

6. ИЗУЧЕНИЕ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ.

ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА ДВУХКОМПОНЕНТНОЙ ЭВТЕКТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ.

Фазовыми диаграммами называют графическое изображение условий (температуры T , давления P , химического состава x и др.), при которых в равновесной термодинамической системе, состоящей из одного или нескольких компонентов, существуют однородные состояния вещества (фазы) с различающимися физико-химическими свойствами. Фазовая диаграмма показывает

- какие индивидуальные вещества, химические соединения, твердые, жидкие или газовые растворы образуют независимые компоненты системы,
- при каких условиях такие фазы и их гетерогенные смеси являются термодинамически устойчивыми,
- при каких значениях термодинамических переменных происходят фазовые превращения веществ.
- каково отношение количеств сосуществующих фаз, составляющих гетерогенную смесь веществ.

Такие сведения необходимы для решения многих научных и прикладных задач, поэтому фазовые диаграммы широко используются в химии, металлургии, материаловедении, геохимии и других областях науки и техники. Фазовые диаграммы изучают экспериментально или рассчитывают методами химической термодинамики по данным о термодинамических свойствах составляющих систему веществ. В руководстве представлены обе эти возможности изучения фазовых равновесий.

I. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ВВЕДЕНИЕ

Фазы представлены на фазовых диаграммах в виде областей, ограниченных кривыми или поверхностями, расположенными в пространстве независимых термодинамических переменных, обычно это T , P и мольные доли компонентов x . Число координатных осей полной фазовой диаграммы системы с k компонентами равно $k + 2$. Для изображения многомерных фазовых диаграмм на плоскости пользуются их сечениями и проекциям, которые строятся при определенных ограничениях на независимые переменные. Рассматриваемые ниже (T, x) -диаграммы двухкомпонентных систем являются сечениями трехмерной (P, T, x) -диаграммы при постоянном давлении P . Если это давление выше, чем давления насыщенных паров веществ в системе, то в равновесии могут находиться только конденсированные фазы – жидкие или кристаллические. Свойства конденсированных фаз практически не зависят от давления вплоть до высоких значений P . Поэтому конкретное значение P при построении T, x -диаграмм обычно не указывается.

Теоретические основы построения фазовых диаграмм даны в работах Дж. В. Гиббса в 80-х годах XIX века. Им же сформулировано «правило фаз», часто применяющееся при экспериментальных исследованиях фазовых диаграмм:

число сосуществующих фаз (p) в системе из k компонентов с фиксированным числом переменных n не превышает сумму $k + n$

или:
$$f = k - p + 2, \quad (1)$$

где f – число степеней свободы системы. В двухкомпонентной системе ($k = 2$) в равновесии могут находиться четыре, три, две или одна фаза ($p = 4, 3, 2, 1$). Если считать давление постоянным, то

$$f = k - p + 1; \quad (2)$$

при $k = 2$ возможны $p = 3, 2, 1$.

Вид (P, T, x)-диаграммы и ее сечений однозначно определяется энергиями Гиббса фаз, которые могут образовываться (при любых условиях) в рассматриваемой системе. Например, если вещества А и В нерастворимы в твердом состоянии и образуют идеальный жидкий раствор, то из условий фазового равновесия для каждого компонента следует уравнение Шредера:

$$\left(\frac{d \ln x_A}{dT} \right)_{p, \text{насыщ}} = \frac{\Delta_m H_A}{RT^2}, \quad \left(\frac{d \ln x_B}{dT} \right)_{p, \text{насыщ}} = \frac{\Delta_m H_B}{RT^2}, \quad (3)$$

где x_i – мольная доля i -го компонента в насыщенном растворе, $\Delta_m H_i$ – энтальпия его плавления, которую можно приближенно считать не зависящей от температуры. Решение этих уравнений дает две кривые ликвидуса, которые пересекаются в эвтектической точке Е (рис.1).

Связь между энергией Гиббса системы и видом фазовой диаграммы.

Из второго закона термодинамики непосредственно следует, что при заданных P, T, x из всего множества возможных (виртуальных) фаз термодинамически устойчивыми являются фазы или их гетерогенные смеси, обеспечивающие минимальное значение энергии Гиббса всей системы. На рис.1 изображена схема такой «конкуренции» фаз в системе А-В. В центре расположена фазовая диаграмма, на которой представлены все образующиеся в системе фазы – пар (g), жидкость (l) и кристаллические вещества А(s) и В(s).

На нижнем графике схематично изображено положение линий энергий Гиббса жидкой и кристаллических фаз (s_A и s_B) при температуре выше $T_{\text{эвт}}$, но ниже температур плавления компонентов $T_{\text{пл}}(A)$ и $T_{\text{пл}}(B)$. На рис.1 видно, что в интервале составов $x' < x < x''$ вне конкуренции находится фаза жидкости и индивидуальные компоненты при $x = 0$ и $x = 1$. Однако при $0 < x < x'$ и $x'' > x > 1$ минимальное значение энергии Гиббса имеют не отдельные

фазы, а их гетерогенные смеси $a+1$ и $b+1$. Линия $\alpha\beta\gamma\delta$ – это энергия Гиббса системы; она является *выпуклой функцией* состава x (функция называется выпуклой, если прямая, соединяющая две любые ее точки, располагается не ниже графика функции). Как видно, кривая энергии Гиббса системы состоит из участков, соответствующих энергиям Гиббса отдельных фаз и прямым линиям, являющихся касательными к энергиям Гиббса этих термодинамически устойчивых фаз. Выпуклость функции всей системы, в соответствии со 2-м законом термодинамики, обеспечивает устойчивость ее состояний. На верхнем графике схематично показано положение линий энергий Гиббса жидкой (l) и паровой (g) фаз при температуре, промежуточной между температурами кипения компонентов $T_{\text{кип}}(A)$ и $T_{\text{кип}}(B)$, и их выпуклая огибающая – энергия Гиббса всей системы. Как видно из рисунка., при составах $0 < x < x'$ устойчив пар, а при $x'' > x > 1$ – жидкость. В интервале составов $x' < x < x''$ минимуму энергии Гиббса системы отвечает гетерогенная смесь из жидкого и газового растворов состава x' и x'' .

Таким образом, из всего множества виртуальных фаз число фаз термодинамически устойчивых при каждом составе x соответствует упомянутому выше правилу фаз.

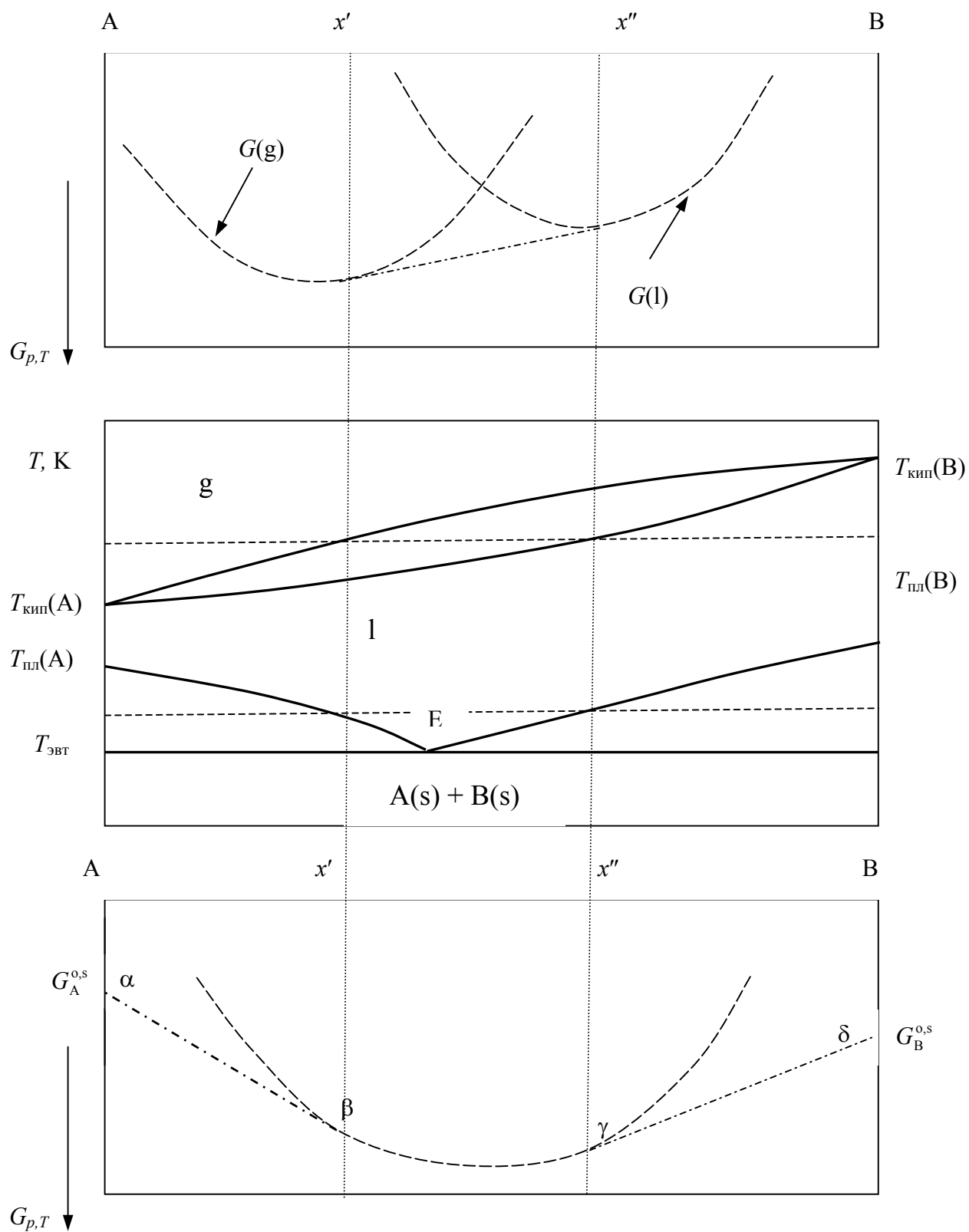


Рис.1. Взаимосвязь между энергией Гиббса двухкомпонентной системы и ее фазовой диаграммой.

Термический анализ двухкомпонентных систем.

С помощью термического анализа определяются температуры, отвечающие появлению новой или исчезновению имеющейся фазы в смесях различного состава. Совокупность этих данных позволяет построить фазовые диаграммы двухкомпонентных систем в координатах «температура – состав» при атмосферном давлении. Так как свойства конденсированной фазы слабо зависят от давления, такие диаграммы можно использовать для решения практических задач материаловедения в широком диапазоне давлений.

Существуют различные инструментальные варианты метода термического анализа. Наиболее простой – визуальный, когда можно непосредственно наблюдать появление или исчезновение фазы, например, при кристаллизации одного компонента из прозрачного раствора. Более распространен метод анализа, основанный на обработке кривых охлаждения. Испытуемые образцы нагревают выше температуры плавления, а затем регистрируют их температуру при охлаждении как функцию времени (см. рис.2).

Кривая 1 на рис.2 соответствует охлаждению чистого компонента 1. При постоянной температуре окружения изменение температуры до достижения $T_{пл}$ будет линейной функцией времени. На этом участке фазовой диаграммы число степеней свободы системы составит $f = 1 - 1 + 1 = 1$ ($p = \text{const}$), температура может изменяться произвольно. При температуре плавления начнется кристаллизация чистого компонента; выделяющаяся теплота уходит в окружающую среду, температура системы остается постоянной – на кривой охлаждения появляется горизонтальный участок. При наличии двух фаз (кристалл + жидкость) число степеней свободы равно $f = 1 - 2 + 1 = 0$, т.е. система становится инвариантной ($T, p = \text{const}$). Когда кристаллизация заканчивается, исчезает жидкая фаза, у системы снова появляется одна степень свободы, мы наблюдаем линейный участок на кривой охлаждения кристаллического вещества А.

При добавлении к А компонента В (кривая 2) температура кристаллизации А понижается по сравнению с чистым веществом. При небольших количествах второго компонента понижение температуры кристаллизации прямо пропорционально количеству добавляемого вещества (*криоскопический эффект*), при высоких концентрациях линейность нарушается. Верхняя часть ломаной линии 2 соответствует охлаждению расплава, появление излома связано с началом выделения кристаллов компонента А. При этом температура продолжает падать, но с меньшей скоростью вследствие выделения некоторого количества теплоты при кристаллизации. Число фаз на этом участке равно $f = 2 - 2 + 1 = 1$, т.е. произвольно можно изменять только один параметр. Две равновесные фазы – это твердый компонент А и раствор А-В. Каждой температуре соответствует свой состав равновесного раствора. При температу-

ре эвтектики $T_{эвт}$ кристаллизация заканчивается, образуются кристаллы В. Нижняя часть ломаной 2 соответствует охлаждению гетерогенной смеси компонентов А и В.

Аналогичные рассуждения справедливы и для кривой 3 с учетом того, что при охлаждении происходит кристаллизация компонента В. Две кривые кристаллизации А и В пересекаются в эвтектической точке Е при $T_{эвт}$. В этой точке число степеней свободы равно $f = 2 - 3 + 1 = 0$, т.е. система инвариантна. Эвтектический состав имеет самую низкую температуру плавления (из возможных для данной системы), отличается особой структурой и механическими свойствами. Все сплавы, за исключением чистых веществ, начинают плавиться при $T_{эвт}$. При повышении температуры выше $T_{эвт}$ происходят те же процессы, что и при кристаллизации, но в обратном направлении.

Линия, соответствующая температурам начала кристаллизации, называется линией *ликвидуса*, горизонтальная линия, соответствующая температурам окончания кристаллизации, называется линией *солидуса*.

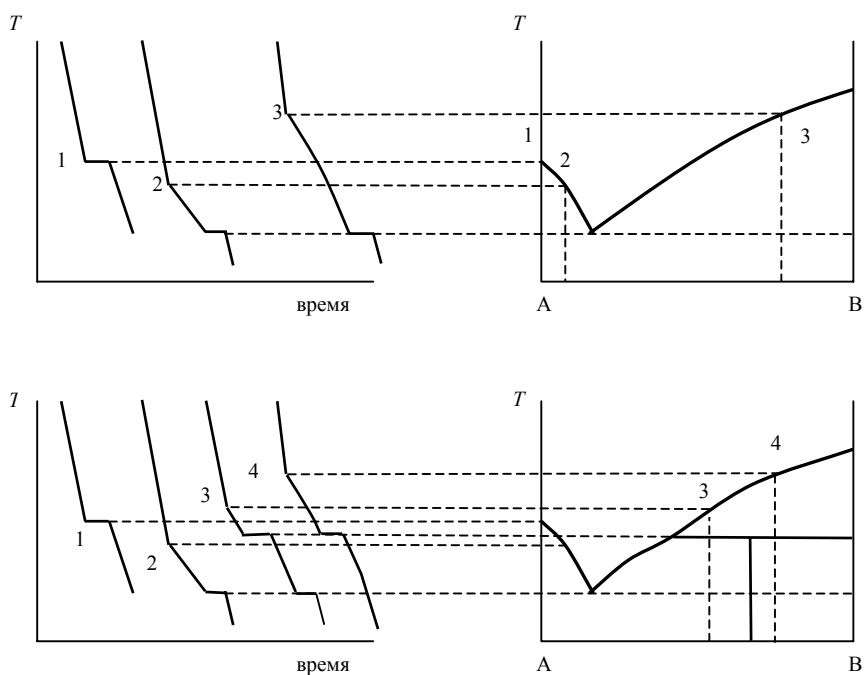


Рис.2. Схема построения фазовой диаграммы по кривым термического анализа

Располагая серией кривых для различных составов, можно построить диаграмму плавкости двухкомпонентной системы.

Представленные на рис.2 диаграммы характеризуют также зависимость растворимости веществ от температуры. Левая ветвь ликвидуса показывает содержание А в насыщенном растворе В, правая – вещества В в насыщенном растворе А.

II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изучение кристаллизации легкоплавких систем. Аппаратура и методика измерения

Настоящая работа включает экспериментальное определение и расчет кривой ликвидуса двухкомпонентной системы, имеющей эвтектику и пренебрежимо малую взаимную растворимость компонентов в твердом состоянии. В качестве объектов исследования используются системы: (1) дифениламин – нафталин, (2) камфора – салициловая кислота, (3) камфора – салол, (4) камфора – дифениламин; (5) камфора – бензойная кислота.

Работа выполняется в следующем порядке. Ряд смесей различного состава, но приблизительно одинакового веса (общей массой около 15 г), засыпают в четыре широкие пробирки, в пятую помещают один из компонентов. В эти пробирки помещают более узкие пробирки из тугоплавкого стекла, в которые вставлены термопары. Положение пробирок должно быть таким, чтобы они не соприкасались друг с другом. Пробирки крепятся на одном штативе. Батарею пробирок помещают в водяную баню или тигельную печь. После того, как во всех пробирках смеси расплавятся, нагрев прекращают и регистрируют изменения температуры во времени при охлаждении образцов. Схема установки для проведения термического анализа представлена на рис.3.

Температура записывается автоматически с помощью самописца. Если выбранный состав смеси заметно отличается от эвтектического, то с помощью кривой охлаждения можно определить только начало кристаллизации. Если же состав расплава находится вблизи эвтектики, то на получаемой кривой охлаждения появляется горизонтальная площадка, соответствующая кристаллизации эвтектики.

Далее (по заданию преподавателя) рассчитывается фазовая диаграмма и проводится сравнение результатов расчетной и экспериментальной частей работы.

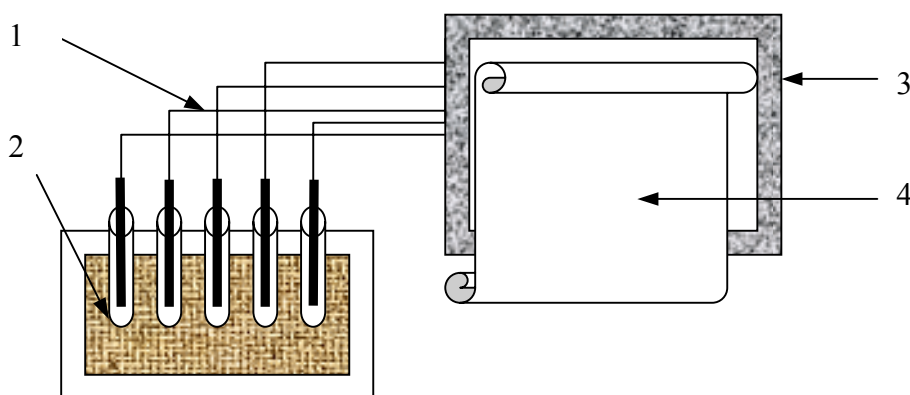


Рис.3. Схема установки для проведения термического анализа:

1 – термопары с токоотводами, 2 – пробирки со смесями, 3 – самописец, 4 – диаграммная лента.

III. ЗАПИСЬ И ОБРАБОТКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Координаты кривой ликвидуса, полученные с помощью кривых охлаждения, заносят в таблицу 1.

Таблица 1. Координаты кривой ликвидуса.

№	Состав системы, вес. %	Состав системы, мол. %	Температура начала кристал.	Температура кристал. эвтектики

Если задача расчета кривой ликвидуса не ставится, необходимо

- построить диаграмму плавкости непосредственно по результатам эксперимента,
- получить у ответственного за практикум контрольную смесь, измерить ее температуру плавления и определить возможный состав этой смеси.

Расчет диаграммы

Расчет равновесия конденсированных фаз.

При расчетах фазовых равновесий следует уделять особое внимание выбору уровня отсчета термодинамических функций фаз. Условия равновесия записываются через абсолютные значения функций Гиббса, в то время как экспериментально определяются относительные значения, известные с точностью до постоянной, выбранной за начало отсчета величины этой функции. При расчетах равновесий термодинамические потенциалы разных фаз системы сравниваются между собой, такое сопоставление корректно только тогда, когда функции имеют единый уровень отсчета для всех участвующих в расчете фаз. Например, если в системе образуются твердые фазы и жидкость, удобно за уровень отсчета выбрать эквивалентную по составу гетерогенную смесь компонентов. Если в твердом состоянии вещества не смешиваются, энергия Гиббса такой гетерогенной смеси, рассчитанная относительно индивидуальных твердых компонентов будет равна нулю:

$$G(s) - (1-x)G_A^{0,s} - xG_B^{0,s} = 0, \quad (4)$$

если же вещества образуют твердый раствор, то

$$G(s) - (1-x)G_A^{0,s} - xG_B^{0,s} = RT[(1-x)\ln(1-x) + x\ln x]. \quad (5)$$

Образование расплава из твердых компонентов можно представить как последовательность двух процессов – плавления компонентов и их смешение с образованием расплава. Энергии Гиббса плавления i -го компонента при любой температуре можно рассчитать по формуле:

$$\Delta_m G_i = [G^l - G^s]_i = \Delta_m H_i - T\Delta_m S_i = \Delta_m H_i \cdot (1 - T/T_{m,i}), \quad (6)$$

где $\Delta_m H_i$ – мольная энтальпия плавления при температуре равновесного фазового превращения (ее приближенно можно принять не зависящей от температуры), T_m – температура рав-

новесного плавления. Смешение взятых в соответствующих количествах расплавленных компонентов описывается выражением (ср. с (5)):

$$\Delta_{\text{mix}}G(l) = RT[(1-x) \cdot \ln(1-x) + x \cdot \ln x]. \quad (7)$$

Суммирование энергий Гиббса двух стадии упомянутого процесса приводит к выражению для энергии Гиббса образования расплава из чистых твердых компонентов:

$$\begin{aligned} G(l) - (1-x)G_A^{o,s} - xG_B^{o,s} = \\ = RT[(1-x) \cdot \ln(1-x) + x \cdot \ln x] + (1-x) \cdot \Delta_m H_A \cdot (1 - T/T_{m,A}) + x \cdot \Delta_m H_B \cdot (1 - T/T_{m,B}). \end{aligned}$$

Практическое использование этих выражений при расчете фазовой диаграммы эвтектической системы бензол-хлорбензол рассмотрено в Примере 1.

Пример 1.

Рассчитайте фазовую диаграмму двухкомпонентной системы бензол – хлорбензол в субсолидусной области. Известно, что компоненты практически не растворимы в твердом состоянии, $\Delta_m H_{\text{C}_6\text{H}_6} = 9.89 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, $\Delta_m H_{\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}} = 9.55 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ и $T_{m,\text{C}_6\text{H}_6} = 278.75 \text{ К}$, $T_{m,\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}} = 227.9 \text{ К}$. Сравните рассчитанные значения координат кривой ликвидуса с экспериментально полученными результатами. Объясните возможные причины расхождения.

Решение:

Расчет фазовой диаграммы можно проводить разными способами:

- с помощью калькулятора или стандартных пакетов (Excel, MathCad, MathLab и т.п.), решая уравнение Шредера для каждого компонента при различных значениях T ,
- с помощью предоставляемой Вам программы PhDi.

Чтобы воспользоваться для расчета диаграммы программой PhDi, необходимо в аналитическом виде записать энергии Гиббса твердой фазы и расплава. Так как экспериментальной информации о свойствах жидкой фазы нет, можно предположить описать ее моделью идеального раствора. За уровень отсчета свойств удобно выбрать кристаллический бензол и хлорбензол. Тогда образование расплава из твердых компонентов можно представить как последовательность двух процессов – плавления компонентов и их смешение. Энергии Гиббса плавления (параметры стабильности компонентов) можно рассчитать по формулам:

$$\Delta_m G_{\text{C}_6\text{H}_6} = [G^l - G^s]_{\text{C}_6\text{H}_6} = \Delta_m H_{\text{C}_6\text{H}_6} \cdot (1 - T/T_{m,\text{C}_6\text{H}_6}) = 9890 \cdot (1 - T/278.75),$$

$$\Delta_m G_{\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}} = [G^l - G^s]_{\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}} = \Delta_m H_{\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}} \cdot (1 - T/T_{m,\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}}) = 9550 \cdot (1 - T/227.9).$$

Смешение взятых в соответствующих количествах расплавленных бензола и хлорбензола описывается выражением:

$$\Delta_{\text{mix}}G(l) = (1-x)\Delta\mu_{\text{C}_6\text{H}_6}^l + x\Delta\mu_{\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}}^l = RT\{(1-x) \cdot \ln(1-x) + x \cdot \ln x\}.$$

Суммирование энергий Гиббса на каждой стадии приводит к выражению для энергии Гиббса расплава относительно чистых твердых компонентов:

$$G(l) - (1-x)G_{C_6H_6}^{0,s} - xG_{C_6H_5Cl}^{0,s} =$$

$$= RT\{(1-x)\cdot\ln(1-x) + x\cdot\ln x\} + (1-x)\cdot 9890\cdot(1 - T/278.75) + x\cdot 9550\cdot(1 - T/227.9).$$

Так как за уровень отсчета свойств фаз системы бензол – хлорбензол выбраны нерастворимые друг в друге твердые компоненты, то относительно них

$$G(s) - (1-x)G_{C_6H_6}^{0,s} - xG_{C_6H_5Cl}^{0,s} = 0.$$

Далее открываем рабочее окно программы PhDi, вводим название системы в окно «Название задачи», в окно «Выражения для расчета энергии Гиббса» вводим функции $G(s)$ и $G(l)$, отсчитанные относительно жидких компонентов (т.е. выражения, стоящие в правых частях двух последних уравнений). Обозначаем произведение $RT\{(1-x)\cdot\ln(1-x) + x\cdot\ln x\}$ как $-T\cdot Sid$. Выбираем координаты, в которых строится график (Y – это температура), интервал температур (200÷400 K), давление (1), устанавливаем число точек (300 по оси X и столько же - по оси Y) и кнопкой F9 запускаем программу. Для нанесения на график результатов эксперимента необходимо активизировать кнопку «Экспериментальные данные» и заполнить появившуюся в окне таблицу. Возможности графического редактирования, назначение рабочих кнопок и прочие возможности программы подробно описаны в руководстве пользователя PhDi_UserGuide, которое находится у ответственного за практикум. Программу и ее описание можно также скачать из Интернета, адрес: http://td/phd_calc/phd_calc.html.

Рассчитанная фазовая диаграмма изображена на следующем рисунке. Под рисунком приведены рассчитанные и экспериментально измеренные координаты эвтектики. Как видно, наблюдается удовлетворительное согласие расчетных и экспериментальных данных. Таким образом, принятая нами гипотеза об идеальности расплава вполне корректна.

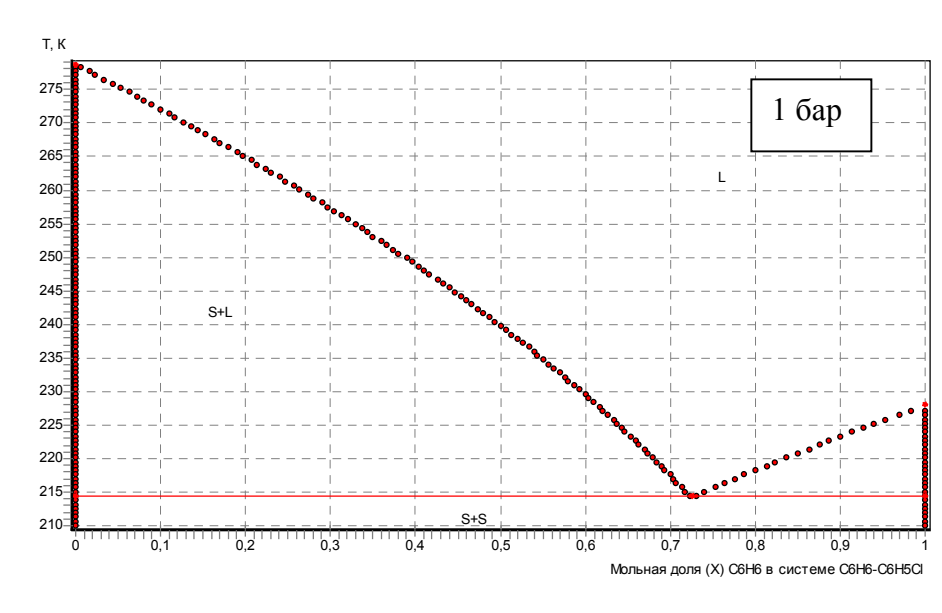


Рис.4. Фазовая диаграмма эвтектической системы (C_6H_6 - C_6H_5Cl). Координаты эвтектики:
 расчет: 214.4 K, $x_{C_6H_5Cl} = 0.727$ эксперимент 213.9 K, $x_{C_6H_5Cl} = 0.725$

IV. ПРЕДСТАВЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ РАСЧЕТА

Если расчет фазовой диаграммы проводится с помощью уравнения Шредера, то необходимо заполнить таблицу 2 и построить соответствующий график, используя значения энтальпий плавления компонентов, приведенных в конце этого руководства.

Таблица 2. Результат расчета фазовой диаграммы по уравнению Шредера

T, K	$\ln x_A$	x_A	$\ln x_B$	x_B

где x_A , x_B – мольные доли компонентов, $x_A + x_B = 1$. На графике обе кривые ликвидуса строятся в координатах $T_{пл} - x_B$.

Если расчет фазовой диаграммы проводится с использованием программы PhDi, достаточно привести график диаграммы с нанесенными на нем экспериментально полученными точками кривой ликвидуса.

Результаты расчетов желательно сопоставить с экспериментом и литературными данными (таблица 3).

Таблица 3. Сравнение расчетной и экспериментально полученной фазовой диаграммы

	Расчет	эксперимент	литер. данные
$T_{эвт.}$			
$x_{эвт.}$			

V. ЧИСЛЕННЫЕ ЗНАЧЕНИЯ СВОЙСТВ ВЕЩЕСТВ, ИСПОЛЬЗУЮЩИЕСЯ ПРИ РАСЧЕТАХ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ

Энтальпии и температуры плавления веществ

(по данным NIST: <http://webbook.nist.gov/chemistry>)

Вещество	Формула	$\Delta_m H$, кДж·моль ⁻¹	T_m , К
Дифениламин	$(C_6H_5)_2NH$	17.86	326.2
Нафталин	$C_{10}H_8$	18.4	353.2
Камфора	$C_{10}H_{16}O$	6.82	451.5
салициловая кислота	$HO-C_6H_4-COOH$	24.6	431.8
бензойная кислота	C_6H_5COOH	18.0	395.5
Салол	$HO-C_6H_4COOC_6H_5$	42.0	314.8