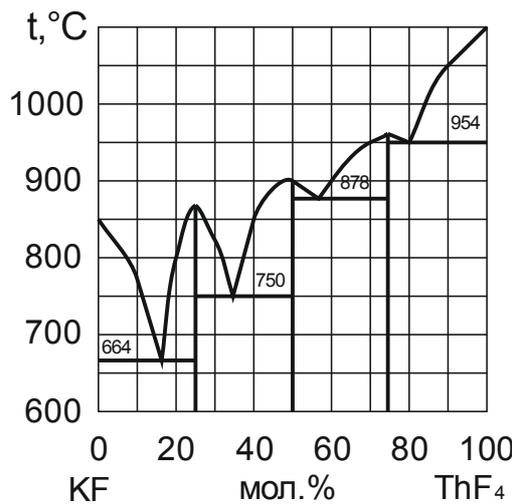
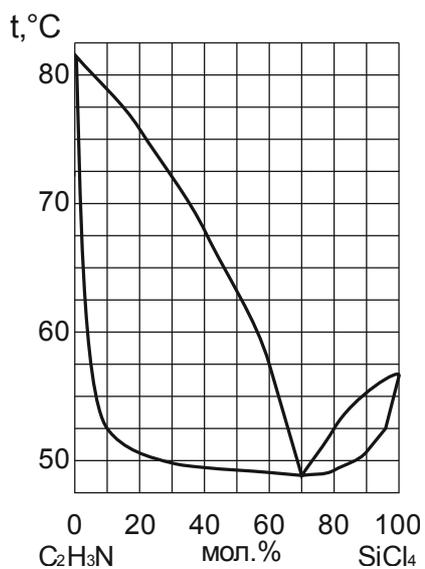


Продолжение приложения А

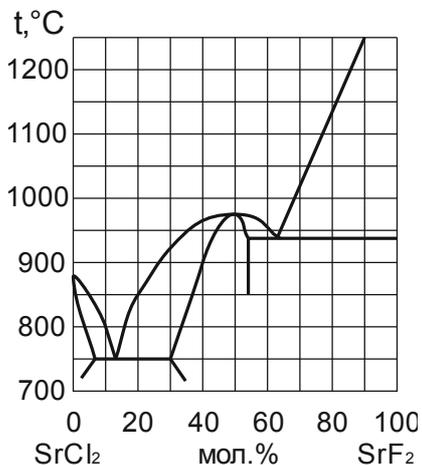
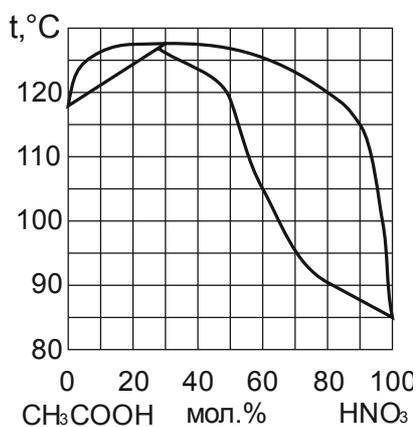
Вариант 8



Вариант 9

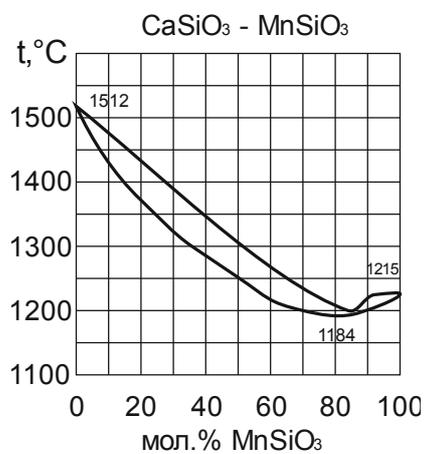
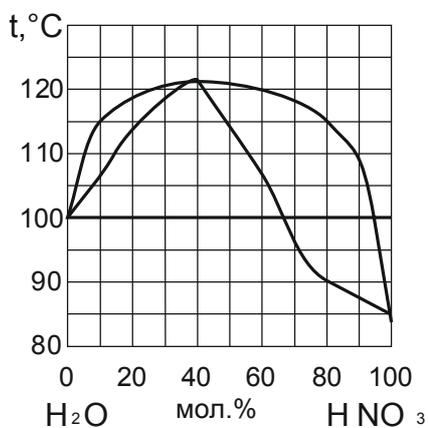


Вариант 10

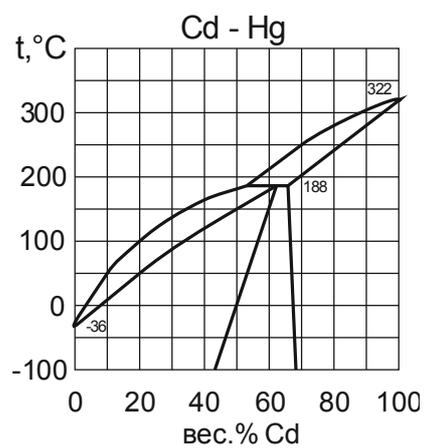
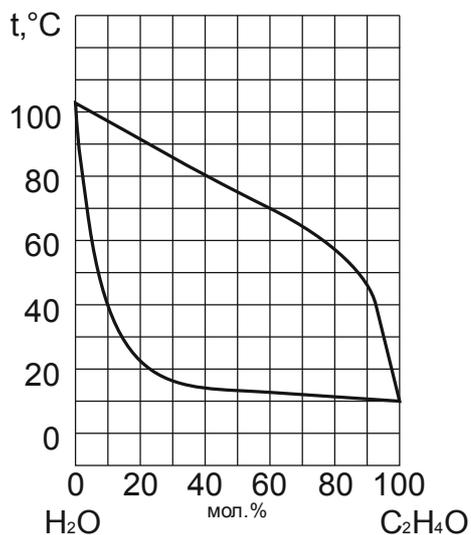


Продолжение приложения А

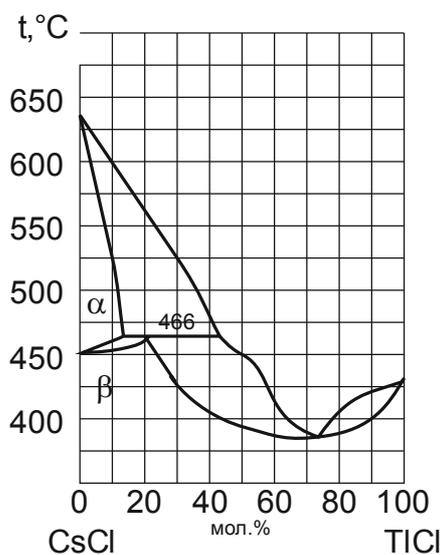
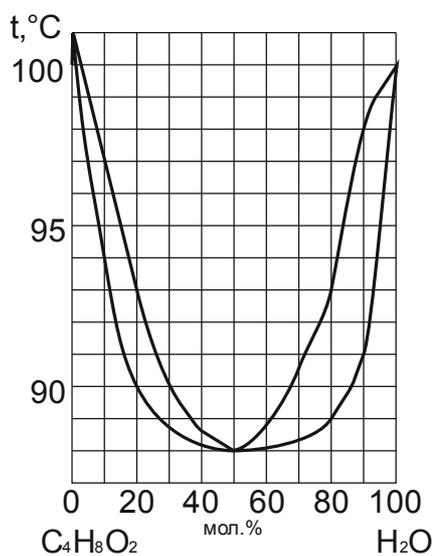
Вариант 11



Вариант 12

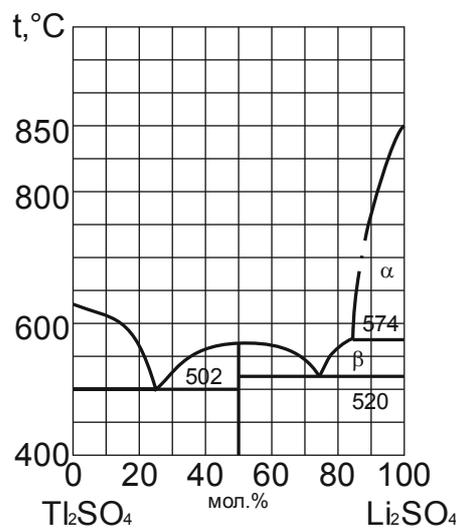
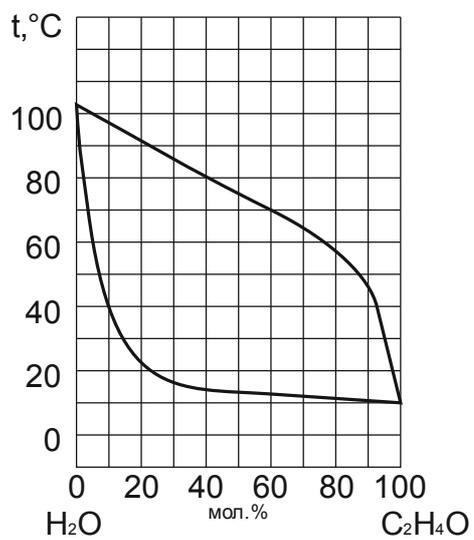


Вариант 13

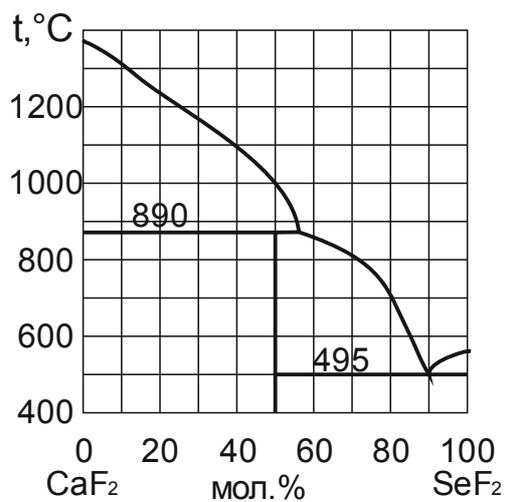
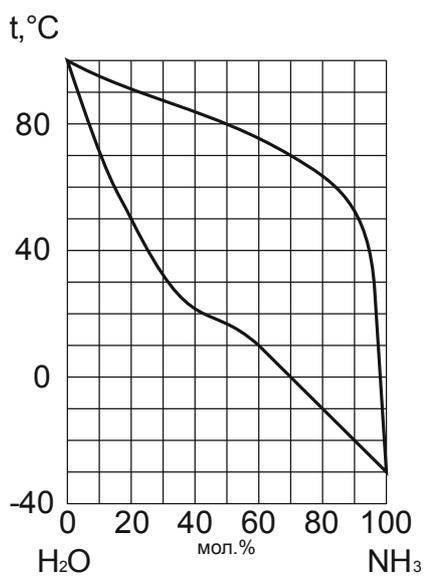


Продолжение приложения А

Вариант 14

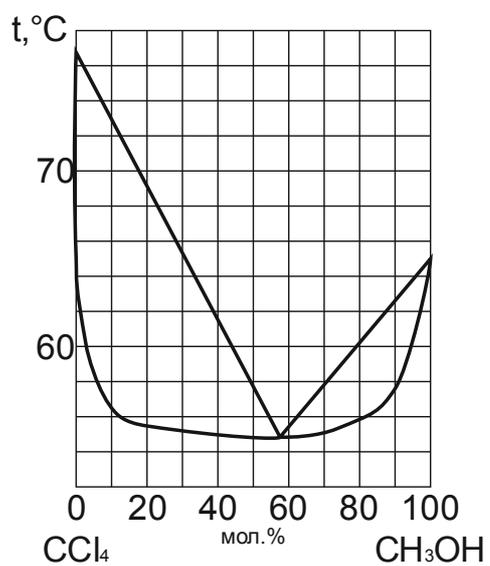


Вариант 15

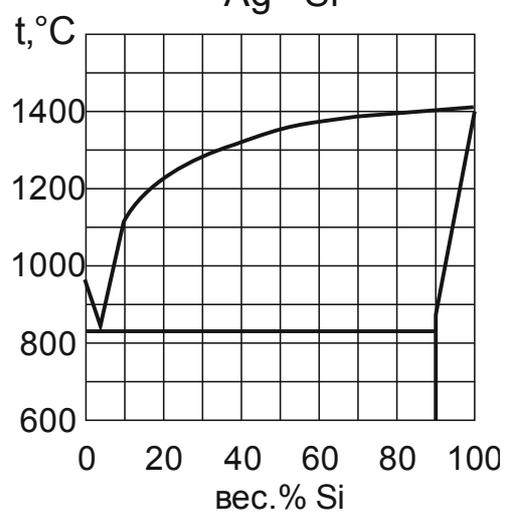


Продолжение приложения А

Вариант 16



Ag - Si



СОДЕРЖАНИЕ

1	ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ ОДНО- И ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ.....	3
1.1	ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ.....	3
1.2	ПРАВИЛО ФАЗ ГИББСА.....	6
1.3	УСЛОВИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ В ГЕТЕРОГЕННОЙ СИСТЕМЕ.....	7
1.4	ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ОДНОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ.....	7
1.5	УРАВНЕНИЕ КЛАПЕЙРОНА-КЛАУЗИУСА.....	8
1.6	ПРИМЕНЕНИЕ УРАВНЕНИЯ КЛАПЕЙРОНА-КЛАУЗИУСА ДЛЯ РАССМОТРЕНИЯ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ.....	9
1.7	ПРИМЕР АНАЛИЗА ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ ОДНОКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЫ.....	12
1.8	МЕТОД ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА И ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ.....	13
1.9	ДИАГРАММЫ ПЛАВКОСТИ. ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ.....	15
1.9.1	ДИАГРАММА ПЛАВКОСТИ ДВУХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЫ ВЕЩЕСТВ ВЗАИМНО НЕ РАСТВОРИМЫХ НИ В ЖИДКОМ, НИ В ТВЁРДОМ СОСТОЯНИЯХ.....	19
1.9.2	ДИАГРАММА ПЛАВКОСТИ ДВУХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЫ ВЕЩЕСТВ, НЕОГРАНИЧЕННО ВЗАИМНО РАСТВОРИМЫХ В ЖИДКОМ СОСТОЯНИИ И НЕ РАСТВОРИМЫХ В ТВЁРДОМ.....	21
1.9.3	ПРАВИЛО РЫЧАГА.....	26
1.9.4	ТВЁРДЫЕ РАСТВОРЫ.....	27
1.9.5	ДИАГРАММА ПЛАВКОСТИ ДВУХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЫ ВЕЩЕСТВ НЕОГРАНИЧЕННО ВЗАИМНО РАСТВОРИМЫХ И В ЖИДКОМ, И В ТВЁРДОМ СОСТОЯНИЯХ.....	29
1.9.6	ДИАГРАММА ПЛАВКОСТИ ДВУХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЫ ВЕЩЕСТВ, НЕОГРАНИЧЕННО ВЗАИМНО РАСТВОРИМЫХ В ЖИДКОМ СОСТОЯНИИ И ОГРАНИЧЕННО В ТВЁРДОМ.....	31
1.9.7	ДИАГРАММА ПЛАВКОСТИ ДВУХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЫ ВЕЩЕСТВ, ОБРАЗУЮЩИХ УСТОЙЧИВЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ.....	35
1.9.8	ДИАГРАММА ПЛАВКОСТИ ДВУХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЫ ВЕЩЕСТВ, ОБРАЗУЮЩИХ НЕУСТОЙЧИВЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ.....	37
1.9.9	ДИАГРАММА ПЛАВКОСТИ ДВУХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЫ ВЕЩЕСТВ, ОДНО ИЗ КОТОРЫХ МОЖЕТ СУЩЕСТВОВАТЬ В ДВУХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МОДИФИКАЦИЯХ.....	38
2	ОСНОВЫ УЧЕНИЯ О РАСТВОРАХ.....	39
2.1	ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ.....	39

2.2 ОСНОВНЫЕ СПОСОБЫ ИЗУЧЕНИЯ РАСТВОРОВ	43
2.3 РАСТВОРИМОСТЬ ВЕЩЕСТВА	43
2.4. АБСОРБЦИЯ	44
2.5 РАСТВОРИМОСТЬ ГАЗОВ В ЖИДКОСТЯХ.....	44
2.5.1 ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА РАСТВОРИМОСТЬ ГАЗА В ЖИДКОСТЯХ	44
2.5.2 ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА РАСТВОРИМОСТЬ ГАЗА В ЖИДКОСТИ.....	46
2.5.3 РАСТВОРИМОСТЬ ГАЗОВ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ.....	47
2.6 РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ «ЖИДКОСТЬ-ЖИДКОСТЬ».....	47
2.7 ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ «ТЕМПЕРАТУРА КИПЕНИЯ – СОСТАВ»	51
2.7.1 ПЕРВЫЙ ЗАКОН ГИББСА – КОНОВАЛОВА.....	52
2.7.2 ВТОРОЙ ЗАКОН ГИББСА - КОНОВАЛОВА	53
3 ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ, ПРОВЕРКИ И КОНТРОЛЯ ЗНАНИЙ.....	54
Распределение вариантов контрольных заданий.....	54
Задание 1. Однокомпонентные системы. Расчеты с использованием уравнения Клапейрона- Клаузиуса	54
Пример выполнения задания	55
Задание 2. Диаграммы «Температура кипения - состав»	58
Пример выполнения задания	60
Задание 3. Диаграммы плавкости «Температура плавления - состав»	64
Теоретические вопросы для самоконтроля.....	66
ЛИТЕРАТУРА.....	68
ПРИЛОЖЕНИЕ А (ОБЯЗАТЕЛЬНОЕ) ДИАГРАММЫ «ТЕМПЕРАТУРА КИПЕНИЯ - СОСТАВ» И «ТЕМПЕРАТУРА ПЛАВЛЕНИЯ - СОСТАВ».....	69

Кафедра технологии
электрохимических производств

Учебное пособие

Фазовые равновесия и учение о растворах

*Вячеслав Николаевич Нараев
Наталья Владимировна Евреинова
Мария Андреевна Микрюкова
Александр Николаевич Храмов*

Отпечатано с оригинал-макета. Формат 60x90 1/16
Печ. л. 1,6. Тираж 100 экз.

Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(Технический университет)

190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26

Типография издательства СПбГТИ(ТУ) т. 49-49-365