



Учебное пособие

*В. И. Альмяшев
С. А. Кириллова*

**ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ –
НАУЧНАЯ ОСНОВА
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО
КОНСТРУИРОВАНИЯ
НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Санкт-Петербург
2018

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Санкт-Петербургский государственный электротехнический
университет «ЛЭТИ» им. В. И. Ульянова (Ленина)

В. И. АЛЬМЯШЕВ

С. А. КИРИЛЛОВА

**ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ – НАУЧНАЯ ОСНОВА
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО КОНСТРУИРОВАНИЯ
НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Учебное пособие

Санкт-Петербург
Издательство СПбГЭТУ «ЛЭТИ»
2018

УДК 544(07)

ББК Г533я7

А56

Альмяшев В. И., Кириллова С. А.

А56 Диаграммы состояния – научная основа физико-химического конструирования новых материалов: учеб. пособие. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2018. 78 с.

ISBN 978-5-7629-2346-0

Диаграммы состояния являются фундаментально важным инструментом физико-химического конструирования новых материалов, поэтому умение обращаться с ними – необходимая составляющая образования химика-материаловеда. В теоретической части пособие содержит сведения о термодинамических основах равновесного состояния физико-химических систем, о методе физико-химического анализа и диаграммах состояния систем как результате использования этого метода, термическом анализе как техники экспериментального построения диаграмм состояния. В практической части пособия приведены работы по экспериментальному и расчетному построению диаграмм состояния, позволяющие получить и закрепить практические навыки работы с ними.

Предназначено для магистрантов, обучающихся по направлениям 12.04.04 «Биотехнические системы и технологии» (магистерская программа 12.04.01-44 «Биосовместимые материалы») и 04.04.02 «Химия, физика и механика материалов».

УДК 544(07)

ББК Г533я7

Рецензенты: кафедра физической химии СПбГТИ(ТУ); канд. хим. наук Е. А. Тугова (ФТИ им. А. Ф. Иоффе).

Утверждено

редакционно-издательским советом университета

в качестве учебного пособия

ISBN 978-5-7629-2346-0

© СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2018

ВВЕДЕНИЕ

Физико-химическое конструирование новых материалов невозможно выполнить без наличия базовой фундаментальной информации об исходных компонентах и их взаимодействии при различных условиях эксплуатации разрабатываемого материала. Такой базовой информацией являются термодинамические свойства используемых при конструировании материала веществ. Если говорить о чистых веществах, то большинство из известных сегодня веществ достаточно полно изучено и количественные данные о таких основных физико-химических характеристиках как состав, строение, физические свойства (плотность, прочностные, оптические и магнитные характеристики, теплопроводность, электропроводность и т. д.), химические свойства (температуры плавления и испарения, изменение энтальпии и энтропии при фазовых переходах, температурный ход теплоемкости, окислительно-восстановительные свойства и т. п.) получены с высокой степенью точности и полноты. По системам, содержащим два и более компонента, как правило, в фундаментальных данных имеются пробелы, неопределенности и противоречия. Существенный прогресс в исследовании таких систем был достигнут при появлении физико-химического анализа и широком распространении разработанных в рамках этого направления методов исследования различных классов веществ. Однако появление нового мощного инструмента не позволило полностью заполнить пробелы в существующих знаниях. Информация даже по двухкомпонентным системам часто ограничена только перечислением обнаруженных в системе фаз и, в лучшем случае, для этих фаз приведены данные об условиях их существования в виде диаграмм состояния. При этом часто существует несколько противоречащих друг другу версий диаграмм состояния одной и той же системы. Очень важно понимать, откуда берутся эти противоречия. Дело в том, что хотя диаграмма состояния и является геометрическим отображением термодинамической информации о системе, ее построение сопряжено с целым рядом экспериментальных трудностей и часто полученный образ, который должен по своей сути отвечать состоянию термодинамического равновесия, относится к метастабильному состоянию системы. Классическим примером может служить диаграмма железо–цементит. Однако, даже при этой их особенности, диаграммы состояния являются наиболее полным и удобным инструментом отображения фундаментальной термодинамической информации о системе и, несомненно, умение

понимать их и работать с ними – является необходимым навыком специалиста в области создания и исследования материалов.

Целью данного учебного пособия является выработка у учащегося навыков экспериментального построения, чтения, оптимизации и критического анализа диаграмм состояния.

1. ОСНОВНЫЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ И ПОЛОЖЕНИЯ

1.1. Термодинамические основы

Объектом физико-химического и, в частности, термического анализа является *термодинамическая система*. Термодинамические системы – это идеализированные модели реальных систем.

Системой (термодинамической системой) называют макроскопическое тело или группу взаимодействующих тел, выделенных из окружающей среды реальной или воображаемой граничной поверхностью.

Под *окружающей средой* понимается источник или поглотитель энергии и вещества неограниченной емкости.

В зависимости от характера взаимодействия с окружающей средой различают системы *открытые, закрытые и изолированные*.

Открытая система обменивается с окружающей средой энергией и веществом. Обмен энергией может осуществляться вследствие теплового или механического контакта с окружающей средой, а обмен веществом – как результат диффузионного или конвективного массопереноса.

Закрытая система обменивается с окружающей средой энергией, а обмен веществом исключен.

Изолированная система характеризуется отсутствием обмена энергией и веществом с окружающей средой.

Иногда рассматривают так называемые *частично изолированные системы*, например, механически изолированные (не совершается механическая работа, но может осуществляться передача тепла) и адиабатически изолированные (отсутствует теплообмен, но может совершаться работа) системы.

С точки зрения внутреннего строения системы важным является характер сопряжения частей системы (подсистем) и разрешение/запрещение тех или иных химических превращений в ней.

В зависимости от однородности различают *гомогенные, непрерывные и гетерогенные системы*.

Гомогенная система – система, в которой нет частей, различающихся по свойствам. Гомогенными системами являются, например, воздух, вода, истинные растворы, монокристаллы.

Непрерывная система – система, свойства которой являются непрерывной функцией координат. Непрерывной системой является, например, газ в силовом гравитационном поле (в частности, атмосфера Земли); давление, плотность и другие свойства такого газа зависят от расстояния до источника поля. Речь идет о неизменных во времени (стационарных) внешних силовых полях, когда источник поля располагается вне системы и наличие системы не влияет на величину поля.

Гетерогенная система – система, состоящая из двух или более частей (подсистем), отличающихся по свойствам, причем, хотя бы одно из свойств системы при переходе от одной подсистемы к другой изменяется скачкообразно. Гетерогенными системами являются, например, молоко, кровь, смеси воды и льда, воды и масла, гранит, керамика.

Состояние системы характеризуется определенной совокупностью физических и химических величин, которые называются *термодинамическими свойствами* системы. *Термодинамическими свойствами* системы являются любые имеющие количественную меру признаки системы или отдельных ее частей за исключением признаков, зависящих от времени (характеристик потоков энергии и вещества).

Все свойства в термодинамике взаимосвязаны и рассматриваются в зависимости от основной термодинамической характеристики – температуры.

Термодинамические свойства системы разделяют на *интенсивные* и *экстенсивные*.

К *интенсивным* свойствам системы относят такие термодинамические свойства, значения которых не зависят от количества вещества в системе. К интенсивным свойствам относятся температура (T), давление (p), концентрация (c), другие свойства, имеющие определенное значение в каждой точке системы.

Экстенсивные свойства характеризуют конечную область системы и их значения пропорциональны количеству вещества в системе. К экстенсивным свойствам относятся масса (m), объем (V), энергия (E). Вопрос о значении экстенсивных величин в заданной точке материального пространства лишен смысла.

Экстенсивные величины, деленные на объем системы, называют *плотностями*, деленные на количество вещества – *мольными* величинами, а на массу – *удельными* величинами. Плотности, мольные и удельные величины, так же, как и частные от деления друг на друга двух любых экстенсивных величин являются интенсивными характеристиками.

Различие экстенсивных и интенсивных величин четко проявляется при взаимодействии систем, когда значения экстенсивных величин суммируются, а интенсивных – усредняются. Интенсивные свойства являются отражением физико-химической индивидуальности объекта исследования, в то время как экстенсивные несут в себе информацию о конкретном образце вещества в системе.

Основной особенностью термодинамических свойств является то, что они не зависят от времени и характеризуют либо систему в целом, либо ее макроскопические части, т. е. термодинамические свойства, и представляют собой характеристики, усредненные по времени наблюдения за системой и по занимаемому системой пространству. Термодинамические свойства должны удовлетворять условию измеримости, т. е. они существуют, если их можно измерить с требуемой точностью.

В гомогенных системах совокупность интенсивных термодинамических свойств характеризует *термодинамическое состояние вещества*. Для обозначения этого состояния используется специальное название – *фаза вещества*. Понятие фазы введено Гиббсом в качестве наиболее общей характеристики вещества, не зависящей от размеров и формы системы.

Реальные, т. е. обладающие определенными размерами, однородные тела Гиббс называл в отличие от фаз *гомогенными массами*, или *гомогенными частями гетерогенной системы*. На указанные различия между понятиями «фаза» и «однородная часть системы» в настоящее время часто не обращается внимание. По этой же причине слово «фаза» употребляется сейчас только отдельно, а не как у Гиббса – «фаза вещества».

Важным является выбор признаков, по которым состояние можно отнести к той или иной фазе. Если два разных состояния существуют одновременно в пределах одной гетерогенной системы, т. е. сосуществуют между собой, то, очевидно, имеются две разные фазы. Этот вывод основан на том, что при одинаковых условиях состояния различаются. К этому случаю относится определение фазы как гомогенной части гетерогенной системы, отделенной от других частей поверхностью раздела.

Условия, при которых находятся сравнимые между собой части, могут быть и не одинаковыми. Так, в непрерывных системах свойства изменяются от точки к точке вслед за изменением внешних условий (например, потенциал внешнего силового поля). В фазах переменного состава (растворах) часто возникает необходимость выяснить, относятся или нет к единой фазе растворы разных концентраций одних и тех же веществ. В подобных случаях, когда фазы существуют, но не сосуществуют, значения интенсивных термодинамических свойств уже не могут служить непосредственно признаком фазовой принадлежности, так как эти свойства зависят от внешних условий, в которых находятся рассматриваемые вещества. Для идентификации фаз в этом случае можно использовать взаимную зависимость свойств вещества.

Каждая фаза имеет свое *характерное уравнение, описывающее взаимозависимость термодинамических свойств вещества (уравнение фазы)*:

$$f_1(\{x_i\}, p_1, T_1, \dots) = 0; \quad f_2(\{x_i\}, p_2, T_2, \dots) = 0,$$

где f – уравнение состояния вещества или уравнение фазы; x_i – мольная доля i -го компонента в фазе; p – давление в системе; T – температура системы; 1 или 2 – принадлежность уравнения и условий фазе I или II.

Используя уравнение фазы, можно определить значения свойств при любых условиях, а, следовательно, сравнить свойства фаз при одинаковых условиях:

- фазы разные, если $f_1(\{x_i\}, p_2, T_2, \dots) \neq f_2(\{x_i\}, p_2, T_2, \dots)$;
- фаза одна, если $f_1(\{x_i\}, p_2, T_2, \dots) \equiv f_2(\{x_i\}, p_2, T_2, \dots)$.

Следует заметить, что понятие фазы применимо только в том случае, если объемы гомогенных частей не слишком малы. Только при этом условии особые свойства поверхностей раздела практически не сказываются на свойствах системы в целом. Как только объем поверхностной части объекта становится сопоставимым по величине с объемом внутренней его части (число атомов, находящихся на поверхности вещества, становится соизмеримым с числом атомов, расположенных в его объеме) – классическое термодинамическое описание системы становится неприменимым.

Величины, количественно выражающие термодинамические свойства (термодинамические величины), называют также *термодинамическими переменными*. Поскольку все они связаны между собой, выделяют независимые переменные и функции. Такое деление условно. Например, давление, темпе-

ратуру, элементный состав системы сравнительно легко измерять, поэтому соответствующие переменные чаще всего выступают как независимые термодинамические переменные, а энтропию, энергию и ряд других величин удобнее рассчитывать как термодинамические функции.

Набором значений независимых переменных задается термодинамическое состояние системы, т. е. вся совокупность ее свойств. В отличие от состояния вещества (фазы) для описания состояния системы необходимо знать не только интенсивные свойства, но и хотя бы одну экстенсивную характеристику, например, объем или массу системы.

Термодинамические параметры системы – это переменные, которые фиксированы конкретными условиями существования системы. Например, давление и температура – параметры системы, имеющей тепловой и механический контакты с окружением (изобарно-изотермическая система), объем и температура – параметры системы, имеющей тепловой, но не имеющей механического контакта (изохорно-изотермическая система).

Особое место в химии занимают переменные, выражающие *состав системы*. В гомогенных системах – это химический состав, в гетерогенных – химический и фазовый. При этом подразумевается количественный, а не качественный состав системы. Качественный состав по определению не принадлежит к числу термодинамических свойств системы. Количественный химический состав – это абсолютное или относительное содержание различных веществ в рассматриваемой системе. Его мерой могут служить экстенсивные переменные – массы и абсолютные количества веществ, выраженные, например, в молях, а также их относительные количества – плотности или концентрации. Используют набор интенсивных величин:

$$N = \sum_{i=1}^k N_i; \quad n_i = \frac{N_i}{N}; \quad c_i = \frac{N_i}{V};$$

$$M = \sum_{i=1}^k M_i; \quad m_i = \frac{M_i}{M}; \quad \rho_i = \frac{M_i}{V},$$

где N – количество молей всех веществ в системе; M – масса системы; n_i , m_i , c_i и ρ_i – количество, масса, мольно-объемная концентрация и плотность i -го вещества в объеме V , содержащем i различных веществ ($i = 1, \dots, k$; k – число компонентов в системе).

Химический состав системы определяется количеством входящих в систему химических элементов и количеством других составляющих (молекулы, ионы, электроны, комплексы, дефекты кристаллической решетки и т. п.). Все эти единицы структуры будем называть *составляющими вещества* (*составляющими*). Составляющие вещества, удовлетворяющие требованиям полноты набора составляющих (набор достаточен для получения всех других составляющих, т. е. позволяет образовывать все части системы, пользуясь возможными при заданных условиях химическими превращениями веществ или их переходами из одной фазы в другую), независимости (составляющие не образуются комбинацией друг друга) называются *независимыми составляющими* (*компонентами*) системы.

Если в гомогенной системе имеется s составляющих веществ, количества или концентрации которых связаны между собой r различными уравнениями (например, число фаз), то число независимых составляющих, т. е. компонентов $k^* = k - r$.

Для правильного выбора компонентов необходимо располагать сведениями не только об элементном составе системы и веществах, из которых она образована, но и об условиях, в которых она находится. Например, водный раствор NaCl состоит из двух компонентов – воды и хлорида натрия: хотя в нем нет молекул NaCl, а есть ионы Na^+ и Cl^- , но они вне данной системы существовать не могут. При этом число независимых компонентов $k^* = 2 - 1 = 1$.

Состав гетерогенной системы определяется химическим составом системы, химическим составом фаз и фазовым составом.

Если в системе не протекают химические реакции, то количество составных частей не зависит друг от друга, число компонентов равно числу составных частей, и для определения состава системы нужно знать количество всех составных частей. Например, в смеси газов He, Ar и H_2 число компонентов равно 3.

Термодинамически равновесное состояние системы характеризуется постоянством всех свойств во времени в любой точке системы и отсутствием потоков вещества и энергии в системе.

Термодинамически равновесное состояние – это, прежде всего, устойчивое состояние системы как к бесконечно малым, так и к любым конечным флуктуациям температуры, давления, состава и других параметров системы. Для выведения системы из этого состояния необходим обмен энергией или

веществом между системой и окружающей средой. Необходимо различать состояния термического, механического, химического и термодинамического равновесия. Так, например, химическое равновесие достигается в результате выравнивания скоростей обратимых химических процессов.

Стационарное состояние системы характеризуется постоянством свойств во времени, которое поддерживается за счет непрерывного обмена экстенсивными составляющими, например, веществом, энергией и т. п. между системой и окружающей средой. К стационарным состояниям системы часто относят и колебательные состояния системы.

Когда система переходит из одного равновесного или стационарного состояния в другое, то она находится в переходном состоянии.

Переходное состояние характеризуется изменением свойств системы во времени. Процессы перехода вещества из одного состояния в другое носят название *фазовых переходов*, или *фазовых превращений*. К фазовым переходам *первого рода* относятся процессы испарения (конденсации), плавления (кристаллизации), возгонки, а также переходы из одной кристаллической модификации в другую. При этих переходах происходит скачкообразное изменение плотности и энтропии и выделяется (или поглощается) теплота. Кроме фазовых переходов первого рода существуют фазовые переходы *второго рода*, при которых тепловые эффекты отсутствуют, а скачкообразному изменению подвержены теплоемкость и коэффициенты сжимаемости и термического расширения.

В гетерогенных системах переходы веществ из одной фазы в другую могут быть результатом гетерогенных химических реакций, агрегатных превращений, процессов растворения и т. д. В любом случае, если при $p, T = \text{const}$ из одной фазы (*I*) в другую (*II*) перешло dn_i молей i -го компонента, то изменение энергии Гиббса для фазы *I*:

$$dG^{(I)} = \mu^{(I)} dn_i^{(I)} \quad (dn_i^{(I)} > 0),$$

а для фазы *II*:

$$dG^{(II)} = \mu^{(II)} dn_i^{(II)} \quad (dn_i^{(II)} > 0),$$

где $\mu_i^{(I)}$ и $\mu_i^{(II)}$ – химический потенциал i -го компонента в указанных фазах, определяющий изменение энергии Гиббса при изменении числа частиц в системе и представляющий собой энергию добавления одной частицы в систему без совершения работы.

Таким образом, в изобарно-изотермических условиях изменение энергии Гиббса равно произведению, в котором фактором интенсивности является химический потенциал μ_i , а изменение количества вещества dn_i представляет собой изменение фактора экстенсивности.

Итак, общее изменение энергии Гиббса для системы является экстенсивной величиной $dG = dG^{(I)} + dG^{(II)} = \mu_i^{(I)} dn_i^{(I)} + \mu_i^{(II)} dn_i^{(II)}$, а так как $dn_i^{(II)} = -dn_i^{(I)} = dn_i$, то $dG = (\mu_i^{(II)} - \mu_i^{(I)}) dn_i$.

Если переход протекает самопроизвольно, то $dG_{p,T} < 0$, и поскольку $dn_i > 0$, то $\mu_i^{(I)} > \mu_i^{(II)}$. Следовательно, *самопроизвольный переход компонента из фазы I в фазу II происходит только в том случае, если химический потенциал этого компонента в фазе I больше, чем в фазе II*. Самопроизвольный процесс, в соответствии со вторым началом термодинамики, идет в направлении выравнивания фактора интенсивности, т. е. выравнивания химических потенциалов. При равновесии $dG_{p,T} = 0$ и, поскольку $dn_i \neq 0$, то $\mu_i^{(I)} = \mu_i^{(II)}$.

Таким образом, *условием истинного термодинамического равновесия между фазами в гетерогенной системе является равенство химических потенциалов каждого компонента во всех фазах, в которых этот компонент содержится*:

$$\mu_i^{(I)} = \mu_i^{(II)} = \dots = \mu_i^{(f)}.$$

Следует отметить, что если при бесконечно малом воздействии происходит конечное изменение состояния системы, то это состояние называется неустойчивым (*лабильным*). Для термодинамических систем неустойчивость равновесия означает его отсутствие, так как малые вариации состояний таких систем происходят самопроизвольно в связи с флуктуациями физических параметров. Возможны и такие случаи, когда стабильное состояние становится лабильным при конечных возмущениях состояния. Другими словами, когда изменения переменных в пределах некоторой не бесконечно малой области вблизи исходного состояния системы приводят к переходу ее в другое состояние с иными равновесными значениями термодинамических переменных. В этом случае исходное состояние называют *метастабильным (относительно устойчивым)*. Если же равновесие устойчиво при любых возможных измене-

ниях состояния и во всей доступной области вариации переменных, то можно говорить о его *абсолютной устойчивости*.

Термодинамические системы не могут находиться в состоянии неустойчивого равновесия. Но очень часто между устойчивыми и неустойчивыми состояниями существует значительная область значений термодинамических переменных, в которой критерии устойчивого равновесия не выполняются, но система, тем не менее, может существовать длительное время, причем ее состояние зависит от бесконечно малых изменений внешних переменных. Это состояние *нейтрального* или *безразличного равновесия*. Любые гетерогенные системы, в которых происходят процессы, не влияющие на состояние вещества в гомогенных частях системы, т. е. не изменяющие интенсивных термодинамических характеристик фаз, находятся по отношению к таким процессам в нейтральном равновесии.

В системах, находящихся в равновесии, в общем случае присутствует несколько фаз: твердые, жидкие и газообразная. При изменении внешних условий происходит изменение состояния равновесия. Данное утверждение справедливо как для химических превращений, так и для фазовых переходов. Эти изменения внешних условий являются *параметрами*, влияющими на фазовые переходы. Например, повышение температуры приводит к таянию льда; в этом случае параметром, влияющим на данный фазовый переход, является *температура*. Водяной пар при повышении давления переходит в жидкость; в этом случае таким параметром является *давление*. И, наконец, если в систему, содержащую насыщенный раствор и осадок соли, добавлять воду, т. е. изменять *концентрацию* раствора, то соль из твердого состояния будет переходить в раствор. Влиять на фазовые равновесия в системе могут не только давление, температура, концентрация компонентов, но и другие параметры.

Правило фаз Гиббса устанавливает математическую зависимость между числом компонентов и фаз в равновесной системе и ее вариантно-стью, т. е. числом степеней свободы. Числом степеней свободы (s) называется число параметров системы, которые можно изменять независимо друг от друга без изменения числа фаз. Это число можно рассчитать, если от общего количества переменных, определяющих состояние системы, отнять число уравнений, связывающих их в равновесной системе.

Так, например, для системы, состоящей из f фаз и k компонентов, равновесие в которой зависит от n внешних параметров, общее число переменных,

определяющих ее состояние, будет равно $n + f(k - 1)$. Последний член этого выражения – это число концентраций, задающих состав системы: в каждой фазе число независимых концентраций равно $k - 1$ (последняя концентрация определяется как разность между единицей и суммой остальных концентраций), а во всех фазах их число равно $f(k - 1)$.

Эти параметры в равновесной системе связаны уравнениями равенства химических потенциалов, так как последние зависят от концентрации.

Число уравнений, определяющих равенство химических потенциалов каждого компонента во всех фазах, на единицу меньше числа фаз. Так, например, для трехфазной системы $\mu_i^{(I)} = \mu_i^{(II)}$, $\mu_i^{(II)} = \mu_i^{(III)}$, $\mu_i^{(I)} = \mu_i^{(III)}$. Данное свойство называют свойством транзитивности равновесия. Аналогичную последовательность соотношений можно записать для f фаз.

Таким образом, для каждого компонента, находящегося в f фазах, нужно $f - 1$ уравнений, а для всей системы, состоящей из k компонентов, $k(f - 1)$ уравнений.

Тогда, число степеней свободы системы описывается уравнением:

$$s = n + f(k - 1) - k(f - 1) \text{ или } s = k - f + n.$$

Поскольку число степеней свободы не может быть меньше нуля, это простое выражение позволяет определить максимальное число фаз, которые могут находиться в равновесии в некоторой определенной системе. Полученное уравнение опубликовано Джозайей Уиллардом Гиббсом в 1876 г., оно носит название правила фаз Гиббса и широко используется при рассмотрении фазовых равновесий.

В частном случае, для системы, равновесие в которой зависит только от давления и температуры, число внешних параметров $n = 2$, тогда

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

Очень важна геометрическая интерпретация числа степеней свободы. Для инвариантной или неинвариантной системы ($s = 0$) равновесие в системе может быть описано точкой в соответствующей системе координат. В многокомпонентной системе, содержащей несколько фаз, равновесие будет описываться несколькими точками, выражающими состав и условия, при которых находится каждая фаза.

Когда число степеней свободы равно единице (моновариантная система), равновесие описывается линией, своей для каждой фазы, находящейся в равновесии, т. е. каждому значению температуры и давления в области рав-

новесного существования системы каждой фазе будет соответствовать строго определенный состав.

Если $s = 2$ (дивариантная система), равновесное существование каждой фазы будет описываться поверхностью. Когда же $s = 3$ (тривариантная система), каждой фазе будет соответствовать трехмерный объем пространства и т. д.

Если система содержит два компонента (А и В), то ее состояние зависит от состава. Для полной характеристики такой системы необходимо, кроме давления и температуры, знать еще концентрацию одного из компонентов (для другого компонента $x_B = 1 - x_A$). Для таких систем, где число компонентов $k = 2$ (А и В) и число параметров $n = 2$ (T и p), правило фаз Гиббса принимает следующий вид: $s = 2 - f + 2 = 4 - f$.

1.2. Физико-химический анализ

Вплоть до конца XIX в. для проведения фазового анализа применялся исключительно препаративный метод. Однако применение препаративного метода чрезвычайно трудоемко в связи с необходимостью разделения фаз и проведения их количественного анализа. Более удобным и эффективным методом является метод физико-химического анализа, основы которого были разработаны в начале XX в. школой академика Н. С. Курнакова.

В основе метода физико-химического анализа лежит изучение функциональной связи между значениями какого-либо физического свойства системы и факторами, определяющими ее равновесие. Физико-химический анализ не прибегает к изоляции фаз и исследует общие свойства всей системы.

Физико-химический анализ является наиболее общим методом исследования превращения веществ и широко применяется в химии и химической технологии. Он получил широкое распространение при изучении гетерогенных систем в металлургии, технологии силикатов, галургии, при перегонках жидких смесей, минералогии и многих других областях науки и техники.

Физико-химический анализ – экспериментальный инструмент построения геометрической или аналитической модели функции состояния системы. Изучаемые зависимости между составом и свойствами макроскопических систем, составленных из нескольких исходных веществ (компонентов), в частности, но наиболее распространенном случае, представляются графически в виде *диаграммы «состав – свойство»* или *фазовой диаграммы* или *диаграммы состояния системы*. Линии на диаграмме состояния являются отражени-

ем изменения состояния системы – появления и/или исчезновения соответствующих фаз.

Построение и анализ фазовых диаграмм базируется на двух основных эмпирических принципах, сформулированных Н. С. Курнаковым.

Принцип непрерывности. При непрерывном изменении параметров, определяющих состояние системы, свойства отдельных фаз и всей системы в целом изменяются непрерывно, если в системе не появляются или не исчезают фазы. При появлении новых или исчезновении существовавших фаз свойства системы как целого изменяются скачком.

Принцип соответствия. Каждому сочетанию фаз в равновесной системе на диаграмме состояния отвечает определенный геометрический образ: поверхность, линия, точка.

С помощью геометрического исследования фазовых диаграмм определяют число, химическую природу и границы существования фаз в равновесных системах, образованных одним, двумя или несколькими компонентами.

Диаграмма состояния двухкомпонентной системы в общем случае должна быть построена в пространственных координатах (давление, температура и состав), что неудобно для практического использования. Поэтому обычно рассматривают плоские диаграммы «состав – температура» и «состав – давление», которые представляют собой сечения объемной диаграммы при $p = \text{const}$ или $T = \text{const}$.

В изобарных или изотермических условиях $n = 1$, и условная вариантность бинарной системы, в соответствии с правилом фаз Гиббса, определяется уравнением $s = 2 - f + 1 = 3 - f$.

С помощью диаграмм характеризуют равновесие в бинарных системах, находящихся в различных агрегатных состояниях. Обычно выделяют две большие группы диаграмм: диаграммы кипения, описывающие равновесие между жидкими фазами и газообразной фазой; диаграммы плавкости (диаграммы плавления), включая диаграммы растворимости, характеризующие равновесие между такими конденсированными фазами, как твердая фаза – жидкость или жидкость – жидкость. Если система является конденсированной (твердое – твердое, твердое – жидкость или жидкость – жидкость), изменения давления в системе мало влияют на состояние равновесия, и тогда в большинстве случаев можно ограничиться анализом диаграмм «состав – температура». Такого типа диаграммы рассматриваются для равновесий в твердофазных системах, растворах и расплавах.

Диаграммы состояния имеют огромное практическое значение. Диаграммы кипения являются основой в технологиях перегонки. Диаграммы плавкости находят широкое применение в химической технологии, материаловедении, металлургии и геологии. Кроме этих двух групп диаграмм, большое значение также имеют диаграммы, описывающие равновесие между твердыми фазами.

Вид диаграммы состояния, в частности, диаграмм плавкости, зависит от взаимной растворимости компонентов в кристаллическом и жидком состояниях. В жидком состоянии системы в большинстве случаев гомогенны. В кристаллическом состоянии они могут быть полностью не растворимы друг в друге, полностью или частично растворимы, могут образовывать устойчивые или неустойчивые химические соединения, могут претерпевать полиморфные превращения. Поэтому число типов диаграмм плавкости весьма велико.

В качестве примера можно рассмотреть закономерности изменения физических свойств сплавов в зависимости от типа диаграмм плавкости двойных металлических систем (рис. 1.1).

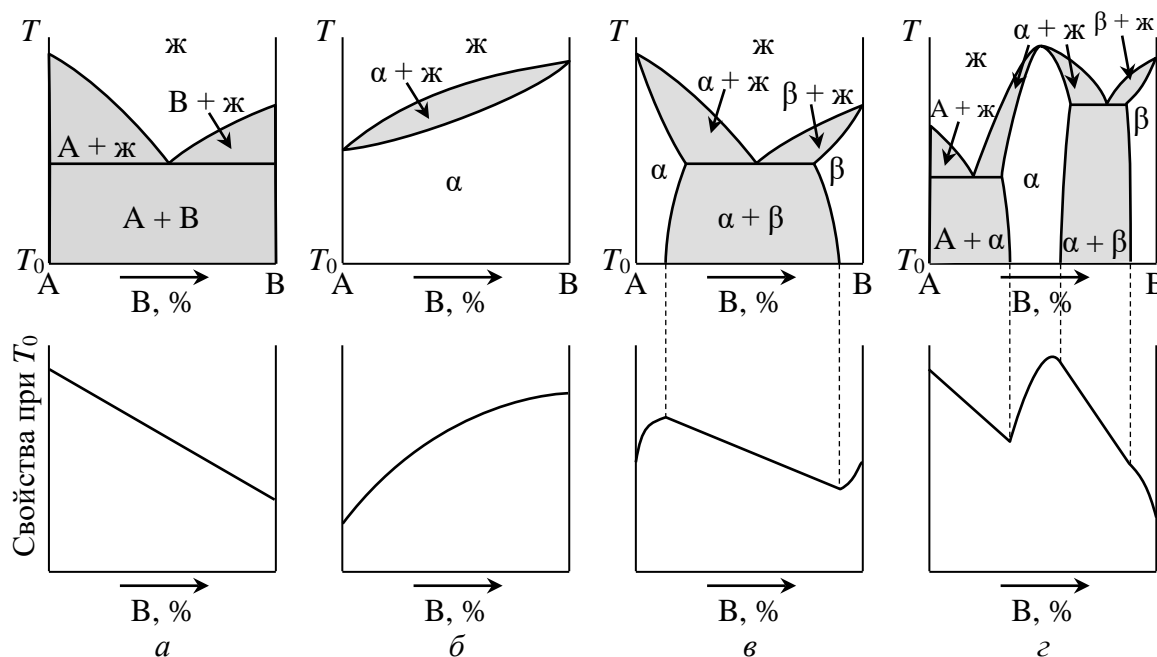


Рис. 1.1. Связь между типами диаграмм состояний двухкомпонентной системы на основе компонентов А и В с физическими свойствами: ж – жидкая фаза, растворимость компонентов в жидкой фазе неограниченна; α , β – твердые растворы компонентов друг в друге; затенены области двухфазного равновесия

Для гетерогенной смеси не взаимодействующих друг с другом фаз (механической смеси фаз) свойства сплавов изменяются по прямолинейной зависимости (аддитивно), и их значения находятся в интервале значений

между свойствами чистых металлов, образующих механическую смесь (см. рис. 1.1, *а*).

Если же образуется непрерывный ряд твердых растворов, то изменение свойств сплавов происходит по криволинейному закону (см. рис. 1.1, *б*), причем в этом случае свойства сплава, например такие, как твердость, удельное электросопротивление и др., значительно превышают аналогичные свойства чистых металлов.

Если же при сплавлении компонентов образуются ограниченно растворимые твердые растворы, то в той области диаграммы, где образуются однофазные твердые растворы, свойства изменяются по криволинейной зависимости, а в области двухфазной – по прямой линии (аддитивно) (см. рис. 1.1, *в*). Если при сплавлении компонентов образуется химическое соединение, то на диаграмме изменения свойств состава химического соединения соответствует перелом, т. е. максимальные или минимальные величины свойств (см. рис. 1.1, *г*).

Впервые закономерную связь между фазовым составом сплавов и физико-механическими свойствами установил Н. С. Курнаков, и эту зависимость (которую часто называют правилом Курнакова) используют при разработке новых сплавов. Но следует отметить, что это правило строго выполняется лишь в равновесном состоянии фаз, составляющих сплав. Если же равновесия фаз в сплаве не наблюдается, то может наблюдаться отклонение от указанного правила.

1.3. Термический анализ

Рассмотрим подробно два из представленных на рис. 1.1 типа диаграмм состояния – диаграмму состояния системы простого эвтектического типа с полной нерастворимостью компонентов друг в друге в кристаллическом состоянии (см. рис. 1.1, *а*) и диаграмму состояния системы с неограниченной растворимостью компонентов друг в друге в кристаллическом состоянии (см. рис. 1.1, *б*).

В соответствии с принципом непрерывности, изменения плотности, теплоемкости, температуры кипения и плавления и других физико-химических свойств системы отклоняются от монотонности при изменении числа и характера ее фаз. Поэтому, наблюдая за изменениями какого-либо свойства системы с изменением температуры, можно, например, по отклонению скорости нагревания или охлаждения от заданной скорости установить, при каких температурах в системе данного состава происходят фазовые превращения и

каков их характер. Такой метод физико-химического анализа называется *термическим анализом*.

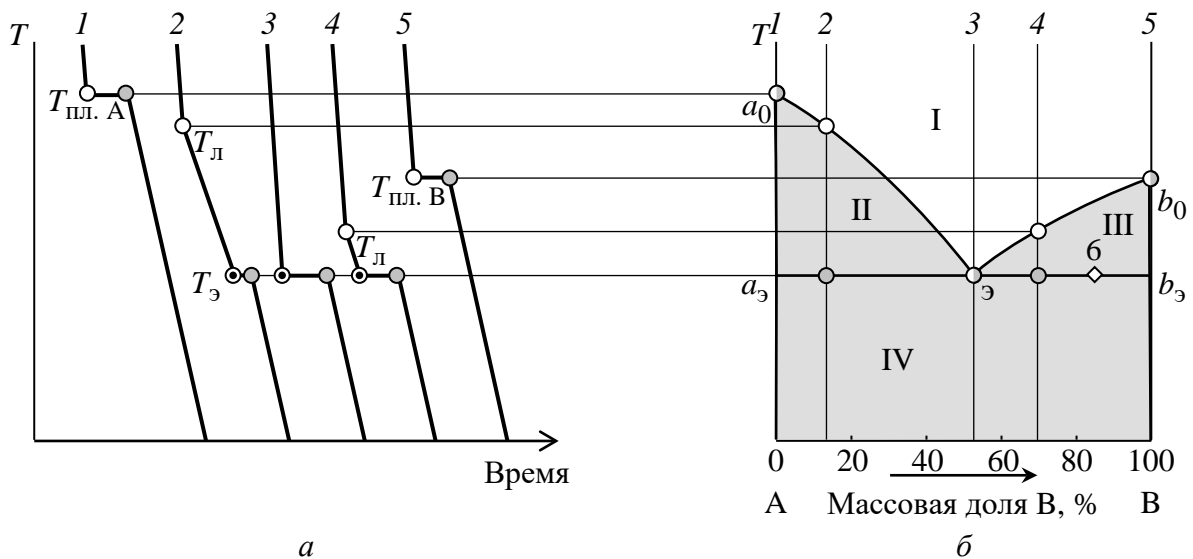
Метод термического анализа является наиболее общим современным способом определения равновесия между различными фазами, прежде всего между твердыми и жидкими фазами, при различных температурах и представляет собой совокупность экспериментальных методов определения температуры, при которой в равновесной системе изменяется число фаз.

Часто используют визуальный термический анализ и термический анализ, основанный на построении кривых охлаждения (простой и дифференциальной). Первый метод сводится к тому, что производится медленное охлаждение прозрачного раствора известной концентрации и отмечается температура, при которой появляются заметные на глаз кристаллы или раствор мутнеет. Проведя ряд подобных опытов с серией растворов различной концентрации можно построить кривые зависимости температуры начала кристаллизации от состава раствора.

Для построения диаграмм плавкости используют *кривые охлаждения*, которые показывают, как меняется температура системы при приблизительно постоянной скорости отвода теплоты в окружающую среду. Метод построения кривых охлаждения является наиболее распространенным методом термического анализа, так как применим к любым системам и позволяет исследовать системы практически при любых температурах. Особенно широкое распространение этот метод получил после работ Н. С. Курнакова, который разработал регистрирующий пирометр с автоматической записью температуры охлаждаемой или нагреваемой системы.

На рис. 1.2 показано построение диаграммы плавкости по кривым охлаждения для системы простого эвтектического типа с полной нерастворимостью компонентов друг в друге в кристаллическом состоянии. Состав системы выражен в массовых долях вещества В, %. На диаграмме состояния этого типа можно выделить одну однофазную область – область жидкофазного состояния с неограниченной растворимостью компонентов друг в друге (I) и три гетерофазные области, в которых в равновесии сосуществуют жидкая и твердая фазы (II и III), либо две твердые фазы (IV).

На этом рисунке представлены кривые охлаждения для чистых веществ А и В (кривые 1 и 5) и для систем, содержащих 13, 52 и 70 % вещества В (кривые 2–4).



Зона	k	f	s	
I	2	1 (ж)	2	○ – точка начала кристаллизации;
II		2 (ж + тв. А)	1	○ – точка окончания кристаллизации;
III		2 (ж + тв. В)	1	⊙ – точка начала кристаллизации расплава эвтектического состава;
IV		2 (тв. А + тв. В)	1	○ – точка, в которой начало и окончание кристаллизации происходят при одинаковой температуре;
Ликвидус $a_0 - \varepsilon - b_0$		2 (ж + тв. А или тв. В)	1	◇ – пример фигуративной точки (6), отвечающей трехфазному равновесию
Солидус $a_3 - \varepsilon - b_3$		3 (ж + тв. А + тв. В)	0	
Эвтектика ε		3 (ж + тв. А + тв. В)	0	

Рис. 1.2. Термический анализ системы простого эвтектического типа с полной нерастворимостью компонентов друг в друге в кристаллическом состоянии

Пока в системе не происходит фазовых превращений (например, охлаждается расплав), график зависимости температуры системы от времени представляет собой прямую линию, угол наклона которой к оси абсцисс зависит лишь от скорости теплообмена с окружающей средой. На рис. 1.2 охлаждению расплавов соответствуют начальные участки кривых охлаждения до верхней точки перегиба (точки начала кристаллизации). Когда расплав охладится до температуры, при которой в системе начнется кристаллизация, то по закону сохранения энергии в ходе этого процесса выделится такое же количество теплоты, какое было затрачено на плавление кристаллов при получении расплава. Выделение этой теплоты, называемой скрытой теплотой кристаллизации, частично или полностью компенсирует отвод тепла в окружающую среду, и процесс охлаждения системы замедляется (более пологие участки кривых 2 и 4) или даже прекращается (горизонтальные участки кривых охлаждения). Как только в системе закристаллизуется вся жидкость

(точка конца кристаллизации), скрытая теплота кристаллизации больше не будет выделяться и скорость охлаждения системы возрастет, поэтому последний участок кривых снова имеет большую крутизну.

Для чистых веществ температуры начала и конца кристаллизации одинаковы. Чистое вещество кристаллизуется (и плавится) при постоянной температуре (горизонтальный участок на кривых охлаждения 1 и 5).

Для двухкомпонентных систем аналогичный ход кривых охлаждения (кривая 3) наблюдается только при кристаллизации *эвтектики* (от греч. *éutektos* – легкоплавящийся) – микрогетерогенной смеси твердых кристаллических фаз, одновременно выделяющихся из жидкой фазы при так называемой эвтектической температуре ($T_э$). Из двухкомпонентных систем неэвтектического состава (кривые 2 и 4) выпадение кристаллов происходит в некотором температурном интервале и протекает в два этапа: сначала в твердую фазу переходит компонент, находящийся в расплаве в избытке по сравнению с эвтектическим составом (наклонный участок на кривой охлаждения), а затем, когда состав жидкой фазы станет эвтектическим, при постоянной температуре кристаллизуется эвтектика (горизонтальный участок кривой охлаждения).

Вследствие переохлаждения и других побочных эффектов реальные кривые охлаждения, получаемые экспериментально, могут несколько отличаться от идеализированных зависимостей, представленных на рис. 1.2.

Построение диаграмм плавкости по кривым охлаждения производится переносом точек с графика «температура – время» на график «температура – состав», как показано на рис. 1.2.

На оси абсцисс диаграммы «температура – состав» (см. рис. 1.2, б) отложен состав системы (в массовых долях вещества В, %). Ордината А отвечает 100 % вещества А (0 % вещества В). Ордината В – 100 % вещества В (0 % вещества А). Точки a_0 и b_0 соответствуют температурам кристаллизации (плавления) чистых веществ А и В ($T_{пл. А}$ и $T_{пл. В}$). Фигуративные точки, расположенные на одной из этих ординат, показывают, что система является однокомпонентной ($k = 1$), а в любом другом месте диаграммы – что система является двухкомпонентной ($k = 2$).

Если на каждый перпендикуляр нанести точки начала и конца кристаллизации расплава заданного состава и соединить сплошными линиями точки начала кристаллизации систем с различным исходным содержанием компо-

нента В, а также точки конца их кристаллизации, то диаграмма состояния окажется разделенной этими линиями на несколько зон, внутри каждой из которых число и характер фаз не меняется. Линия, соединяющая температуры начала кристаллизации, называется *линией ликвидуса* (от лат. *liquidus* – жидкий). Линия, соединяющая температуры конца кристаллизации, называется *линией солидуса* (от лат. *solidus* – твердый). А температура начала и конца кристаллизации для определенного состава (определенной смеси компонентов) называется *температурой ликвидуса* ($T_{\text{л}}$) и *температурой солидуса* ($T_{\text{с}}$), соответственно.

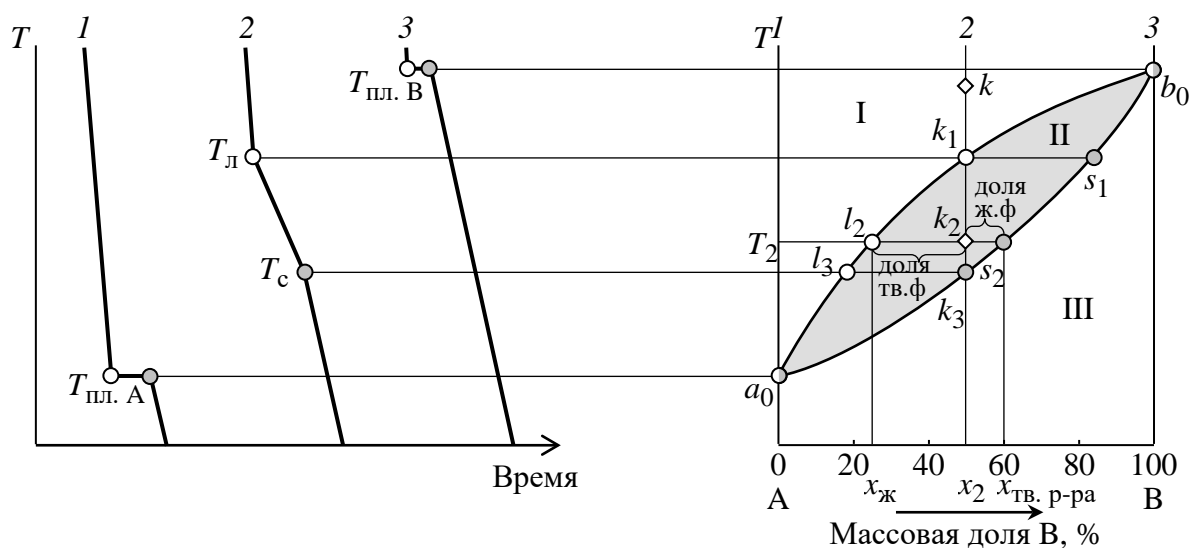
На рис. 1.3 приведено построение диаграммы плавкости по кривым охлаждения для системы с полной растворимостью компонентов друг в друге в кристаллическом состоянии. Состав системы выражен в массовых долях вещества В, %. Кривые ликвидуса и солидуса делят диаграмму плавкости этого типа на три зоны. В зоне I система находится в жидком состоянии. В зоне II, лежащей между ликвидусом и солидусом, равновесно сосуществуют две фазы: жидкий расплав и твердый раствор. В зоне III система находится в однофазном состоянии (состоянии твердого раствора). Таким образом, зоны I и III гомогенны ($f = 1$) и система обладает двумя степенями свободы ($s = 2$). В гетерогенной зоне II ($k = 2$ и $f = 1$) система обладает одной степенью свободы ($s = 1$) и, соответственно, на кривой охлаждения 2 наблюдается более пологий участок.

Кроме состава каждой равновесной фазы для двухфазной системы по диаграмме состояния с помощью **правила рычага** можно также определить соотношение между фазами. Когда система состоит из двух фаз, фигуративная точка на диаграмме состояния (например, точка k_2 на рис. 1.3) лежит внутри двухфазного поля. Если через эту точку провести прямую, параллельную оси состава системы, то она упрется в линии, точки на которых будут отвечать составу сосуществующих в системе фаз. Такой отрезок, соединяющий сосуществующие в равновесии фазы в системе, называется *конодой*. Например, для состава 2 ($x_2 = 50\%$ В), при температуре T_2 конодой является отрезок $l_2 - s_2$, составу жидкой фазы отвечает состав $x_{\text{ж}} = 23\%$ В, а составу твердого раствора – $x_{\text{тв. р-ра}} = 60\%$ В. Соотношение длин плеч коноды справа ($s_2 - k_2$) и слева ($k_2 - l_2$) от фигуративной точки k_2 до точек, характеризующих состав равновесных фаз ($x_{\text{ж}}$ и $x_{\text{тв. р-ра}}$), определяет долю этих фаз в фигуративной точке. Если состав системы выражен в массовых долях [%], соот-

ношение длин этих плеч ($s_2 - k_2$ и $k_2 - l_2$) будет равно соотношению масс равновесных фаз, так как масса каждой фазы обратно пропорциональна своему плечу рычага:

$$\frac{m_{\text{ж}}}{m_{\text{тв. р-ра}}} = \frac{s_2 - k_2}{k_2 - l_2} = \frac{10}{27} = 0.37.$$

Таким образом, тут существует полная аналогия с механическим рычагом, находящимся в равновесии, если в фигуративной точке размещен упор, а на концах рычага – массы соответствующих фаз.



Зона	k	a	f	s	
I			1 (ж)	2	○ – точка начала кристаллизации;
II			2 (ж + тв. р-р)	1	● – точка окончания кристаллизации;
III			1 (тв. р-р)	2	○ – точка, в которой начало и окончание кристаллизации происходят при одинаковой температуре;
Ликвидус $a_0 - k_1 - b_0$	2		2 (ж + тв. р-р)	1	◇ – фигуративная точка, отвечающая двухфазному равновесию
Солидус $a_0 - k_3 - b_0$			2 (ж + тв. р-р)	1	

Рис. 1.3. Термический анализ системы с полной растворимостью компонентов друг в друге в жидком и кристаллическом состояниях

Когда в системе в равновесии находятся три фазы (фигуративная точка лежит на горизонтальной линии, например, точка б на рис. 1.2), определить соотношение масс между этими фазами невозможно. Можно лишь вычислить предельные соотношения между их массами, т. е., другими словами, диапазоны их взаимного изменения.

Завершая теоретическую часть, следует отметить, что существует несколько топологических классификаций диаграмм состояния, построенных с различных позиций (геометрической и термодинамической). В качестве при-

мера следует отметить классическую классификацию, предложенную для бинарных диаграмм состояния систем с твердыми растворами в 1899 г. Розебомом (рис. 1.4), которую он вывел на основании анализа изотерм изобарно-изотермического потенциала. По классификации Розебома существует пять типов двойных систем плавкости с образованием твердых растворов.

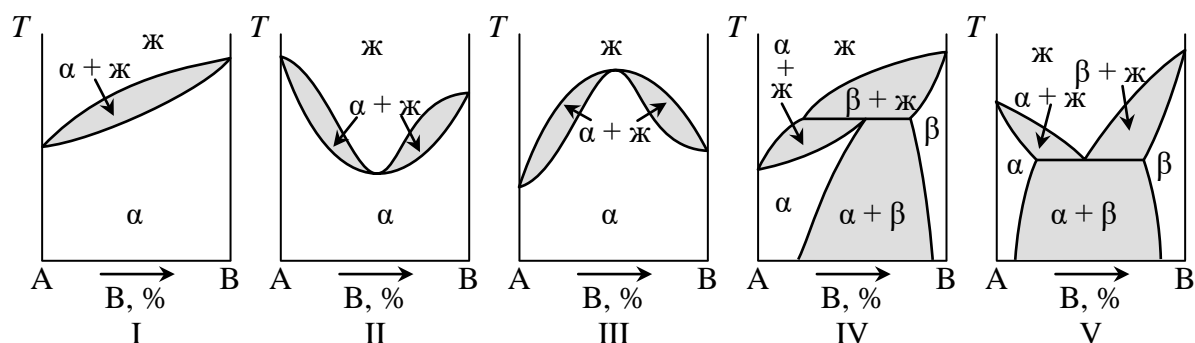


Рис. 1.4. Классификация диаграмм плавкости бинарных систем с твердыми растворами по Розебому: ж – жидкая фаза, растворимость компонентов в жидкой фазе неограниченна; α , β – твердые растворы компонентов друг в друге; I–III – растворимость компонентов в твердом состоянии неограниченна (твердый раствор α); IV и V – имеется предел насыщения растворяемым компонентом (α – компонентом B, β – компонентом A); затенены области двухфазного равновесия

Тип I – при увеличении концентрации компонента B температура начала кристаллизации непрерывно повышается. Линия ликвидуса имеет вид непрерывной кривой, все точки которой лежат между температурами кристаллизации компонентов A и B.

Тип II – температура начала кристаллизации понижается при добавлении одного компонента к другому. Линия ликвидуса имеет вид непрерывной кривой, проходящей через минимум.

Тип III – температура начала кристаллизации повышается при добавлении одного компонента к другому. Линия ликвидуса имеет вид непрерывной кривой, проходящей через максимум.

Тип IV – компоненты в твердом состоянии ограниченно растворимы друг в друге, причем на линии ликвидуса имеется *перитектическая точка* (от греч. *peritéko* – плавлю, расплавляю, разжижаю) в которой жидкость, находится в равновесии с кристаллическими фазами (химическими соединениями или, как в данном случае, твердыми растворами), число которых равно числу компонентов системы, а при изменении ее температуры уменьшается на единицу.

Тип V – компоненты в твердом состоянии ограниченно растворимы друг в друге, но на линии ликвидуса имеется эвтектическая точка.

2. ПРАКТИЧЕСКИЕ ЗАДАНИЯ

2.1. Построение диаграммы состояния двухкомпонентной системы

Постройте диаграмму состояния двухкомпонентной системы по приведенным в задании экспериментальным данным. Обозначьте все поля, линии и точки на построенной диаграмме состояния и поясните свои обозначения. Укажите линии ликвидуса и солидуса системы. Укажите состав, температуру затвердевания и фазы, находящиеся в равновесии в эвтектических точках, а также в максимумах и минимумах системы. Определите количество химических соединений, образующихся в системе, характер их плавления (*конгруэнтный*, когда соединение образует при плавлении жидкость того же состава – плавится без разложения, или *инконгруэнтный*, когда соединение при плавлении обратимо разлагается, образуя жидкость другого состава и новую твердую фазу – плавится с разложением), состав [массовая доля, %], температуру плавления или разложения, а также напишите их химические формулы.

1. Выполнить задание для системы $\text{HNO}_3\text{--H}_2\text{O}$. Экспериментальные данные приведены ниже. Указано содержание HNO_3 [массовая доля, %].

HNO_3 , %	0	10	30	35	40	55	60	70	75	80	90	100
T , К	273	266	238	234	242	254	251	231	234	233	206	232

2. Выполнить задание для системы CuCl--CsCl . Экспериментальные данные приведены ниже. Указано содержание CuCl [массовая доля, %].

CuCl , %	0	20	35	45	50	60	65	67	70	75	80	90	100
T , К	912	814	645	571	549	533	542	547	541	521	541	623	695

3. Выполнить задание для системы Ni--Al . Экспериментальные данные приведены ниже. Указано содержание Al [массовая доля, %].

Al , %	0	16	32	40	58	65	73	80	100
t , °C	1450	1370	1640	1600	1130	1070	835	630	655

4. Выполнить задание для системы Mg--Sn . Экспериментальные данные приведены ниже. Указано содержание Sn [массовая доля, %].

Sn , %	0	20	39	55	72	85	98	100
t , °C	651	600	565	700	785	500	210	232

5. Выполнить задание для системы Ni--Mg . Экспериментальные данные приведены ниже. Указано содержание Ni [массовая доля, %].

Ni , %	0	20	34	45	82	85	95	100
t , °C	651	620	512	770	1145	1082	1399	1452

6. Выполнить задание для системы Al–Mg. Экспериментальные данные приведены ниже. Указано содержание Mg [массовая доля, %].

Mg, %	0	20	35	55	67	84	100
t , °C	660	535	455	463	441	550	651

7. Выполнить задание для системы BaSiO₃–CaSiO₃. Экспериментальные данные приведены ниже. Указано содержание BaSiO₃ [массовая доля, %].

BaSiO ₃ , %	0	20	48	52	60	70	72	80	90	100
t , °C	1540	1575	1350	1320	1310	1275	1265	1350	1500	1605

8. Выполнить задание для системы SiO₂–Al₂O₃. Экспериментальные данные приведены ниже. Указано содержание SiO₂ [массовая доля, %].

SiO ₂ , %	0	25	35	50	70	85	94	96	100
t , °C	2050	1950	1850	1800	1750	1700	1545	1650	1710

9. Выполнить задание для системы Si–Mg. Экспериментальные данные приведены ниже. Указано содержание Mg [массовая доля, %].

Mg, %	0	27	42	55	63	85	96	100
t , °C	1408	1200	950	1050	1100	900	645	660

10. Выполнить задание для системы CaSiO₃–CaAl₂O₄. Состав системы выражен в массовых долях [%]. Компоненты образуют химическое соединение геленит Ca₂Al₂SiO₇ с температурой плавления 1590 °C при содержании 58.3 % CaAl₂O₄. В системе имеются две эвтектики: при 21.7 % CaAl₂O₄ с температурой 1316 °C и при 80.8 % CaAl₂O₄ с температурой 1500 °C. Температура плавления CaSiO₃ составляет 1540 °C. Температура плавления CaAl₂O₄ 1600 °C.

11. Выполнить задание для системы Cu–Ni. Состав системы выражен в массовых долях [%]. Температура плавления меди 1083 °C, температура плавления никеля 1452 °C. При температуре 1200 °C из расплава состава 22 % никеля выпадают первые кристаллы, содержащие 41 % никеля, а при температуре 1300 °C из расплава, содержащего 44 % никеля, выпадают первые кристаллы, содержащие 68 % никеля.

12. Выполнить задание для системы Au–Pb. Состав системы выражен в массовых долях [%]. Температура плавления золота 1063 °C, температура плавления свинца 327 °C. В системе образуются два инконгруэнтных соединения: Au₂Pb и AuPb₂. Температура первой перитектики 418 °C при содержании 44 % Pb, а для второй перитектики при содержании 71 % Pb темпе-

ратура разложения 254 °С. Эвтектическая точка между AuPb_2 и Pb имеет температуру 215 °С при содержании 84 % Pb.

13. Компоненты А и В образуют два химических соединения. Первое соединение A_2B плавится конгруэнтно при 800 °С. Второе химическое соединение AB_2 плавится инконгруэнтно и разлагается при 700 °С на твердые кристаллы В и жидкую фазу. Температура плавления А составляет 500 °С. Температура плавления В составляет 1000 °С. Состав системы выражен в массовых долях [%]. В системе образуются две эвтектики: первая между А и A_2B : ее температура 475 °С при содержании 5 % В; вторая между двумя соединениями: температура 600 °С при содержании 45 % В. Точка перитектики имеет состав 55 % В.

14. Система, состоящая из четыреххлористого углерода (А) и диоксана (В), имеет две эвтектические точки [молярные доли, %]: при 5.2 % В и –24.7 °С и при 49.5 % В и –20.2 °С. Имеется одно бинарное соединение A_2B с конгруэнтной точкой плавления –18.2 °С. Температура плавления чистого А –22.9 °С, температура плавления чистого В 11.8 °С. Постройте фазовую диаграмму «состав – температура» этой системы, приняв, что твердые растворы не образуются.

15. Используя данные, приведенные в табл. 2.1, постройте диаграмму для системы хлористый натрий (А) – вода (В). Примите, что твердые растворы не образуются. Обозначьте все области. Состав системы выражен в массовых долях [%].

Таблица 2.1

Температура замерзания, °С	Состав насыщенного раствора, % NaCl	Твердая фаза	Температура замерзания, °С	Состав насыщенного раствора, % NaCl	Твердая фаза
0.00	0.00	В	–14.00	24.60	$\text{A} \cdot 2\text{B}$
–0.40	0.69	В	0.10 (перитектика)	26.30	$\text{A} \cdot 2\text{B} + \text{A}$
–0.80	1.35	В	10.00	26.34	А
–2.86	4.70	В	15.00	26.34	А
–3.42	5.53	В	20.00	26.40	А
–6.60	9.90	В	30.00	26.52	А
–9.25	13.00	В	40.00	26.67	А
–12.70	16.70	В	60.00	27.07	А
–16.66	20.00	В	80.00	27.55	А
–21.12 (эвтектика)	23.10	$\text{B} + \text{A} \cdot 2\text{B}$	100.00	28.15	А

2.2. Чтение диаграммы состояния двухкомпонентной системы

1. Обозначить поля на диаграмме состояния, согласно указанному преподавателем варианту задания (рис. 2.1–2.30).
2. Выделить на диаграмме состояния линии ликвидуса и солидуса.
3. Для выбранных композиций (x_1 и x_2) привести состав и воспроизвести отвечающие им кривые охлаждения.

Для выбранных фигуративных точек на диаграмме состояния, отвечающих композициям (x_1 и x_2) при отмеченных на рис. 2.1–2.30 температурах (t_1 и t_2), указать состав фаз и, где это возможно, формулу соединений и твердых растворов на основе соединений, а также по правилу рычага определить массовое соотношение сосуществующих фаз (для многофазного равновесия) [молярные доли, %].

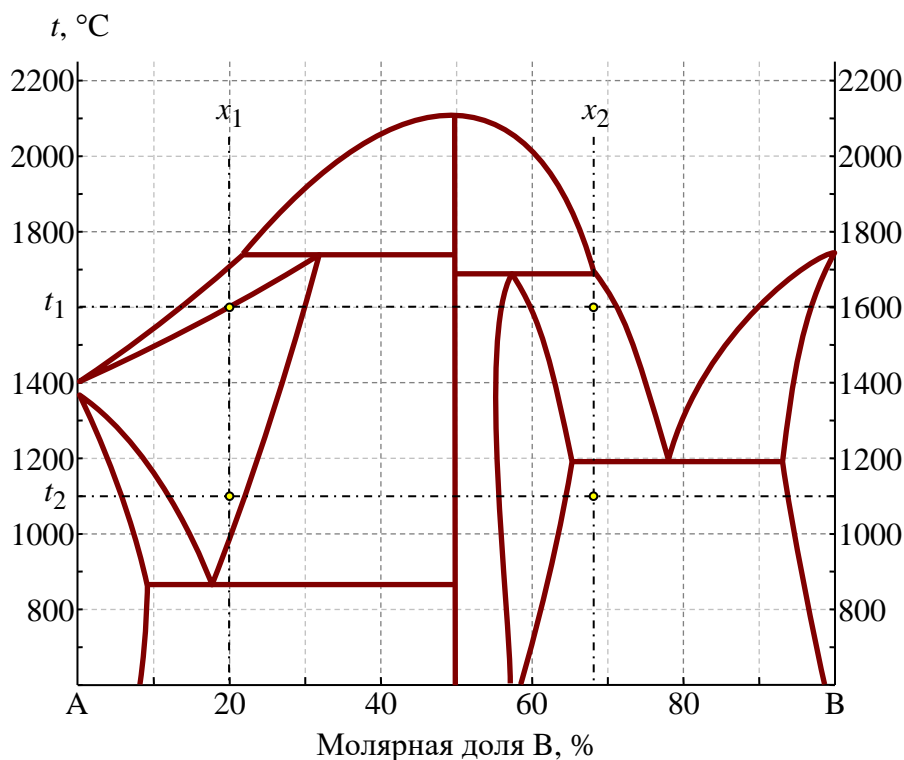


Рис. 2.1. Вариант 1

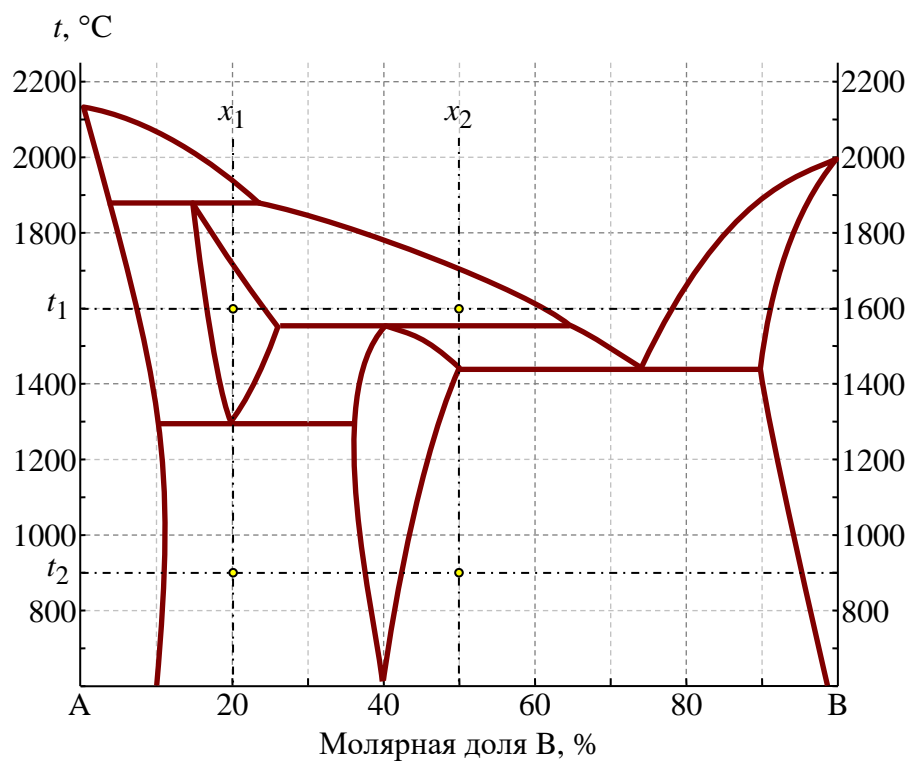


Рис. 2.2. Вариант 2

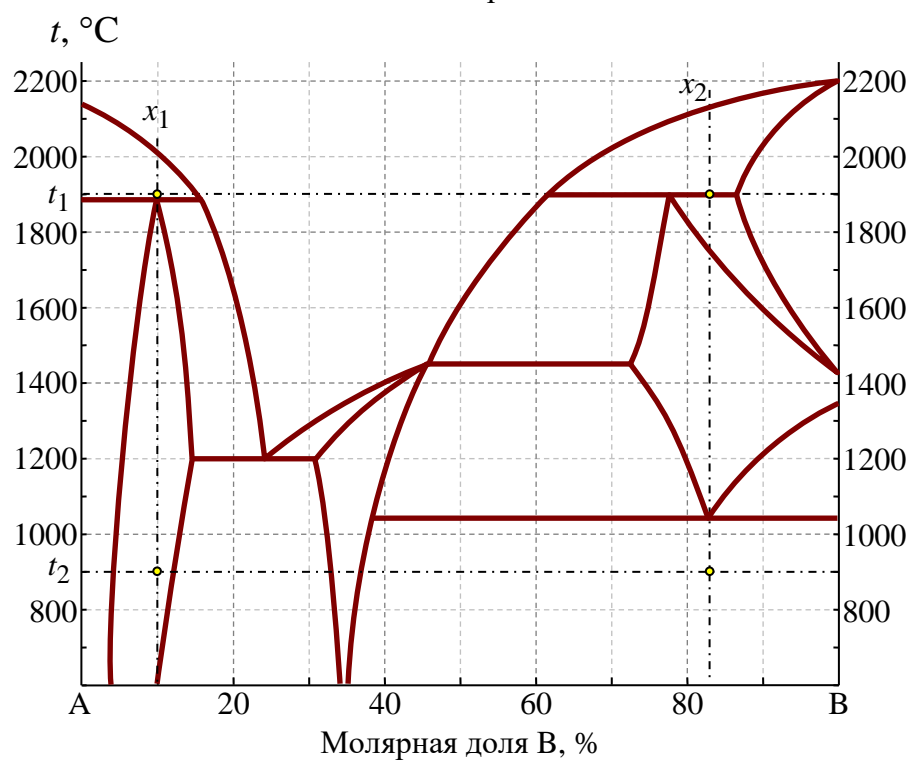


Рис. 2.3. Вариант 3

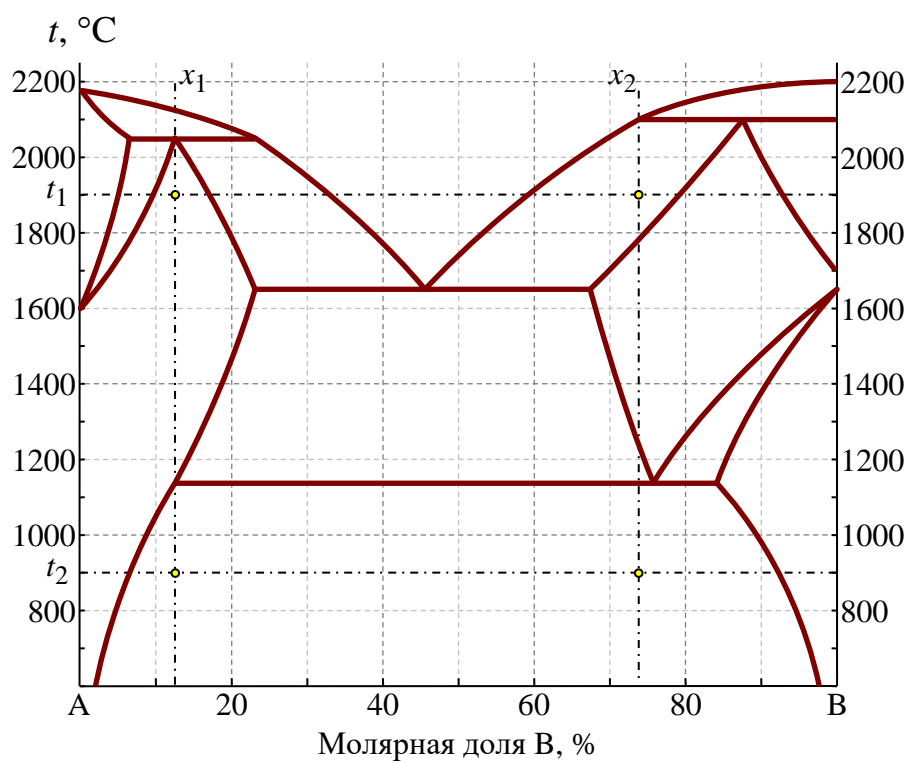


Рис. 2.4. Вариант 4

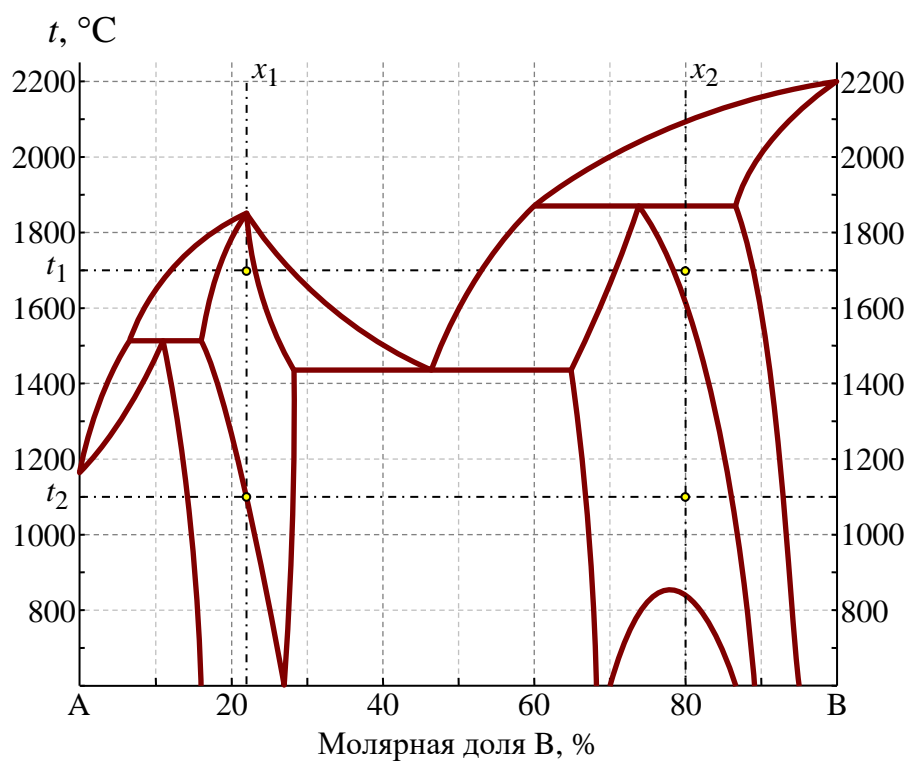


Рис. 2.5. Вариант 5

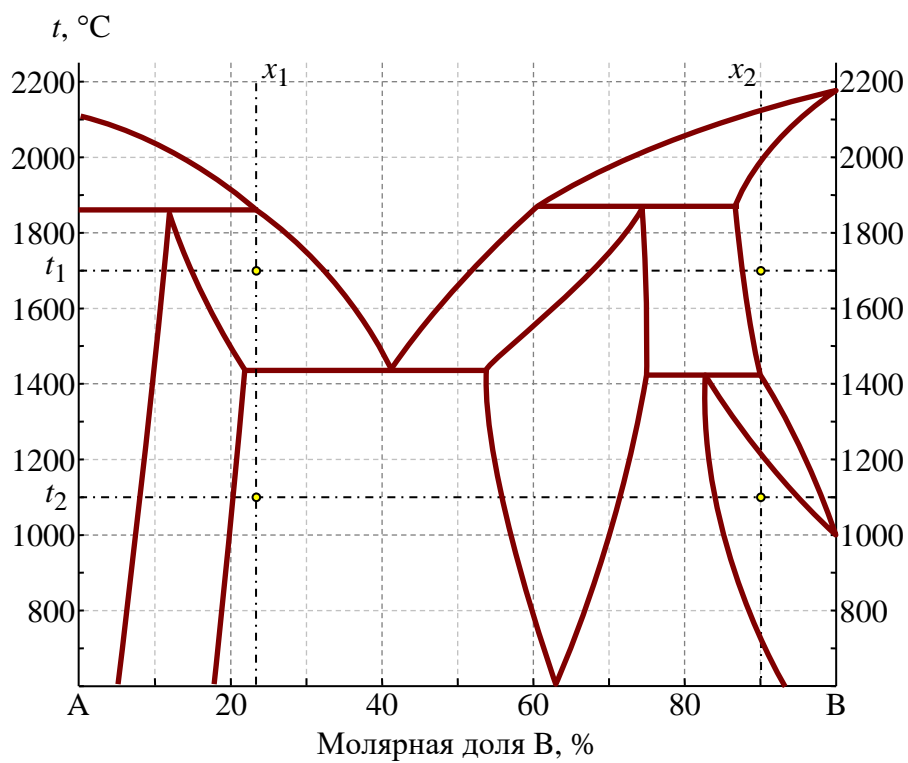


Рис. 2.6. Вариант 6

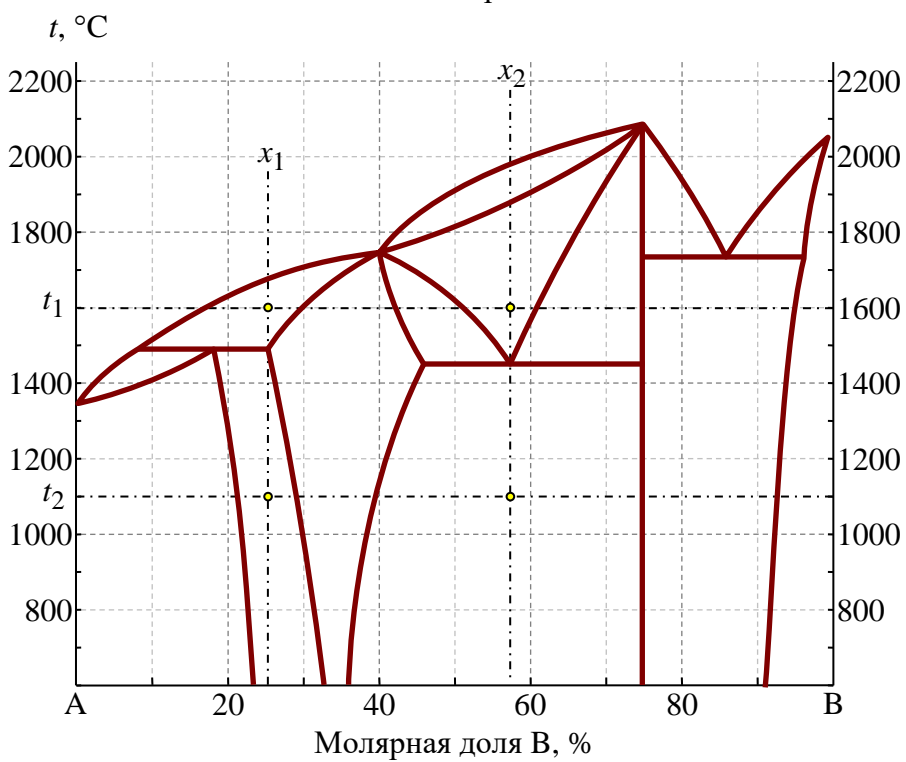


Рис. 2.7. Вариант 7

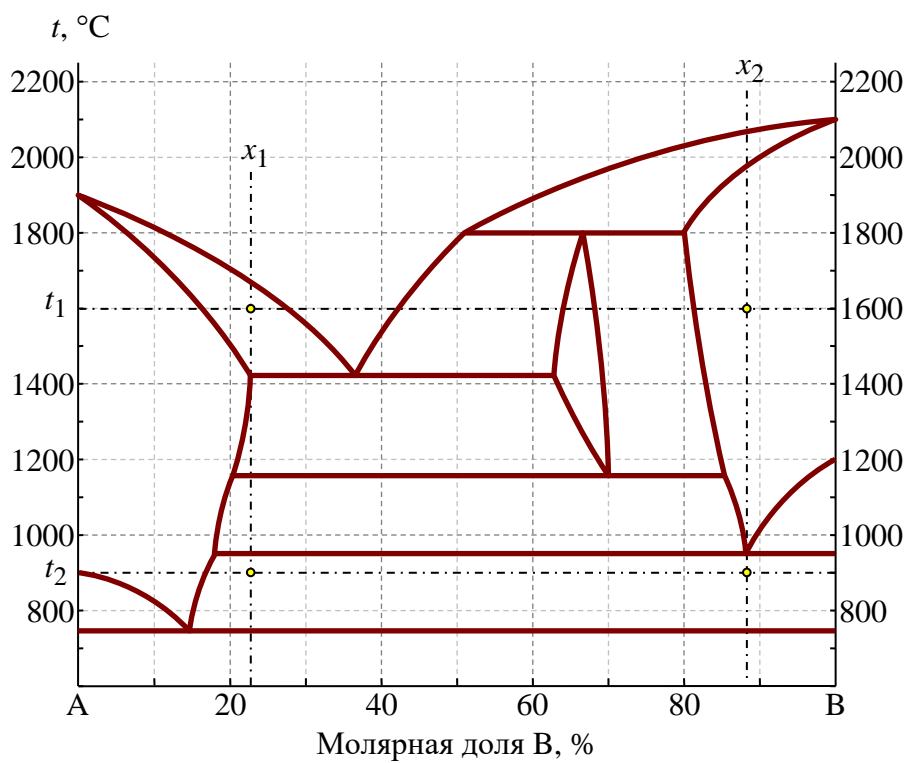


Рис. 2.8. Вариант 8

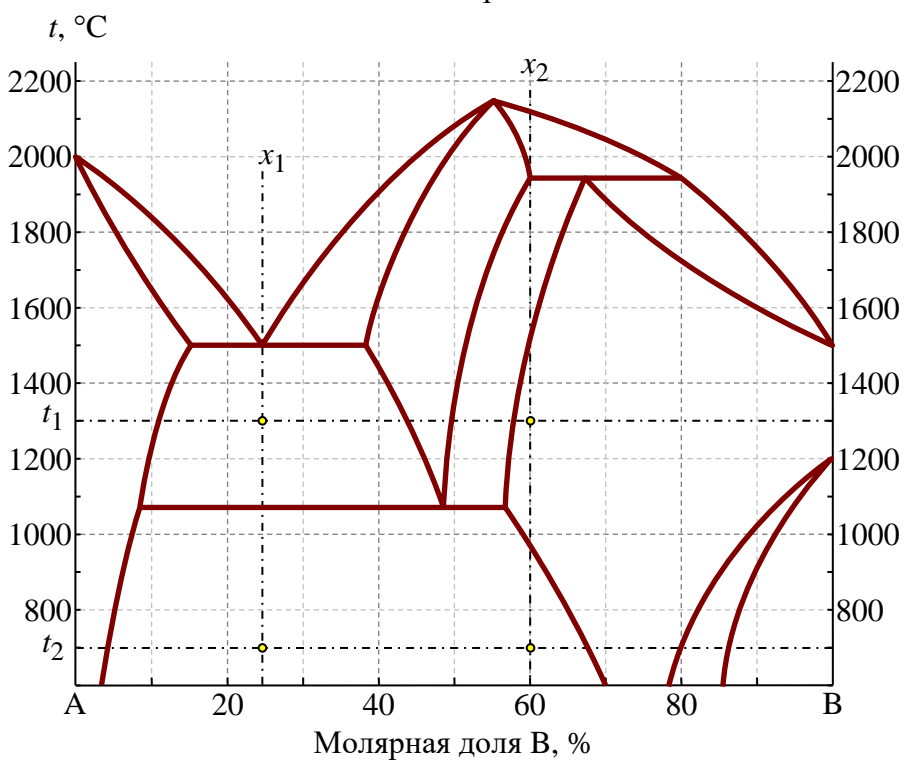


Рис. 2.9. Вариант 9

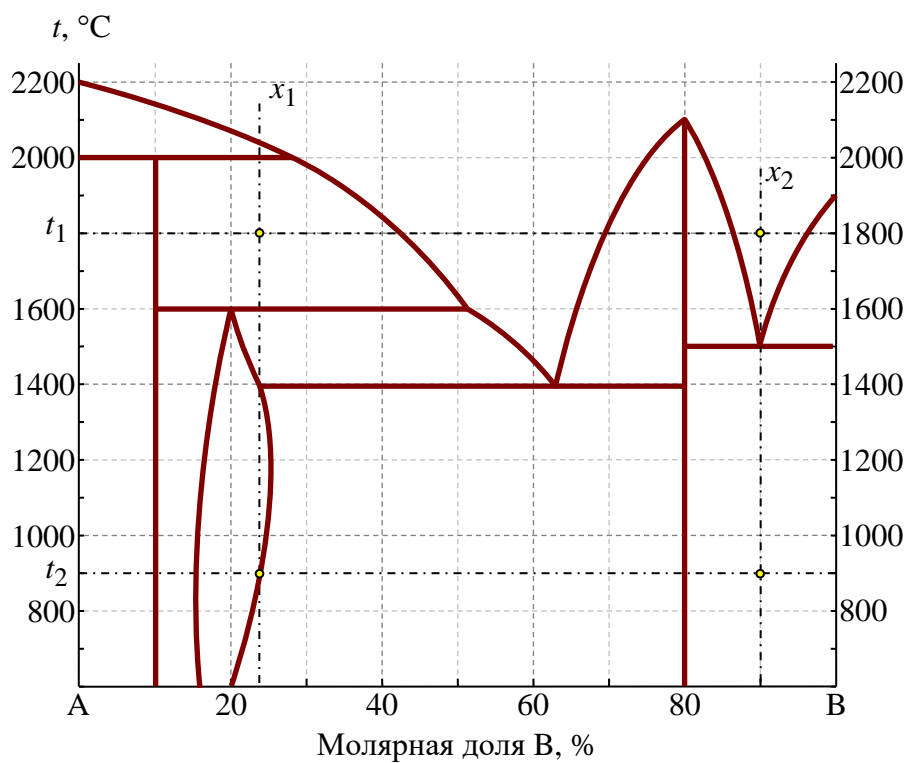


Рис. 2.10. Вариант 10

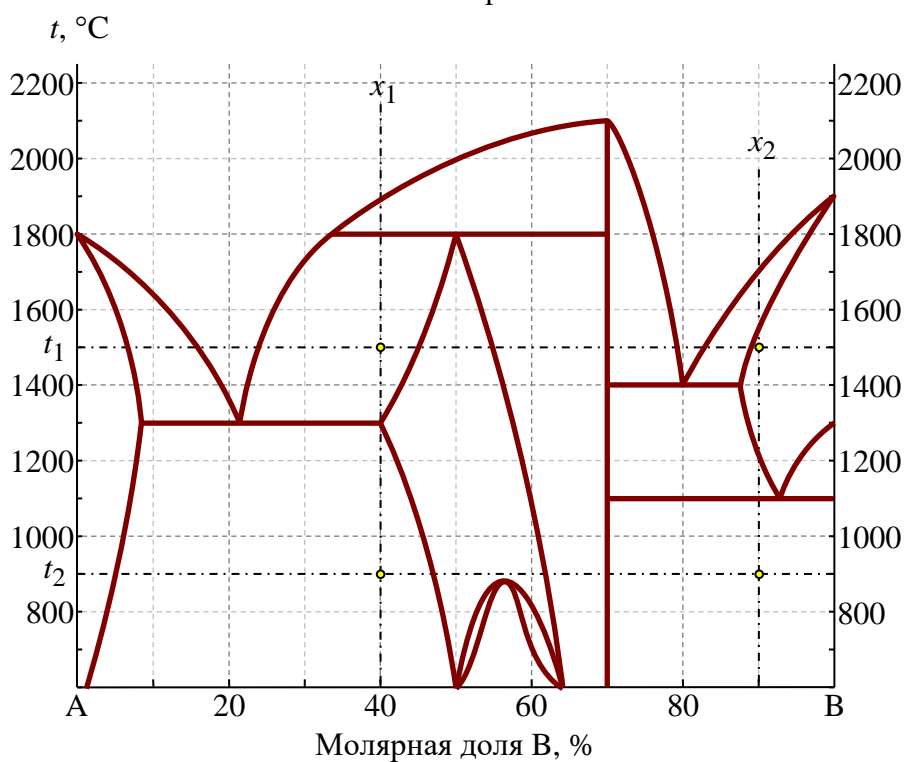


Рис. 2.11. Вариант 11

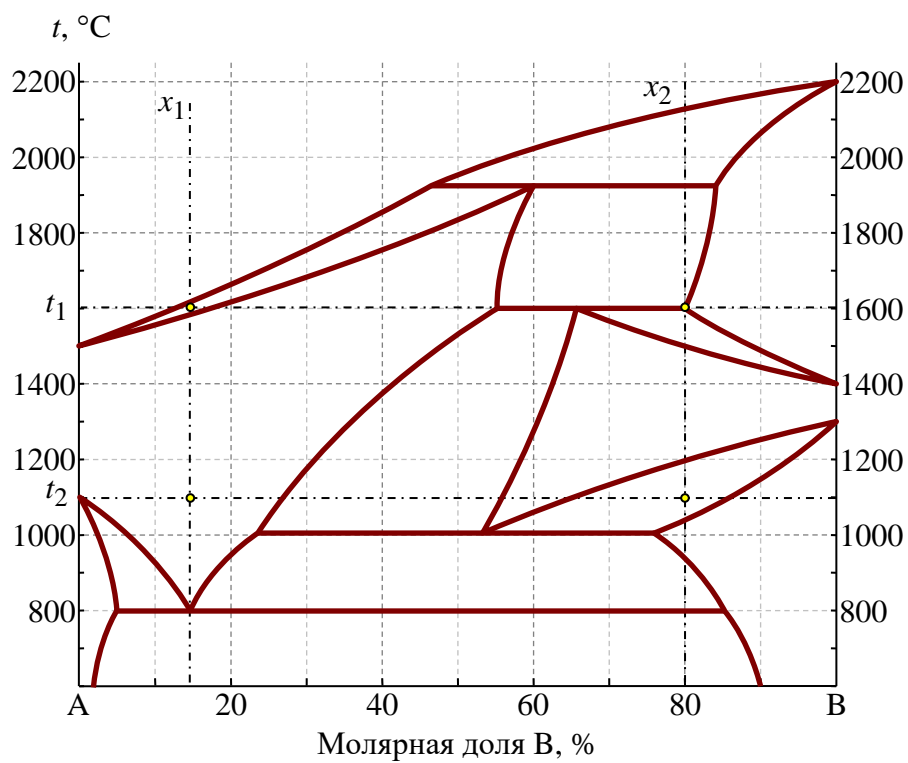


Рис. 2.12. Вариант 12

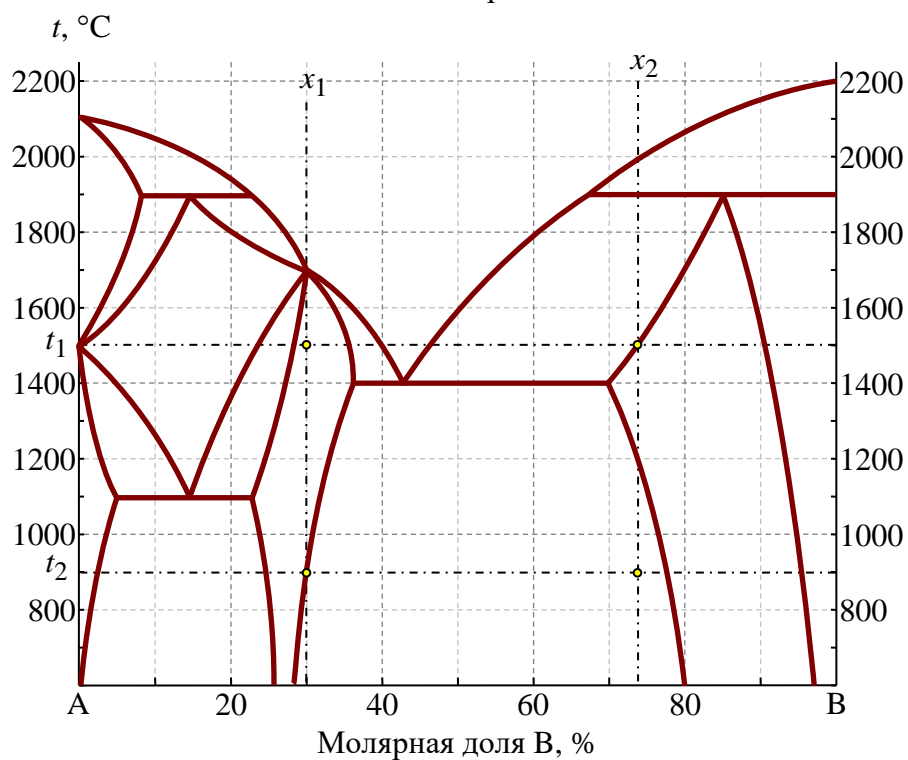


Рис. 2.13. Вариант 13

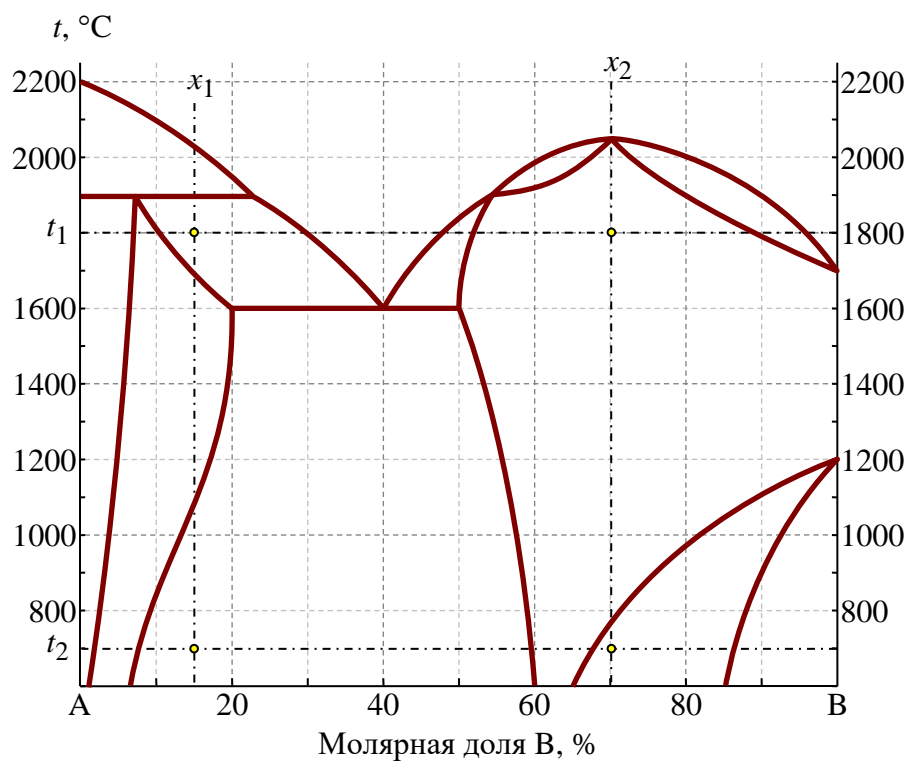


Рис. 2.14. Вариант 14

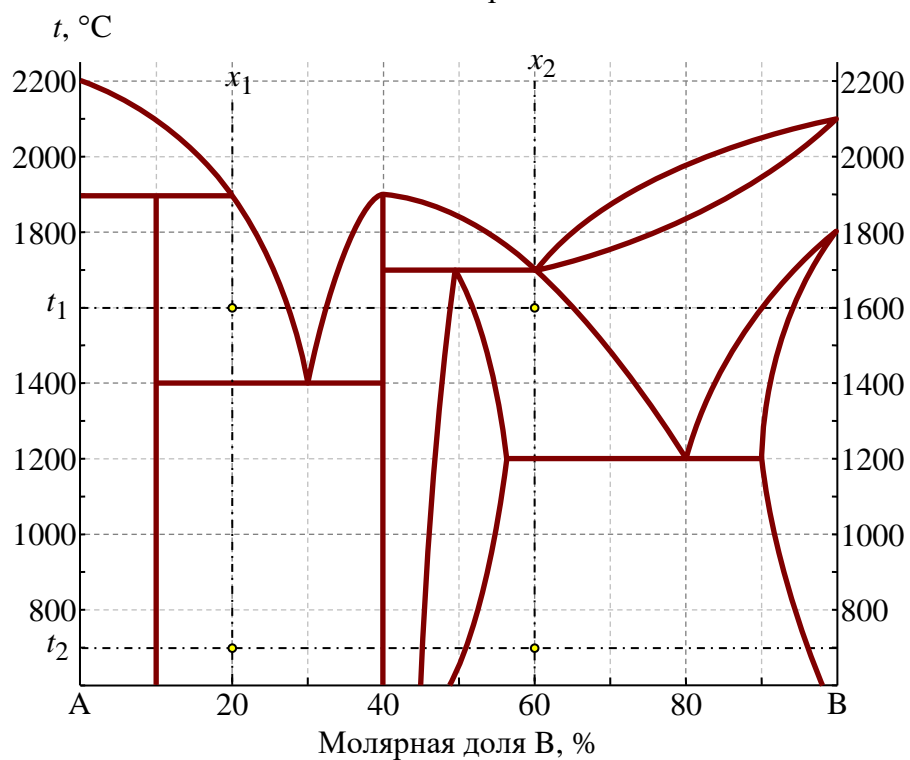


Рис. 2.15. Вариант 15

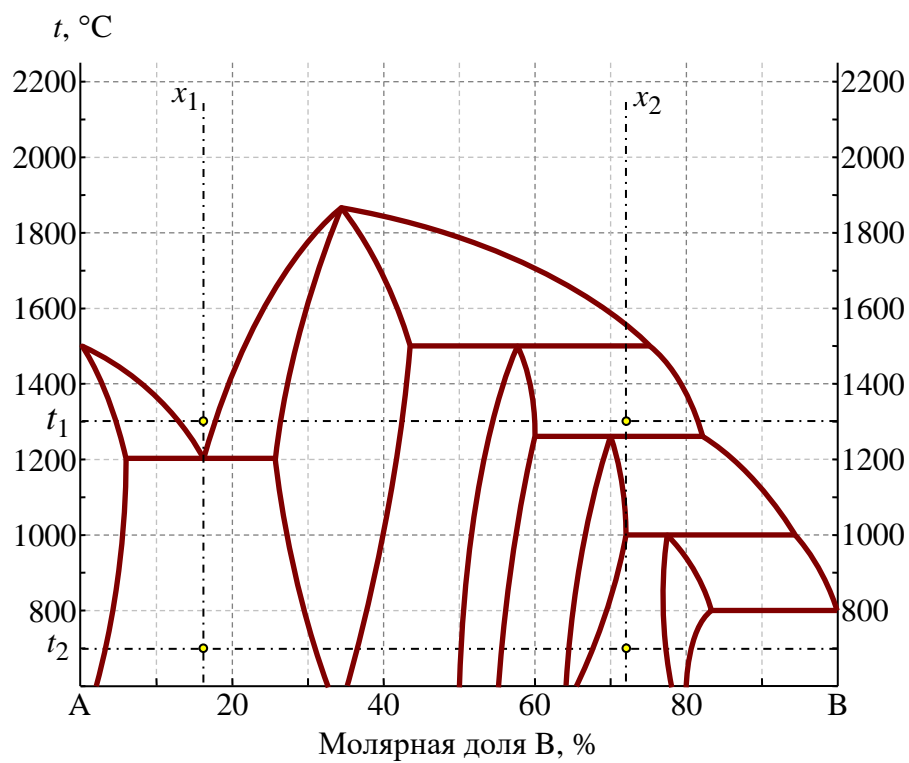


Рис. 2.16. Вариант 16

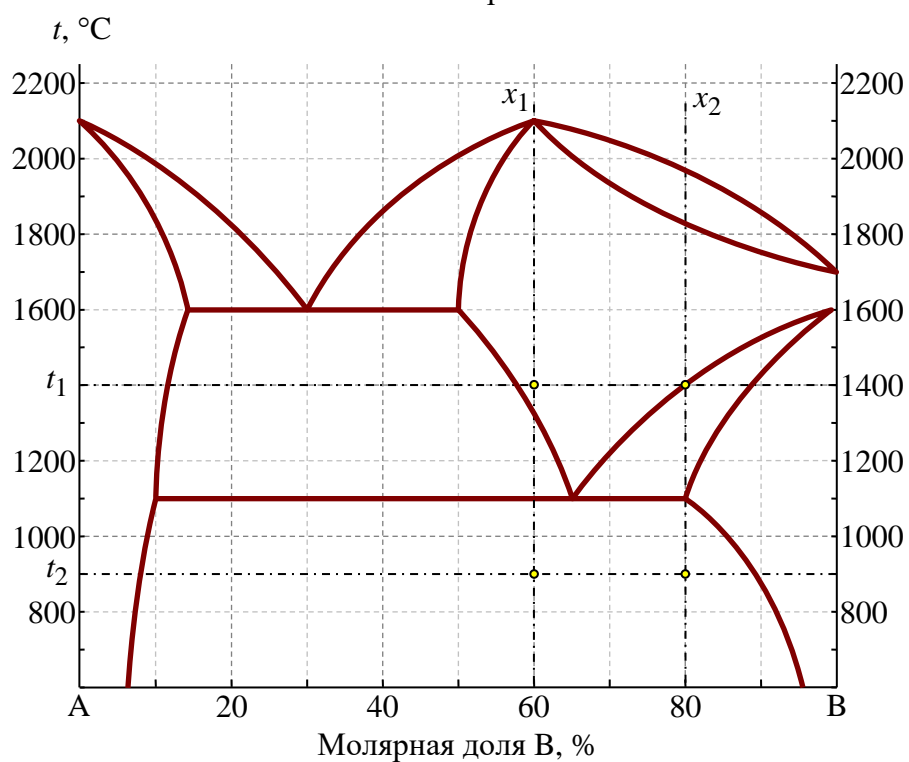


Рис. 2.17. Вариант 17

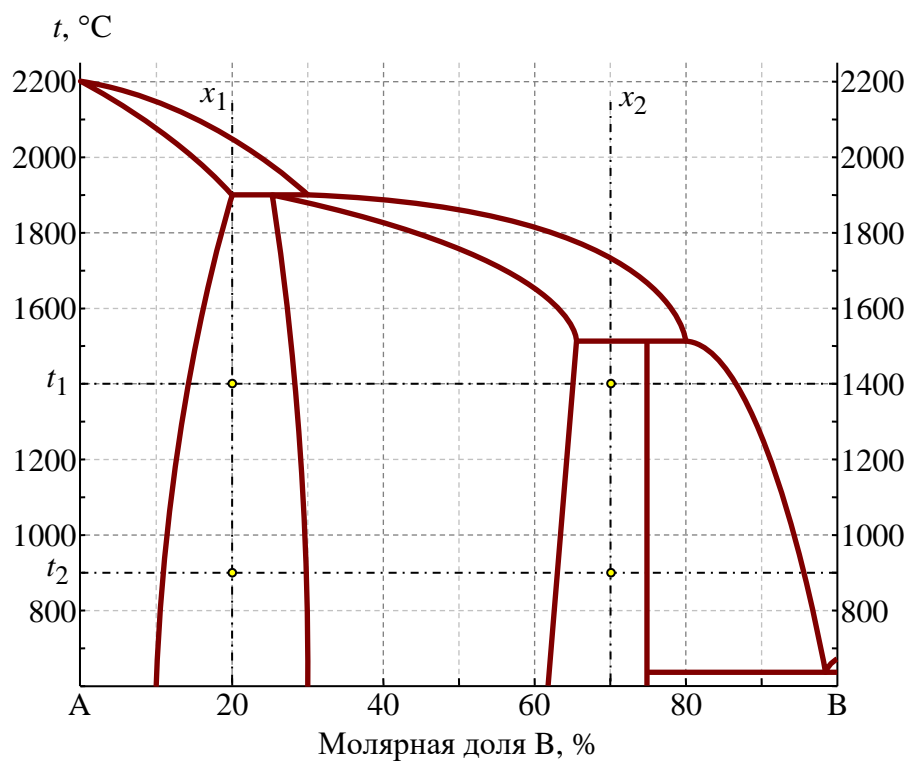


Рис. 2.18. Вариант 18

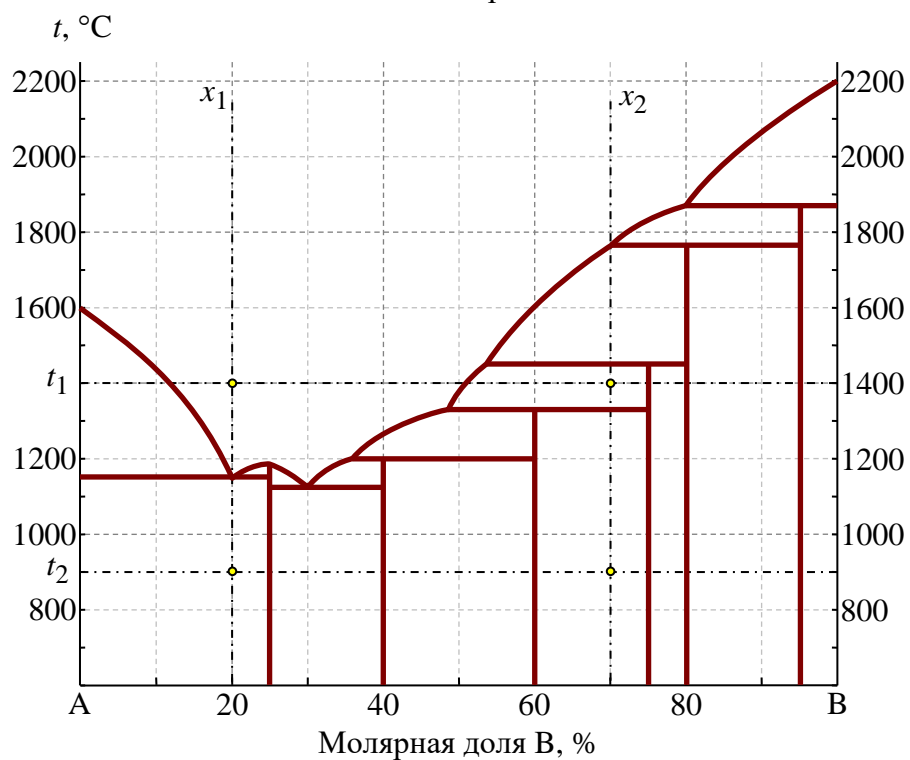


Рис. 2.19. Вариант 19

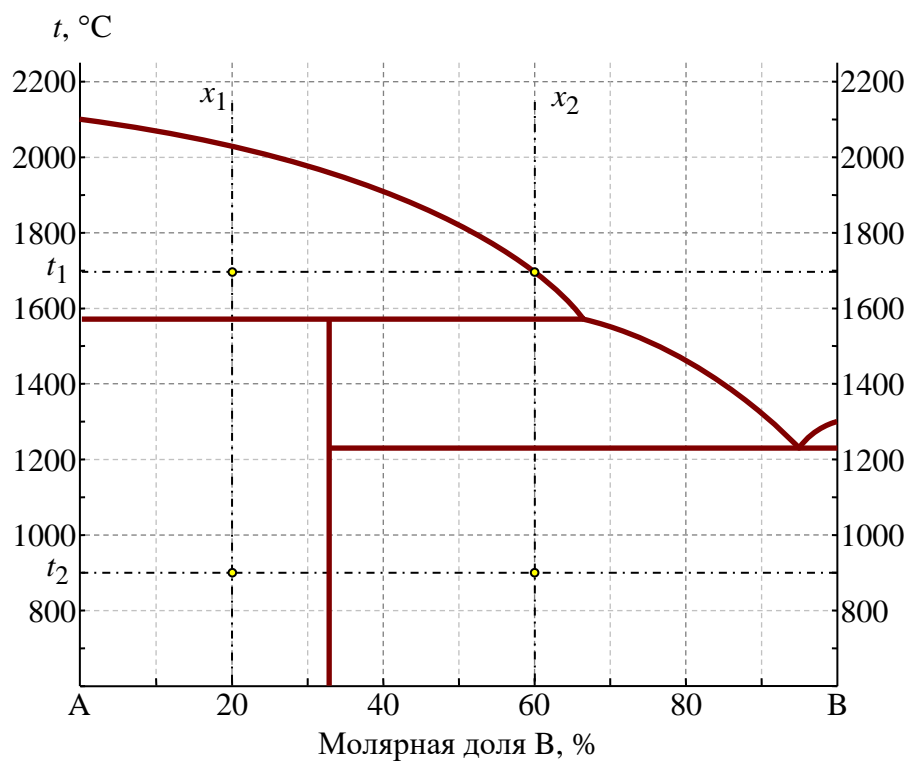


Рис. 2.20. Вариант 20

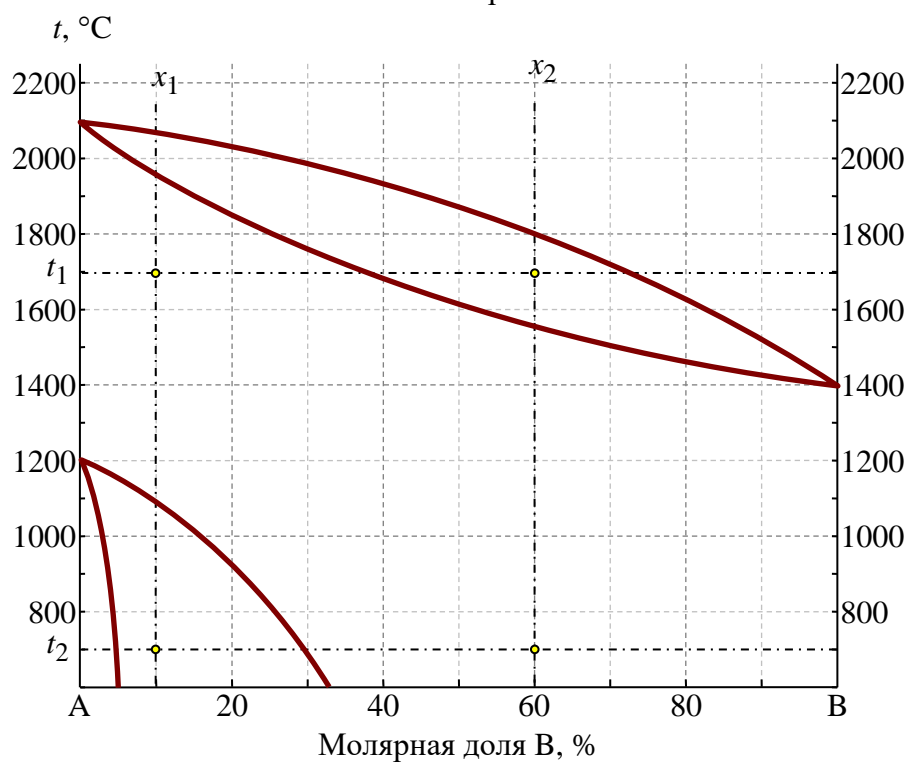


Рис. 2.21. Вариант 21

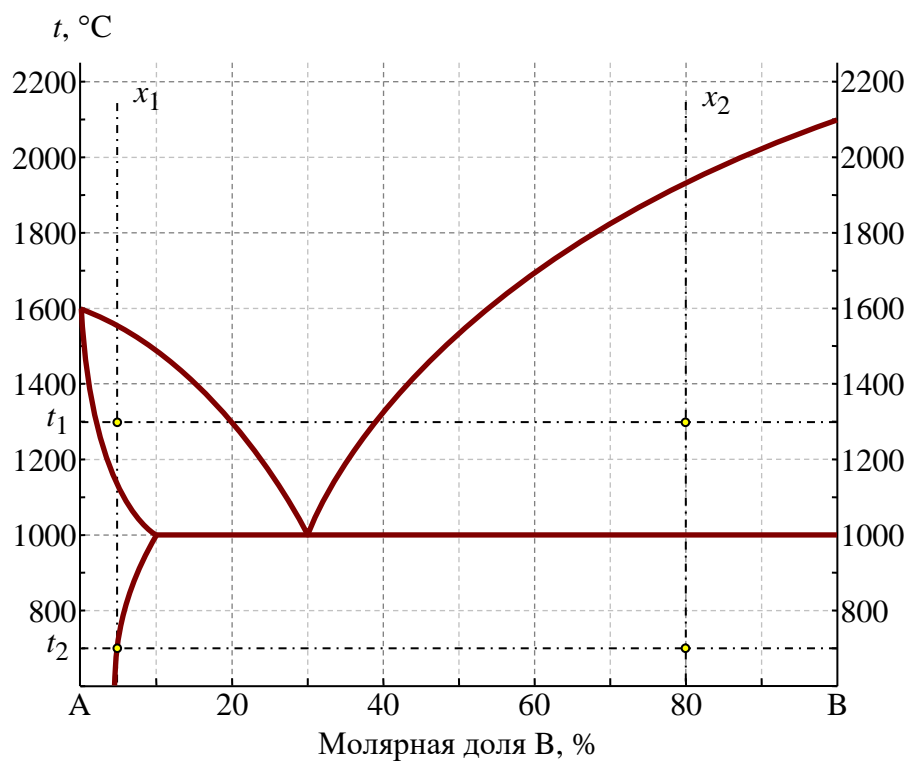


Рис. 2.22. Вариант 22

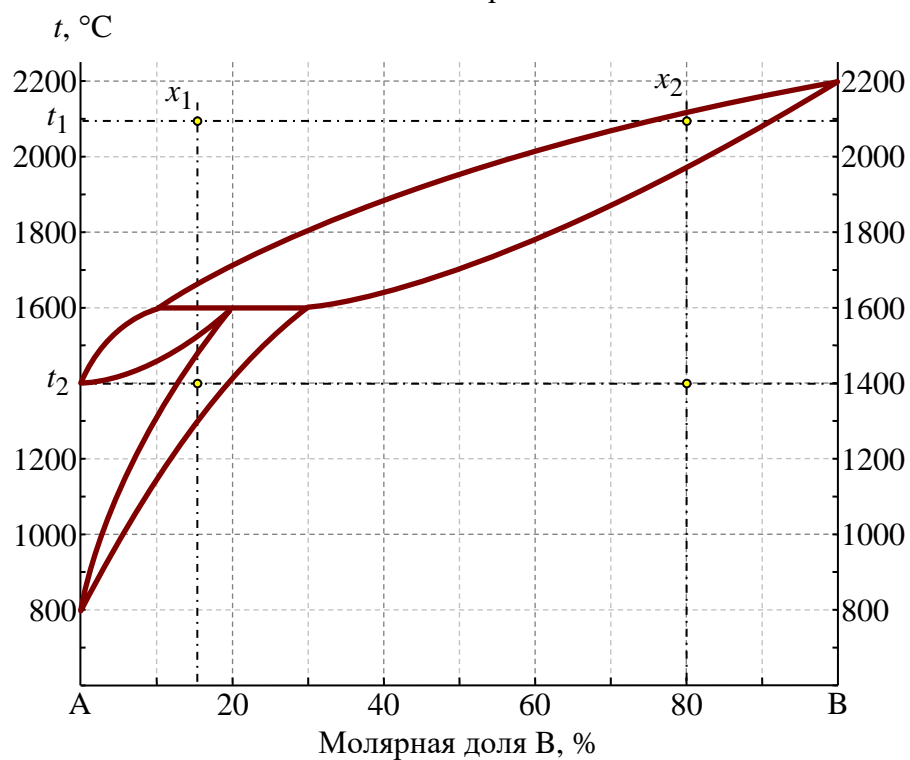


Рис. 2.23. Вариант 23

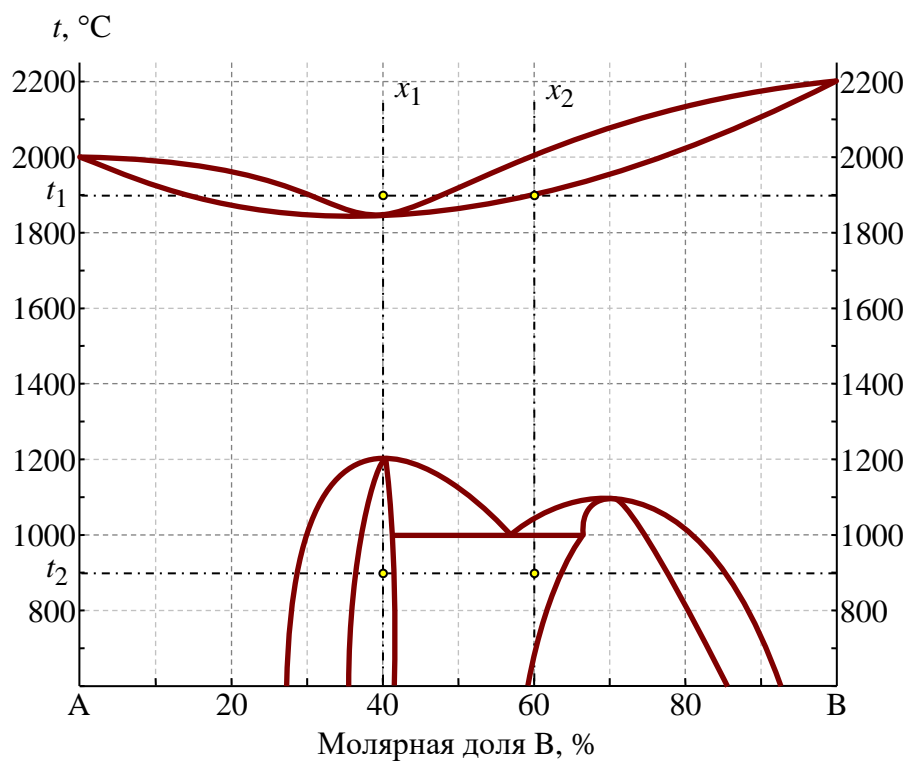


Рис. 2.24. Вариант 24

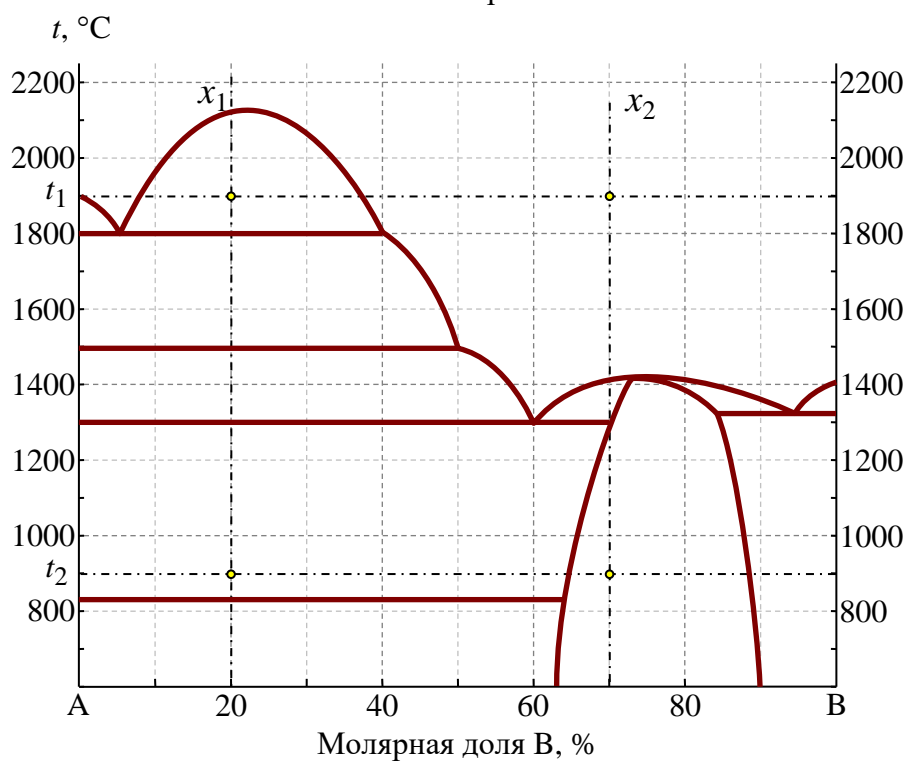


Рис. 2.25. Вариант 25

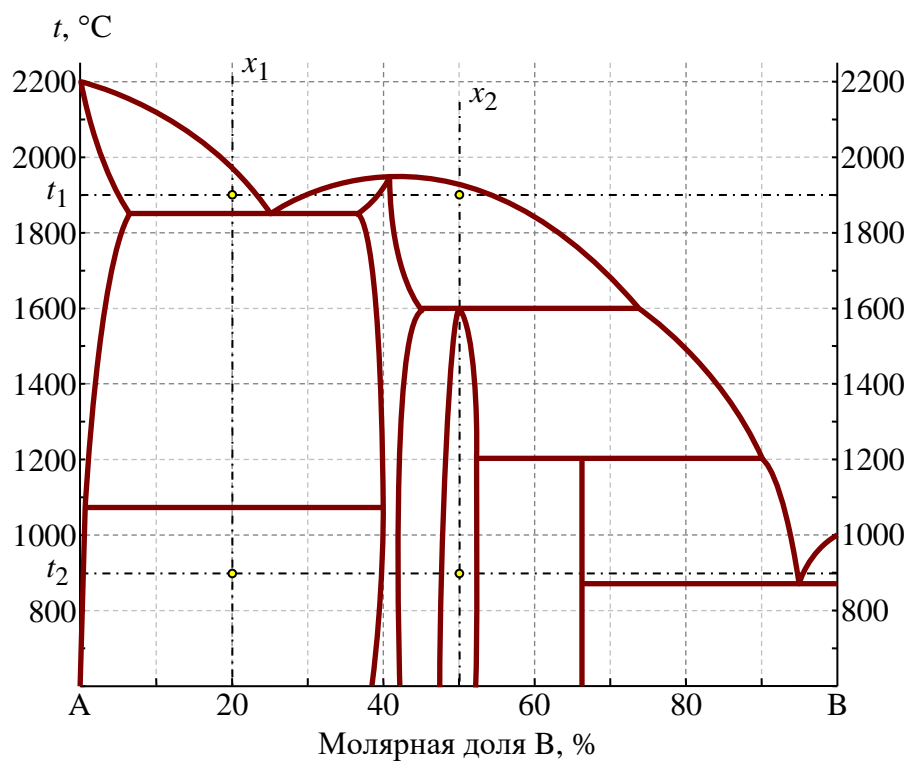


Рис. 2.26. Вариант 26

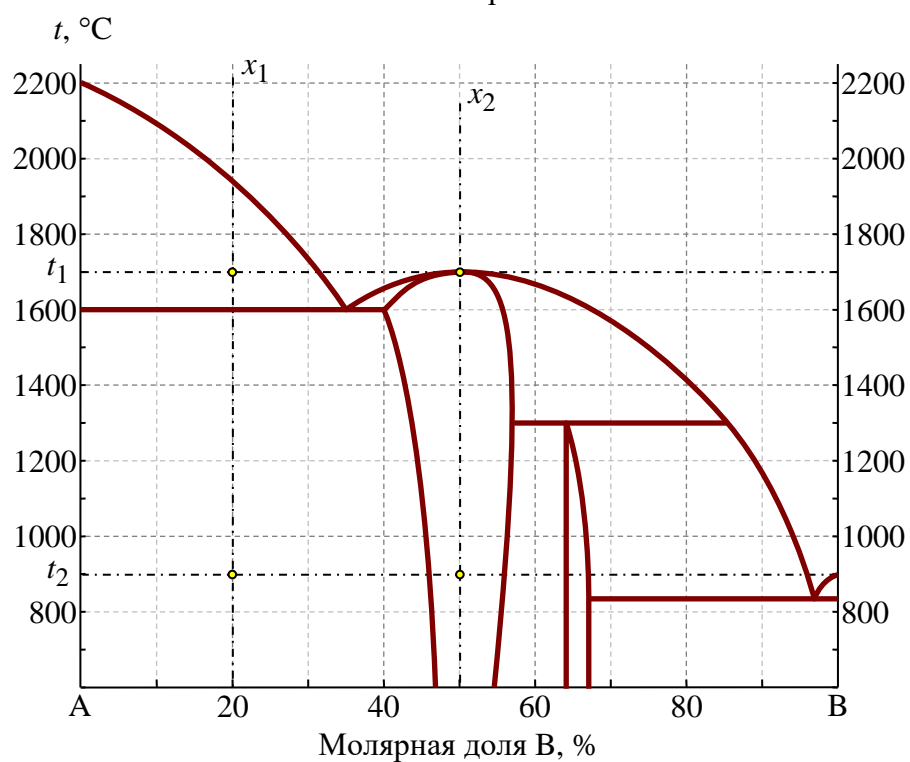


Рис. 2.27. Вариант 27

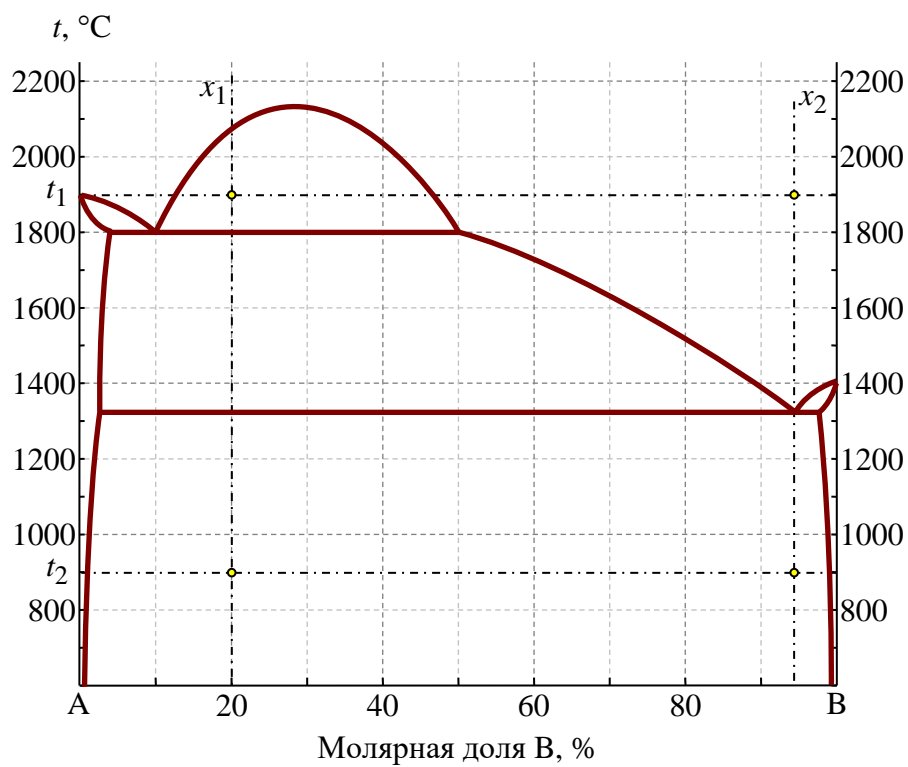


Рис. 2.28. Вариант 28

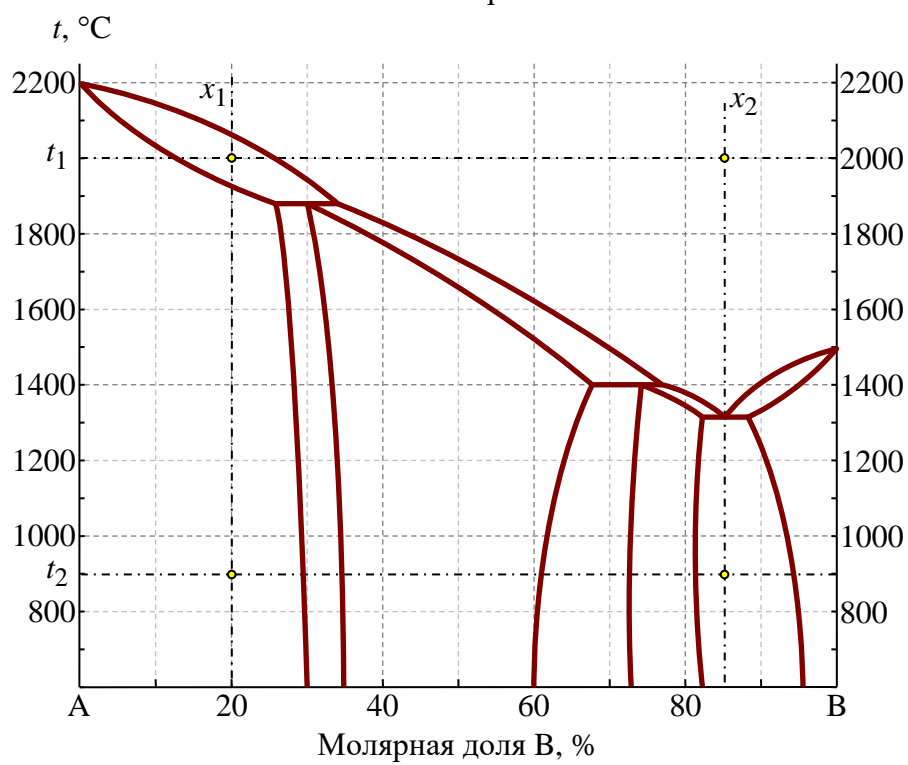


Рис. 2.29. Вариант 29

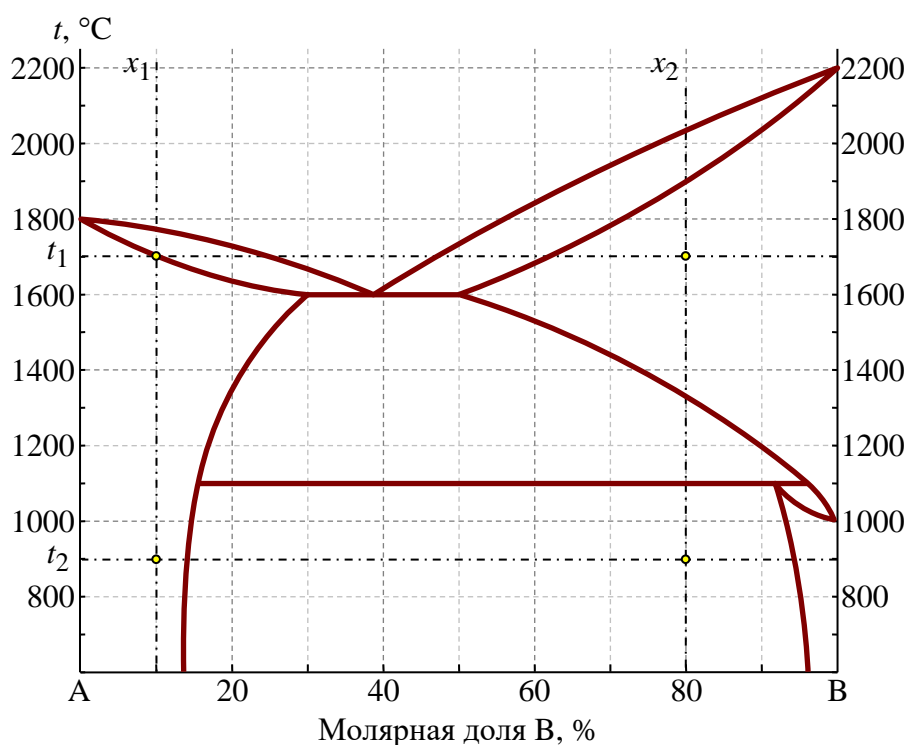


Рис. 2.30. Вариант 30

Несмотря на сложность некоторых из приведенных вариантов, любая из фазовых диаграмм состоит из простейших элементов, которые соединяются друг с другом с помощью полей устойчивости фаз. Важно уметь выделять и анализировать эти простейшие элементы: линии и характеристические точки (плавление чистых компонентов, соединений, эвтектики, перитектики, моно-тектики, линии ликвидуса и солидуса и т. д.).

2.3. Расчетные методы построения кривых ликвидуса

Изучение и анализ диаграмм состояния многокомпонентных систем является основополагающим при выборе метода получения и условий эксплуатации материала, а также является базисом химико-технологического процесса.

Построение диаграмм состояния требует проведения большой экспериментальной работы и тщательного непротиворечивого анализа полученных экспериментальных результатов. Однако, основываясь на термодинамической информации о чистых компонентах, возможно проведение термодинамического расчета, позволяющего оценить в первом приближении как будет вести себя система, а иногда, в простых случаях (например, в случае простой эвтектической системы с отсутствием растворимости компонентов в твердой фазе и идеальной смесимостью их в жидкой фазе) с высокой степенью точности воспроизвести топологию диаграммы состояния. В ряде случаев, когда по каким-либо причинам невозможно провести эксперимент (один из компо-

нентов является дорогостоящим, радиоактивным, высокотоксичным и т. п.) или проведение эксперимента требует дорогостоящего оборудования (высокотемпературные печи с рабочей температурой $>1500\text{ }^{\circ}\text{C}$, установки комплексного термического анализа) проведение термодинамического расчета является единственно возможным решением проблемы. Следует отметить, что проведение полного термодинамического расчета даже для двухкомпонентной системы крайне трудоемкий процесс, требующий наличия не только термодинамической информации о чистых компонентах, но и информации об энергетических параметрах взаимодействия компонентов во всех фазах системы. И это вопрос отдельного курса. Поэтому в данном разделе делается акцент на очень простом частном случае термодинамической оценки – расчетных методах построения кривой ликвидуса двухкомпонентных систем.

Относительно простым расчетным методом можно определить температуру ликвидуса оксидных систем и построить их диаграммы состояния, используя законы термодинамики. Существуют различные методы расчета кривых ликвидуса двухкомпонентной системы, каждый метод обладает своими достоинствами и недостатками.

Для двухкомпонентных диаграмм состояния можно рассчитать температуры ликвидуса, а также определить температуру и состав эвтектики. Чем больше рассчитано точек, тем точнее будет построена диаграмма. По рассчитанным данным строятся линии ликвидуса. Эвтектика определяется по пересечению линий ликвидуса. Расчетный метод применим только для систем, в которых между компонентами не образуются химические соединения и поведение жидкой фазы хорошо описывается моделью идеального раствора.

Рассмотрим три наиболее простых и удобных метода расчета линии ликвидуса:

Расчет кривых ликвидуса по уравнению Шредера–Ле-Шателье. В основу расчета кривых ликвидуса положено уравнение Шредера–Ле-Шателье:

$$\ln x_A = \frac{\Delta H_A (T_A - T_{x_A})}{RT_A T_{x_A}}, \quad \ln x_B = \frac{\Delta H_B (T_B - T_{x_B})}{RT_B T_{x_B}}$$

или

$$T_{x_A} = \frac{\Delta H_A T_A}{\ln x_A RT_A + \Delta H_A}, \quad T_{x_B} = \frac{\Delta H_B T_B}{\ln x_B RT_B + \Delta H_B},$$

где T_A и T_B – температуры плавления компонентов А и В, К; ΔH_A и ΔH_B – теплоты плавления компонентов А и В, кДж/(моль·К); x_A и x_B – молярная доля компонентов А и В; T_{x_A} и T_{x_B} – температура ликвидуса при добавлении к компоненту А компонента В и наоборот.

Расчет кривых ликвидуса по уравнению Эпштейна–Хоуланда. При отсутствии значений ΔH используется допущение Эпштейна–Хоуланда, выражающее зависимость между энтропией плавления соединения и количеством атомов в молекуле. Используются следующие уравнения для расчета:

$$\ln x_A = \frac{T_{x_A} - T_A}{T_{x_A}} n_A, \quad \ln x_B = \frac{T_{x_B} - T_B}{T_{x_B}} n_B,$$

или

$$T_{x_A} = \frac{n_A T_A}{n_A - \ln x_A}, \quad T_{x_B} = \frac{n_B T_B}{n_B - \ln x_B},$$

где n_A и n_B – число атомов в молекулярной формуле компонентов А и В.

Расчет кривых ликвидуса по методу Суворова. Приближенный расчет температуры ликвидуса, состава и температуры эвтектики двухкомпонентной системы можно выполнить, используя эмпирические уравнения Суворова, в основе которых лежит учет соотношений между числом атомов в молекулярной формуле компонентов.

Исходными данными для расчета являются температуры плавления чистых компонентов А и В, число атомов в молекулярной формуле компонентов А и В и сумма числа атомов N , равная сумме n_A и n_B .

Достаточно надежные данные по составу эвтектики можно получить, используя для расчетов следующие формулы.

1. При $T_A > T_B$ и $n_A < n_B$ (например, в системе $\text{MgO} - \text{MgAl}_2\text{O}_4$):

$$\frac{x_{B\varepsilon}}{x_{A\varepsilon}} = \frac{T_A^2 n_A}{T_B^2 \left(\frac{n_B}{N} - \frac{n_A}{2N} \right)},$$

где $x_{A\varepsilon}$ и $x_{B\varepsilon}$ – молярные доли компонентов А и В в эвтектической точке.

2. При $T_A > T_B$ и $n_A > n_B$ (например, в системе $\text{NiAl}_2\text{O}_4 - \text{NiO}$):

$$\frac{x_{Bэ}}{x_{Aэ}} = \frac{T_A^2 n_B}{T_B^2 \left(\frac{n_B}{N} - \frac{n_A}{2N} \right)}.$$

3. При $n_A = n_B$ в системах из простых оксидов (например, в системе MgO–CaO):

$$\frac{x_{Bэ}}{x_{Aэ}} = \frac{T_A^2}{T_B^2}.$$

4. При $n_A = n_B$ в системах из более сложных соединений (например, в системе $MgAl_2O_4$ – Mg_2SiO_4):

$$\frac{x_{Bэ}}{x_{Aэ}} = \frac{T_A^2 n_A}{T_B^2 n_B \left(\frac{n_A}{N} + \frac{n_B}{2N} \right)}.$$

Для ориентировочных расчетов температуры эвтектики можно использовать уравнение

$$T_э = \frac{T_A + T_B}{2} - \frac{T_B (T_A n_B + T_B n_A)}{T_A n_B^2 K},$$

где K – отношение молярных концентраций компонентов системы в эвтектике,

т. е. $K = \frac{x_{Bэ}}{x_{Aэ}}.$

С большим приближением температуру плавления эвтектики можно вычислить по формуле:

$$T_э = \sqrt{T_A T_B} - 1000 x_{Aэ}.$$

Вычислив $x_{Aэ}$, $x_{Bэ}$, $T_э$ и подставив эти значения в уравнение Шредера–Ле-Шателье, находят для обоих компонентов ΔH . Далее определяют по тем же уравнениям температуры ликвидуса для построения кривых ликвидуса.

Расчет проводят по трем приведенным методам и проводят сравнительный анализ. Исходные данные для расчета берутся из справочника.

Задачи для самостоятельного решения. Рассчитать кривые ликвидуса по уравнению Шредера–Ле-Шателье, Эпштейна–Хоуланда и по методу С.А. Суворова по данным температур и теплот плавления соединений для

нижеприведенных систем (табл. 2.2). Исходные данные для расчета приведены в табл. 2.3. Сравните полученные результаты. Проведите литературный обзор диаграмм состояния вашего варианта и сравните экспериментально построенную диаграмму состояния с результатами расчетной оценки. Сделайте выводы о сходимости экспериментальных и расчетных данных.

Таблица 2.2

Вариант	Система	Вариант	Система	Вариант	Система
1	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{--UO}_2$	16	MgO--ZnO	31	KF--LiF
2	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$	17	$\text{P}_4\text{O}_{10}\text{--SiO}_2$	32	KF--NaF
3	$\text{B}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$	18	$\text{SiO}_2\text{--UO}_2$	33	LiF--NaF
4	BaO--SrO	19	$\text{TiO}_2\text{--ThO}_2$	34	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$
5	BeO--CaO	20	$\text{TiO}_2\text{--UO}_2$	35	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{TiO}_5$
6	BeO--SrO	21	$\text{TiO}_2\text{--ZrO}_2$	36	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{--MgAl}_2\text{O}_4$
7	BeO--UO_2	22	$\text{ThO}_2\text{--ZrO}_2$	37	$\text{CaO--CaMgSi}_2\text{O}_6$
8	$\text{BeO--Y}_2\text{O}_3$	23	$\text{UO}_2\text{--ZrO}_2$	38	CaO--CaZrO_3
9	BeO--ZnO	24	$\text{BeF}_2\text{--CaF}_2$	39	$\text{MgO--CaMgSi}_2\text{O}_6$
10	CaO--MgO	25	$\text{BeF}_2\text{--KF}$	40	$\text{MgO--MgAl}_2\text{O}_4$
11	CaO--SrO	26	$\text{BeF}_2\text{--LiF}$	41	$\text{MgO--Mg}_2\text{SiO}_4$
12	CaO--ZnO	27	$\text{BeF}_2\text{--NaF}$	42	$\text{MnO--MnAl}_2\text{O}_4$
13	MgO--SrO	28	$\text{CaF}_2\text{--KF}$	43	$\text{MnO--Mn}_2\text{SiO}_4$
14	MgO--UO_2	29	$\text{CaF}_2\text{--LiF}$	44	$\text{TiO}_2\text{--Al}_2\text{TiO}_5$
15	$\text{MgO--Y}_2\text{O}_3$	30	$\text{CaF}_2\text{--NaF}$	45	$\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{--Mg}_2\text{SiO}_4$

Таблица 2.3

Соединение	Теплота плавления, кДж/моль	Температура плавления, К	Соединение	Теплота плавления, кДж/моль	Температура плавления, К
Al_2O_3	–111.40	2327	ZrO_2	–90.00	2983
B_2O_3	–24.56	723	BeF_2	–4.77	823
BaO	–59.00	2290	CaF_2	–30.00	1691
BeO	–86.00	2851	KF	–28.00	1131
CaO	–52.00	2900	LiF	–27.08	1122
MgO	–77.00	3100	NaF	–34.25	1269
MnO	–40.01	2120	$\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$	–113.05	2123
P_4O_{10}	–21.00	699	Al_2TiO_5	–100.00	2133
SiO_2	–9.60	1996	$\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$	–96.30	1665
SrO	–70.00	2930	CaZrO_3	–138.77	2610
TiO_2	–68.00	2185	MgAl_2O_4	–77.56	3073
ThO_2	–90.00	3623	Mg_2SiO_4	–105.51	2163
UO_2	–78.00	3123	MnAl_2O_4	–100.00	2123
Y_2O_3	–81.00	2712	Mn_2SiO_4	–109.49	1618
ZnO	–38.00	2248	—		

2.4. Расчет диаграмм состояния по уравнениям состояния сосуществующих фаз с помощью программного комплекса PhDi

Расчеты химических и фазовых равновесий – важнейшая задача химической термодинамики. Теоретическая основа таких расчетов была заложена в трудах Дж. В. Гиббса, который показал, что условию равновесия отвечает экстремум характеристической функции системы при фиксированных переменных или, иными словами, равенство химических потенциалов компонентов в сосуществующих фазах (см. 1.1. Термодинамические основы). Поэтому при всем разнообразии формулировок задач по расчету равновесного состояния системы все они сводятся к поиску экстремума характеристической функции (обычно энергии Гиббса системы) либо к решению системы нелинейных уравнений. Основная тенденция в развитии современной прикладной химической термодинамики – совершенствование способов решения таких задач с использованием достижений математики, вычислительных методов и программирования. Впечатляющим прогрессом, позволяющим просто и быстро реализовать поиск экстремума, является метод «выпуклых оболочек», реализованный в программном комплексе PhDi (разработка Г. Ф. Воронина и Г. В. Белова), учебную демоверсию которого можно загрузить с сайта лаборатории химической термодинамики химического факультета МГУ имени М. В. Ломоносова по адресу: <http://td.chem.msu.ru/>. По этому же адресу можно ознакомиться с методической разработкой «Расчет фазовых равновесий с использованием термодинамических баз данных», в которой подробно отражены особенности термодинамического моделирования диаграмм состояния.

Первым этапом решения задачи расчета равновесий является получение в аналитическом виде зависимостей термодинамических функций (G , H , F , U) всех фаз системы от независимых термодинамических переменных – температуры, давления и состава. Вид этих аналитических зависимостей должен удовлетворять граничным условиям соответствующих свойств и при этом должен описывать имеющиеся термодинамические данные в пределах погрешностей их экспериментального определения. Набор таких аналитических зависимостей называется термодинамической моделью системы. Благодаря тому, что все термодинамические функции связаны между собой определенными соотношениями, для нахождения параметров функции $G(T, p, n)$ может быть использована любая доступная информация о термодинамических свойствах или выражаемых с их помощью условий равновесия.

За редким исключением, уравнения состояния известны только для индивидуальных веществ, поэтому при описании растворов используют различные правила смешения. С их помощью параметры смесей выражают через состав и свойства чистых компонентов. Уравнения состояния широко используются при расчетах парожидкостных равновесий и очень редко для прогнозирования свойств твердых фаз и равновесий с их участием. Поэтому обычно энергию Гиббса конденсированного (жидкого и твердого) раствора, образованного N компонентами, представляют в виде суммы:

$$G(x, T) = \sum_{i=1}^k x_i G_i^{\circ}(x_i, T) - TS_{\text{конф}} + G_{\text{изб}}(x, T),$$

где первая группа слагаемых представляет собой сумму энергии Гиббса всех компонентов системы в соответствии с их мольными долями, второе слагаемое определяется структурой раствора, а последнее (избыточная энергия Гиббса) учитывает взаимодействие частиц между собой (отклонение свойств раствора от идеального).

Выражение для конфигурационной энтропии $S_{\text{конф}}$ можно получить, используя вероятностные представления о распределении частиц. Обычно исходят из равномерного распределения частиц в объеме фазы:

$$S_{\text{конф}} = -R \sum_{i=1}^k x_i \ln x_i,$$

но возможны и другие способы, например, двухподрешеточные модели твердых растворов.

По способу выражения $G_{\text{изб}}(x, T)$ модели растворов условно можно разделить на три группы – полиномиальные, модели локального состава и групповые.

Полиномиальные модели представляют собой разложение избыточной энергии Гиббса в ряд по мольной доле одного или нескольких компонентов. При достаточном числе параметров они позволяют воспроизвести сложные концентрационные зависимости термодинамических свойств, измеряемых экспериментально. Степень полинома, необходимая для адекватного описания экспериментальных данных, определяется формой кривой $G_{\text{изб}}(x)$ и точностью измерения аппроксимируемого свойства. В общем случае избыточная энергия Гиббса записывается в виде произведения $G_{\text{изб}}(x, T) = x(1-x)Z(x, T)$, где

$Z(x, T)$ – некоторый полином. Сомножители $x(1 - x)$ обеспечивают корректное предельное поведение функции $G_{\text{изб}}(x, T)$.

Наибольшее распространение получили ряды Маргулеса и Редлиха–Кистера. В первом случае для бинарного раствора записывается разложение по степеням x – мольной доле второго компонента:

$$Z(x, T) = RT \sum_{i=0}^j g_i x^i,$$

во втором – по степеням разности мольных долей:

$$Z(x, T) = RT \sum_{i=0}^j g_i (x_1 - x_2)^i = RT \sum_{i=0}^j g_i (1 - 2x)^i,$$

где g – параметры моделей, а j – порядок полиномиального уравнения.

Обычно ограничиваются уравнениями второго или третьего порядка. Несомненным достоинством моделей Маргулеса и Редлиха–Кистера является их гибкость; если не ограничиваться начальными членами ряда, то можно воспроизвести практически любую экспериментально наблюдаемую зависимость коэффициентов активности. К недостаткам можно отнести отсутствие учета влияния температуры, математическую формальность этих моделей и необходимость введения дополнительных параметров при описании систем большей размерности. Первые два недостатка условны; в настоящее время при описании твердых растворов широко используются ряды Маргулеса и Редлиха–Кистера с температурно-зависимыми параметрами.

В основу моделей локального состава положено предположение, что из-за разности энергий взаимодействия одноименных и разноименных молекулярных пар частицы раствора распределены таким образом, что их средние и локальные концентрации различаются между собой:

$$\frac{x_{ji}}{x_{ii}} = \frac{x_j}{x_i} \exp \left(-\frac{C_{ji}}{RT} \right),$$

где x_{ji} – доля молекул сорта j в ближайшем окружении центральной молекулы i ; C_{ji} – варьируемый параметр, характеризующий разность энергий взаимодействия пар $j-i$ и $i-i$. Его численное значение оценивают по экспериментальным данным. Наиболее распространенными представителями этой группы моделей являются уравнения Вильсона, NRTL (Non-Random Two Liquids equation) и UNIQUAC (UNIversal QUAsi-Chemical equation). Основным пре-

имуществом всех моделей локального состава является возможность описания свойств многокомпонентных систем на основе данных только о параметрах бинарных взаимодействий.

Дальнейшее развитие модели локального состава получили в групповых моделях растворов, позволяющих предсказывать условия фазовых равновесий по характеристикам чистых веществ.

Прогнозирующая способность всех моделей в значительной степени зависит от качества оценок параметров. Основой для таких оценок являются сведения о парциальных и интегральных свойствах растворов, а также условия равновесия. Получение несмещенных оценок параметров предполагает выполнение ряда требований, как к исходной информации, так и к способам ее статистической обработки. Что касается первичной информации, то результаты измерений, по возможности, должны быть избавлены от систематических погрешностей, что достигается использованием нескольких наборов данных, полученных разными методами и в разных научных коллективах. Расширение температурно-концентрационного диапазона экспериментальных данных также способствует повышению надежности получаемых оценок.

При статистической обработке данных широко используются методы наименьших квадратов и максимального правдоподобия. Метод наименьших квадратов дает хорошие результаты, если данные независимых измерений содержат только случайные ошибки, при этом неопределенность в значениях контролируемых переменных (чаще всего ими являются температура и состав) существенно меньше погрешности измеряемых свойств.

Задачи для самостоятельного решения. С помощью программного комплекса PhDi постройте диаграмму состояния на основании приведенных в табл. 2.4 термодинамических моделей фаз. Опишите полученную диаграмму состояния (какому типу она принадлежит). Обозначьте поля на построенной диаграмме состояния и отметьте все характеристические точки.

При записи выражений для расчета характеристических функций фаз системы в рабочем окне программы можно использовать следующие обозначения: x – мольная доля компонента (в двойных системах А – В это мольная доля компонента В), T – температура (в К), p – давление (в барах), R – универсальная газовая постоянная (8.31451 Дж/(моль·К)), S_{id} – мольная энтропия образования жидкого или твердого идеального раствора, равная $-R[x \ln x + (1 - x) \ln(1 - x)]$. Допустимыми операторами при записи выражений

для расчета значений характеристических функций являются: +, −, *, / – сложение, вычитание, умножение и деление, соответственно, ^ – возведение в степень, ln – натуральный логарифм, exp – экспонента.

Таблица 2.4

Вариант	Термодинамическая модель системы
1	<p>Система А–В</p> $G_{г.ф}(x,T) = RT \left[x \left(\frac{6500}{T} - 3 \right) + (1-x) \left(\frac{10000}{T} - 4 \right) \right] - TS_{id};$ $G_{ж.ф}(x,T) = x(1-x) \cdot 30000 - TS_{id};$ $G_{тв.ф}(x,T) = \left[x \frac{8}{R} (T - 800) + (1-x) \frac{12}{R} (T - 1200) \right] + x(1-x) \cdot 40000 - TS_{id}.$
2	<p>Система Bi–Pb</p> $G_{ж.ф}(x,T) = x(1-x)(2228 - 2.3T) - TS_{id};$ $G_{ромб.тв.ф}(x,T) = \left[x(21.99T - 19875) + (1-x)(20.44T - 11131) \right] + \dots$ $x(1-x)(6500 - 2.6T) - TS_{id}.$
3	<p>Система Cd–Zn при давлении 1 бар</p> $G_{г.ф}(x,T) = -2.30258RT \left[x \left(8.359 - \frac{6850}{T} - \frac{0.755}{2.30258} \ln T \right) + \dots \right. \\ \left. (1-x) \left(6.836 - 0.284 \cdot 10^{-3}T - \frac{5908}{T} - \frac{0.232}{2.30258} \ln T \right) \right] - TS_{id};$ $G_{ж.ф}(x,T) = x(1-x) \left[(8780.20 - 0.21397T) - (1962.76 + 0.71608T)x + \dots \right. \\ \left. (2265.26 + 0.91875T)x^2 \right] - TS_{id};$ $G_{тв.ф}(x,T) = \left[x \left[-2827.9775 - 61.117T - 6.2551 \cdot 10^{-3}T^2 - \dots \right. \right. \\ \left. \frac{41631}{T} + 10.6441T \ln T \right] + \dots \\ \left. (1-x) \left[6.836 - 0.284 \cdot 10^{-3}T - \frac{5908}{T} - \frac{0.232}{2.30258} \ln T \right] \right] + \dots$ $x(1-x) \cdot [(8560.86 + 11.67160T) + (13247.30 - 14.92080T)x] - TS_{id}.$
4	<p>Система Cu–Y</p> $G_{ж.ф}(x,T) = \left[x \left[11281.176 - 57.610437T - 11.778012 \cdot 10^{-3}T^2 + \dots \right. \right. \\ \left. \frac{1.431821 \cdot 10^{-6}T^3 - \frac{124210}{T} + 9.0538438T \ln T}{T} + \dots \right] + \dots \\ \left. (1-x) \left[12964.736 - 9.511904T - 5.849 \cdot 10^{-21}T^7 \right] \right] + \dots$ $x(1-x) [(-82460 + 14.74T) + (38480 - 6.607T)(2x-1)] - TS_{id};$ $G_{Cu}(0,T) = 0; \quad G_{Cu_6Y}(\frac{1}{7},T) = -12610; \quad G_{Cu_4Y}(\frac{1}{5},T) = -16560;$ $G_{Cu_7Y_2}(\frac{2}{9},T) = -17280; \quad G_{Cu_2Y}(\frac{1}{3},T) = -20100; \quad G_{CuY}(\frac{1}{2},T) = -20180; \quad G_Y(1,T) = 0.$

Вариант	Термодинамическая модель системы
5	<p style="text-align: center;">Система Cu–Zn</p> $G_{\text{ж.ф}}(x, T) = \left[x \left[\begin{aligned} &-56.9 + 63.6225T - 10.6441T \ln T + \dots \\ &6.2551 \cdot 10^{-3} T^2 + \frac{41631}{T} \end{aligned} \right] + \dots \right. \\ &\quad \left. (1-x) \left[\begin{aligned} &3978.4 + 39.909T - 6.527T \ln T + \dots \\ &1.89325 \cdot 10^{-3} T^2 - \frac{69454.5}{T} \end{aligned} \right] \right] + \dots \\ &\quad x(1-x) \left[\begin{aligned} &(-41104.6 + 13.31409T) + (3325.1 - 5.486T)(1-2x) + \dots \\ &(19355.1 - 15.05038T)(1-2x)^2 \end{aligned} \right] - TS_{id};$ $G_{\text{о.ц.тв.р-р1}}(x, T) = x(1-x) \left[\begin{aligned} &(-41104.6 + 11.0502T) + \dots \\ &(4294.6 - 3.48868T)(1-2x) + \dots \\ &(19531.2 - 20.44399T)(1-2x)^2 \end{aligned} \right] - TS_{id};$ $G_{\text{о.ц.тв.р-р2}}(x, T) = x(1-x) \left[\begin{aligned} &(-54217.6 + 18.13889T) + \dots \\ &(4474.6 - 3.48868T)(1-2x) + \dots \\ &(19531.2 - 20.44399T)(1-2x)^2 \end{aligned} \right] - TS_{id};$ $G_{\text{о.ц.тв.р-р3}}(x, T) = x(1-x) \left[\begin{aligned} &(-47463.5 + 11.74479T) + \dots \\ &(54529.8 - 27.15161T)(1-2x) + \dots \\ &(91010.5 - 37.87594T)(1-2x)^2 \end{aligned} \right] - TS_{id};$ $G_{\text{г.ц.тв.р-р}}(x, T) = [x(-606 + 0.8166T) + (1-x)(-4017 + 1.255T - 0.003T \ln T)] + \dots$ $x(1-x) \left[\begin{aligned} &(-41661.1 + 12.83485T) + (-6160.7 - 2.9274T)(1-2x) + \dots \\ &(14034.4 - 7.30663T)(1-2x)^2 \end{aligned} \right] - TS_{id};$ $G_{\text{г.п.у.тв.р-р1}}(x, T) = [x(-2887 + 2.51T) + (1-x)(-3389 + 2.51T)] + \dots$ $x(1-x) \left[\begin{aligned} &(-20225.7 + 12.9084T) + (59259.8 + 40.64098T)(1-2x) + \dots \\ &(64914.9 + 25.56498T)(1-2x)^2 \end{aligned} \right] - TS_{id};$ $G_{\text{г.п.у.тв.р-р2}}(x, T) = [x(-2887 + 2.51T) + (1-x)(-3389 + 2.51T)] + \dots$ $x(1-x)(-18926 - 3.4786T) - TS_{id}.$
6	<p style="text-align: center;">Система Mg–Sc</p> $G_{\text{ж.ф}}(x, T) = \left[x \left[\begin{aligned} &15168.207 - 108.053431T + 17.3914197T \ln T - \dots \\ &23.855444 \cdot 10^{-3} T^2 + 3.77637 \cdot 10^{-6} T^3 - \frac{230283}{T} \end{aligned} \right] + \dots \right] + \dots$ $(1-x) \left[\begin{aligned} &8202.243 - 8.83693T - 8.0176 \cdot 10^{-20} T^7 \end{aligned} \right] \\ &\quad x(1-x)(-12000 + 8.75T) - TS_{id};$ $G_{\text{о.ц.тв.р-р}}(x, T) = [x(1979.727 - 1.024135T) + (1-x)(3100 - 2.1T)] + \dots$ $x(1-x)(-24051 + 15.56T) - TS_{id};$ $G_{\text{г.п.у.тв.р-р}}(x, T) = x(1-x)(-16115.8 + 15.02T) - TS_{id};$ $G_{\text{MgSc}}\left(\frac{1}{2}, T\right) = -21926 + 2T + 2.649T \ln T.$

Вариант	Термодинамическая модель системы
7	<p>Система $\text{UO}_2\text{--ZrO}_2$</p> $G_{\text{ж.ф}}(x, T) = x(1-x) \cdot 8427.6 - TS_{id};$ $G_{\text{куб.тв.р-р}}(x, T) = \left[\begin{array}{l} x(-93687 + 30.5909T) + \dots \\ (1-x) \left[-82009.38 + 99.553337T - 10.3782T \ln T + \dots \right. \\ \left. \left. 3.7656 \cdot 10^{-3}T^2 - \frac{702910}{T} \right] \right] + \dots \\ x(1-x) \cdot 32233.74 - TS_{id}; \end{array} \right.$ $G_{\text{тетр.тв.р-р}}(x, T) = \left[\begin{array}{l} x(-93687 + 31.77638T) + \dots \\ (1-x) \left[-89974.89 + 87.582603T - 8.4782T \ln T + \dots \right. \\ \left. \left. 3.7656 \cdot 10^{-3}T^2 - \frac{702910}{T} \right] \right] + \dots \\ x(1-x) \cdot 32717.11 - TS_{id}; \end{array} \right.$ $G_{\text{монокл.тв.р-р}}(x, T) = [x(-93687 + 37.57783T) + (1-x)(-94696 + 34.143T)] + \dots \\ x(1-x) \cdot 31069.96 - TS_{id}.$
8	<p>Система $\text{ZrO}_2\text{--FeO}$</p> $G_{\text{ж.ф}}(x, T) = x(1-x)[x(-93153 + 53.054) + (1-x)(-163203 + 60.297T)] - TS_{id};$ $G_{\text{куб.тв.р-р}}(x, T) = [x(-7015 + 14.545T) + (1-x)(-90000 + 30.171T)] + \dots \\ x(1-x) \cdot [x(170184 - 54.13T) + (1-x)(-83066 + 29.665T)] - TS_{id};$ $G_{\text{тетр.тв.р-р}}(x, T) = [x(29609 + 14.545T) + (1-x)(-94154.8 + 31.755T)] + \dots \\ x(1-x) \cdot [x(-2383 + 7.87T) + (1-x)(5134 - 4.574T)] - TS_{id};$ $G_{\text{куб. FeO}}(1, T) = -24001 + 14.545T.$
9	<p>Система $\text{UO}_2\text{--FeO}$</p> $G_{\text{ж.ф}}(x, T) = x(1-x) \left[\begin{array}{l} x(261412.157 - 175.592T) + \dots \\ (1-x)(758084.191 - 307.808T) \end{array} \right] - TS_{id};$ $G_{\text{куб.тв.р-р}}(x, T) = [x(-1275.6 + 19.405T) + (1-x)(-75312 + 24.099T)] + \dots \\ x(1-x) \cdot \left[\begin{array}{l} x(1259.984 + 2.086T) + \dots \\ (1-x)(14923.247 - 20.638T) \end{array} \right] - TS_{id};$ $G_{\text{куб. FeO}}(1, T) = -32291.6 + 19.405T.$
10	<p>Система U--UO_2</p> $G_{\text{ж.ф}}(x, T) = x(1-x) \left[\begin{array}{l} x(285800 - 92.83T) + \dots \\ (1-x)(259200 - 63.455T) \end{array} \right] - TS_{id};$ $G_{\text{куб.тв.р-р}}(x, T) = [x(-75312 + 24.099T) + (1-x)(-9204 + 6.527T)] + \dots \\ x(1-x) \cdot [x(150000 - 35T) + (1-x)(220000 - 25T)] - TS_{id};$ $G_{\text{U}}(0, T) = -9204 + 6.527T; \quad G_{\text{UO}_2}(1, T) = -75312 + 24.099T.$
11	<p>Система A--B</p> $G_{\text{ж.ф}}(x, T) = x(1-x) \cdot 30000 - TS_{id};$ $G_{\text{тв.ф}}(x, T) = -[12x(1200 - T) + 8(1-x)(800 - T)] + x(1-x) \cdot 40000 - TS_{id}.$

Вариант	Термодинамическая модель системы
12	<p>Система Mo–B</p> $G_{\text{ж.ф}}(x,T) = [x(50210 - 21.23T) + (1-x)(36000 - 12.43T)] + \dots$ $x(1-x) \left[(-148435 + 10.9T) + 21000(1-2x) + 25305(1-2x)^2 \right] - TS_{id};$ $G_{\text{Mo}}(0,T) = 0; \quad G_{\text{Mo}_2\text{B}}\left(\frac{1}{3}, T\right) = -42860 + 2.43T; \quad G_{\text{MoB}}\left(\frac{1}{2}, T\right) = -53170 + 0.74T;$ $G_{\text{MoB}_2}\left(\frac{2}{3}, T\right) = -45690 - 0.22T; \quad G_{\text{Mo}_2\text{B}_5}\left(\frac{5}{7}, T\right) = -50940 + 4.27T;$ $G_{\text{MoB}_4}\left(\frac{4}{5}, T\right) = -34107 + 3.13T; \quad G_{\text{B}}(1,T) = 0.$
13	<p>Система Na–Rb</p> $G_{\text{ж.ф}}(x,T) = x(1-x) \left[\left[0.02819 + 3.08254x - 9.92133x^2 + 5.10523x^3 \right] T + \dots \right. \\ \left. \left[3410 + 3313.7(1-x) - 1690.3(1-x)^2 + 2217.5(1-x)^3 \right] \right] - TS_{id};$ $G_{\text{тв.ф}}(x,T) = x \left[3264.8 - 206.91T + 37.355T \ln T - \dots \right. \\ \left. 59.306 \cdot 10^{-3}T^2 + 2.358 \cdot 10^{-6}T^3 + \frac{16950}{T} \right] + \dots$ $(1-x) \left[1638.1 - 127.065T + 22.677T \ln T - \dots \right. \\ \left. 31.692 \cdot 10^{-3}T^2 + 1.773 \cdot 10^{-6}T^3 \right].$
14	<p>Система Cs–Na</p> $G_{\text{ж.ф}}(x,T) = x(1-x) \left[\left[2152.3 + 3873x - 5429.8x^2 + 7244.2x^3 \right] - \dots \right. \\ \left. \left[-3.1786 + 23.9334x - 78.3288x^2 + \dots \right. \right. \\ \left. \left. 99.7006x^3 - 43.0939x^4 \right] T \right] - TS_{id};$ $G_{\text{тв.ф}}(x,T) = x \left[1638.1 - 127.065T + 22.677T \ln T - 31.692 \cdot 10^{-3}T^2 + 1.773 \cdot 10^{-6}T^3 \right] + \dots$ $(1-x) \left[-9743.8 + 108.202T - 14.565T \ln T + 4.081 \cdot 10^{-3}T^2 + \frac{548100}{T} \right].$ $G_{\text{CsNa}_2}\left(\frac{2}{3}, T\right) = x(1-x) \left[\left[2152.3 + 3873x - 5429.8x^2 + 7244.2x^3 \right] - \dots \right. \\ \left. \left[-3.1786 + 23.9334x - 78.3288x^2 + \dots \right. \right. \\ \left. \left. 99.7006x^3 - 43.0939x^4 \right] T \right] - \dots$ $(3183 - 10.74T) - TS_{id}.$
15	<p>Система K–Rb</p> $G_{\text{ж.ф}}(x,T) = R \cdot x(1-x) \cdot 61.9 - TS_{id};$ $G_{\text{тв.ф}}(x,T) = R \left[0.844x(312.45 - T) - 0.829(1-x)(336.86 - T) \right] + \dots$ $R \cdot x(1-x) [142.797 - (0.07424 + 0.03540T)x].$

3. ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ

3.1. Термический анализ. Построение диаграммы плавкости двухкомпонентной системы

Цель работы. Построение диаграммы плавкости системы «дифениламин – нафталин» методом термического анализа.

Для достижения цели необходимо решить следующие задачи:

- построить кривые охлаждения для смесей дифениламина и нафталина с различным соотношением компонентов;
- провести анализ построенных кривых охлаждения и определить температуры фазовых переходов для исследованных смесей;
- построить фазовую диаграмму системы «дифениламин – нафталин» по полученным экспериментальным данным;
- провести полный анализ построенной диаграммы: определить характер всех полей, линий и точек на диаграмме, определить тип равновесия между тремя фазами (инвариантного состояния).

Оборудование и реактивы. Универсальный контроллер; модуль «Термический анализ»; комплект из 11 ампул, содержащих смеси дифениламина и нафталина различного состава (от 10 до 90 %), а также ампулы с чистым дифениламином и чистым нафталином.

Порядок выполнения работы. Выполнение лабораторной работы осуществляется с использованием учебно-лабораторного комплекса «Химия», состоящего из универсального контроллера (рис. 3.1) и модуля «Термический анализ» (рис. 3.2, 3.3).

Для построения диаграммы состояния двухкомпонентной системы «дифениламин – нафталин» методом термического анализа необходимо построить кривые охлаждения как чистых компонентов (дифениламина и нафталина), так и их смесей в различных соотношениях. Для построения этой диаграммы вполне достаточно использование нескольких смесей, составленных через 10 % во всем диапазоне изменения концентраций. Смеси для выполнения работы приготовлены заранее и находятся в пронумерованных герметичных ампулах из нержавеющей стали. Номер ампулы, умноженный на 10, соответствует содержанию дифениламина в смеси, выраженному в массовых долях [%].



Рис. 3.1. Универсальный контроллер



Рис. 3.2. Модуль «Термический анализ»

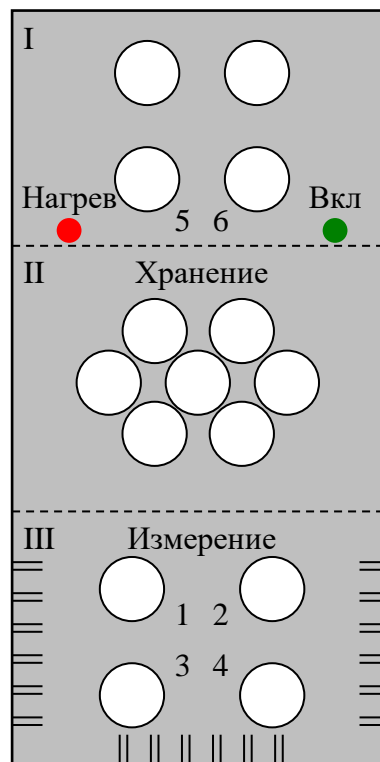


Рис. 3.3. Модуль «Термический анализ» вид сверху

Модуль «Термический анализ» имеет три группы гнезд для размещения ампул (рис. 3.2, 3.3). Первая группа (I), предназначена для нагревания ампул, имеет четыре гнезда (два из которых снабжены термодатчиками для фиксирования температуры в ходе нагревания) и снабжена нагревательным элементом. Вторая группа (II) (расположена посередине) имеет семь гнезд и предназначена для хранения ампул, не задействованных в текущем опыте. Третья группа (III) – измерительный блок – имеет четыре гнезда, предназначенных для охлаждения предварительно нагретых ампул с фиксированием температуры в каждой ампуле в ходе охлаждения. Измерительный блок снабжен вентилятором для обдува ампул воздухом. Центральный контроллер позволяет управлять включением и выключением нагревательного элемента и вентилятора модуля.

Каждую смесь необходимо нагреть до температуры, превышающей температуру полного плавления смеси на несколько градусов (выше 80 °С), чтобы исследуемая система находилась в расплавленном состоянии. Далее необходимо провести постепенное охлаждение каждой ампулы с фиксированием значения температуры через определенные интервалы времени (от 10 до 30 с). Для создания условий равномерного охлаждения ампулы обдуваются

потоком воздуха. Скорость охлаждения ампул зависит от температуры воздуха в лаборатории, поэтому охлаждение до некоторой определенной температуры может занимать различное время. В связи с достаточно низкой температурой эвтектики изучаемой системы охлаждение следует проводить до температуры 20 °С.

В некоторых случаях возможно переохлаждение расплава. При этом происходит временное понижение температуры (ниже температуры фазового перехода) с последующим ее повышением до температуры, отвечающей наблюдаемому фазовому переходу. Особенно сильно явление переохлаждения проявляется при исследовании чистых веществ и смесей эвтектического состава.

Подключение установки

1. Соедините модуль «Термический анализ» и универсальный контроллер между собой соединительным кабелем.

2. Подключите модуль «Термический анализ» и универсальный контроллер к источнику питания (розетка).


3. Включите контроллер переключателем «СЕТЬ», расположенным на левой боковой панели универсального контроллера. После подключения нажмите любую клавишу. На дисплее контроллера появится следующее изображение:

Меню:	
1. Выбор установки:	
(↑↓)	(ВХОД →)

4. Выбор установки.

Нажмите клавишу . На дисплее контроллера появится следующее изображение:


Выбор установки:	
3. Термостат + электрохимия:	
(↑↓)	Меню - М (ВХОД →)

Нажмите клавишу  несколько раз, чтобы выбрать пункт **6, Сброс настроек каналов и памяти**. На дисплее контроллера появится следующее изображение:

Выбор установки:	
6. Сброс настроек каналов и памяти!	
(↑↓)	Меню - М (ВХОД →)

Нажмите клавишу . На дисплее контроллера появится следующее изображение:

Выбор установки:	
1. Термический анализ:	
(↑↓)	Меню - М (ВХОД →)

Нажмите 2 раза клавишу , на дисплее контроллера появится следующее изображение:

Меню:	
1. Выбор установки:	
(↑↓)	(ВХОД →)

5. Настройка каналов измерения.

Нажмите клавишу , на дисплее появится следующее изображение:

Меню:	
2. Каналы измерения:	
(↑↓)	(ВХОД →)

Нажмите клавишу , на дисплее контроллера появится следующее изображение:

<u>1</u> -й канал:	
0. Канал отключен!	
(↑↓) (<>)	Меню - M

Нажмите клавишу , на дисплее контроллера появится следующее изображение:

1-й канал:	
<u>0</u> . Канал отключен!	
(↑↓) (<>)	Меню - M

Нажмите клавишу , на дисплее контроллера появится следующее изображение:



1-й канал:	
<u>1</u> . Термодатчик	
(↑↓) (<>)	Меню - M

Нажмите клавишу , на дисплее контроллера появится следующее изображение:



<u>1</u> -й канал:	
1. Термодатчик	
(↑↓) (<>)	Меню - M

Нажмите клавишу , на дисплее контроллера появится следующее изображение:



<u>2</u> -й канал:	
0. Канал отключен	
(↑↓) (<>)	Меню - M

Нажмите последовательно клавиши , , на дисплее контроллера появится следующее изображение:



2-й канал:	
<u>1</u> . Термодатчик	
(↑↓) (<>)	Меню - M

Нажмите последовательно клавиши , , на дисплее контроллера появится следующее изображение:



<u>3</u> -й канал:	
0. Канал отключен	
(↑↓) (<>)	Меню - M

Нажмите последовательно клавиши , , на дисплее контроллера появится следующее изображение:



3-й канал:	
<u>1</u> . Термодатчик	
(↑↓) (<>)	Меню - M

Нажмите последовательно клавиши , , на дисплее контроллера появится следующее изображение:



4-й канал:	
0. Канал отключен	
(↑↓) (<>)	Меню - М

Нажмите последовательно клавиши , , на дисплее контроллера появится следующее изображение:



4-й канал:	
1. Термодатчик	
(↑↓) (<>)	Меню - М

Нажмите последовательно клавиши , , на дисплее контроллера появится следующее изображение:



5-й канал:	
0. Канал отключен	
(↑↓) (<>)	Меню - М

Нажмите последовательно клавиши , , на дисплее контроллера появится следующее изображение:


5-й канал:	
1. Термодатчик	
(↑↓) (<>)	Меню - М

Нажмите последовательно клавиши , , на дисплее контроллера появится следующее изображение:

6-й канал:	
0. Канал отключен	
(↑↓) (<>)	Меню - М

Нажмите последовательно клавиши , , на дисплее контроллера появится следующее изображение:

6-й канал:	
1. Термодатчик	
(↑↓) (<>)	Меню - М

Нажмите клавишу , на дисплее контроллера появится следующее изображение:

Меню:	
2. Каналы измерения:	
(↑↓)	(вход →)

Проведение эксперимента

6. Поместите 4 ампулы в зону нагрева, которая на рис. 3.3 обозначена цифрой I. Не используемые в данный момент ампулы должны находиться в зоне хранения обозначенной на рис. 3.3 цифрой II. Каждая ампула обозначена цифрой (порядок проб).

7. Подключение исполнительных устройств.

Нажмите клавишу , на дисплее контроллера появится следующее изображение:

Меню:	
3. Исполнительные устройства	
(↑↓)	(вход →)



8. Подключение вентилятора.

Нажмите клавишу , на дисплее контроллера появится следующее изображение:

1. Магнитная мешалка
Скорость (0-9): 0
(↑↓) (<>) Меню - M

Нажмите клавишу  4 раза, на дисплее контроллера появится следующее изображение:

5. Вентилятор
Выкл.
(↑↓) (<>) Меню - M

Нажмите последовательно клавиши , , на дисплее контроллера появится следующее изображение:

5. Вентилятор
<u>В</u> кл.
(↑↓) (<>) Меню - M



Нажмите клавишу , на дисплее контроллера появится следующее изображение:

5. Вентилятор
Вкл.
(↑↓) (<>) Меню - M





9. Подключение нагревателя

Нажмите клавишу , на дисплее контроллера появится следующее изображение:


6. Нагреватель
Выкл. t = 000 °C
(↑↓) (<>) Меню - M

Нажмите последовательно клавиши , , на дисплее контроллера появится следующее изображение:

6. Нагреватель
<u>В</u> кл. t = 000 °C
(↑↓) (<>) Меню - M

Нажмите последовательно клавиши , , , , на дисплее контроллера появится следующее изображение:

6. Нагреватель
Вкл. t = 110 °C
(↑↓) (<>) Меню - M

Нажмите клавишу , на дисплее контроллера появится следующее изображение:

Меню:
3. Исполнительные устройства
(↑↓) (вход →)

10. Установка режима записи контроллера.

Нажмите клавишу , на дисплее контроллера появится следующее изображение:

Меню:
4. Мониторинг текущей работы
(↑↓) (вход →)

Нажмите клавишу , на дисплее контроллера появится следующее изображение:


26.036 °C	28.075 °C
25.086 °C	24.077 °C
26.236 °C	
21.036 °C	→

Нажмите клавишу , на дисплее контроллера появится следующее изображение:

Режим записи	Авто
Банк: 0	ячейка: 000
Интервал: 00:10	стоп
Усреднение:	Выкл →


Нажмите клавишу , на дисплее контроллера появится следующее изображение:

Режим записи	Авто
Банк: <u>0</u>	ячейка: 000
Интервал: 00:10	стоп
Усреднение:	Выкл →

Если необходимо, установите значение банка равным **0**, нажимая несколько раз клавишу .


Нажмите клавишу  4 раза, на дисплее контроллера появится следующее изображение:

Режим записи	Авто
Банк: 0	ячейка: 000
Интервал: <u>00</u> :10	стоп
Усреднение:	Выкл →

Если необходимо, установите значение подчеркнутого курсора равным **0**, нажимая несколько раз клавишу .



Нажмите клавишу , на дисплее контроллера появится следующее изображение:

Режим записи	Авто
Банк: 0	ячейка: 000
Интервал: 00: <u>10</u>	стоп
Усреднение:	Выкл →

Если необходимо, установите значение подчеркнутого курсора равным **0**, нажимая несколько раз клавишу .


Нажмите клавишу , на дисплее контроллера появится следующее изображение:

Режим записи	Авто
Банк: 0	ячейка: 000
Интервал: 00:1 <u>0</u>	стоп
Усреднение:	Выкл →

Если необходимо, установите значение подчеркнутого курсора равным **2**, нажимая несколько раз клавишу , если текущее значение больше 2, или клавишу , если текущее значение меньше 2.

Нажмите клавишу , на дисплее контроллера появится следующее изображение:

Режим записи	Авто
Банк: 0	ячейка: 000
Интервал: 00:2 <u>0</u>	стоп
Усреднение:	Выкл →

Нажмите клавишу  2 раза, на дисплее контроллера появится следующее изображение:


26.036 °C	48.075 °C
25.086 °C	44.077 °C
26.236 °C	
21.036 °C	

→

Температуры ампул в блоке охлаждения отображаются на индикаторе одновременно. Значения величин измеряемых температур отображаются в левой колонке экрана (сверху вниз с первого по четвертый канал). Текущее показание температуры может отличаться от приведенного значения.


Выполнение опыта

11. Подождите, пока температура ампул, помещенных в зону нагрева, не достигнет 110 °C. Температуру необходимо контролировать по показаниям контроллера, расположенным в правом верхнем углу (показания обведены овалом!!!).

12. После того как показания температуры достигнут 110 °C, подождите еще пять минут для равномерного прогрева ампул. Далее **аккуратно!!! возьмите ампулу за термоизолированный вкладыш** (рис. 3.4) и быстро переместите 4 ампулы в зону измерения (см. рис. 3.3, зона III). Нажмите клавишу , начнется запись кривой охлаждения.

ЗАПИШИТЕ НОМЕР АМПУЛЫ И СООТВЕТСТВУЮЩИЙ ЕЙ НОМЕР ГНЕЗДА ИЗМЕРЕНИЯ.


13. Возьмите следующие 4 ампулы находящиеся в зоне хранения и переместите их в зону нагрева.

14. Ампулы, помещенные в измерительную зону, необходимо охладить до 20 °C, как только температура достигнет 20 °C, нажмите клавишу .

15. Перенесите ампулы из зоны охлаждения в зону хранения.

Проведите опыт со следующими ампулами согласно пп. 11–15.

16. Отключение нагревателя.

Нажмите клавишу , на дисплее контроллера появится следующее изображение:

Меню:	
4. Мониторинг	
текущей работы	
(↑↓)	(вход →)





Рис. 3.4. Внешний вид ампулы

Нажмите клавишу , на дисплее контроллера появится следующее изображение:



Меню: 3. Исполнительные устройства (↑↓) (вход →)

Нажмите клавишу , на дисплее контроллера появится следующее изображение:



6. Нагреватель Вкл. t = 110 C (↑↓) (<>) Меню - M
--

Нажмите последовательно клавиши , , на дисплее контроллера появится следующее изображение:


6. Нагреватель Выкл. t = 110 C (↑↓) (<>) Меню - M

Нажмите последовательно клавиши , , на дисплее контроллера появится следующее изображение:


5. Вентилятор Вкл. (↑↓) (<>) Меню - M

Нажмите последовательно клавиши , , на дисплее контроллера появится следующее изображение:

5. Вентилятор Выкл. (↑↓) (<>) Меню - M
--

Нажмите клавишу , на дисплее контроллера появится следующее изображение:

Меню: 3. Исполнительные устройства (↑↓) (вход →)

17. Перед тем как записать результаты опыта в лист наблюдений, нажмите клавишу , на дисплее контроллера появится следующее изображение:


Меню: 4. Мониторинг текущей работы (↑↓) (вход →)


Нажмите клавишу , на дисплее контроллера появится следующее изображение:

Меню: 5. Просмотр данных (↑↓) (вход →)
--

Нажмите клавишу , на дисплее контроллера появится следующее изображение:


45.036 °C 48.076 °C 48.036 °C 45.036 °C	45.036 °C 45.036 °C Банк: 0 № = 000
--	--

18. Если необходимо, нажмите несколько раз клавишу , чтобы установить значение Банка равным 0.

Нажмите клавишу несколько раз , на дисплее контроллера появится следующее изображение:




45.036 °C	45.036 °C
48.076 °C	45.036 °C
48.036 °C	Банк: 0
45.036 °C	№ = 00 <u>0</u>


Если необходимо, установите значение подчеркнутого курсора равным **0**, нажимая несколько раз на клавишу .

Нажмите на клавишу , на дисплее контроллера появится следующее изображение:

45.036 °C	45.036 °C
48.076 °C	45.036 °C
48.036 °C	Банк: 0
45.036 °C	№ = 00 <u>0</u>

Если необходимо, установите значение подчеркнутого курсора равным **0**, нажимая несколько раз на клавишу .

19. Перепишите в табл. 3.1 показания контроллера (номер банка, номер ячейки, температуру), нажмите несколько раз клавишу , после каждого нажатия клавиши  номер ячейки увеличится на единицу, значение температуры тоже изменится, запишите все показания с дисплея в табл. 3.1. Если после каждого нажатия на клавишу , показания не меняются, перейдите к п. 20.

20. Нажмите клавишу , на дисплее контроллера появится следующее изображение:

25.036 °C	-----
-----	-----
-----	Банк: <u>0</u>
-----	№ = 000



Нажмите клавишу , на дисплее контроллера появится следующее изображение:

25.036 °C	-----
-----	-----
-----	Банк: <u>1</u>
-----	№ = 000



Нажмите клавишу , на дисплее контроллера появится следующее изображение:

25.036 °C	-----
-----	-----
-----	Банк: 1
-----	№ = <u>0</u> 00

Если необходимо, установите показания № = **000**, согласно п. 18.

21. Перепишите в табл. 3.2 показания контроллера (номер банка, номер ячейки, температуру), нажмите несколько раз клавишу , после каждого нажатия клавиши  номер ячейки увеличится на единицу, значение температуры тоже изменится, запишите все показания с дисплея в табл. 3.2.

22. Перепишите в табл. 3.3 показания из банка 2.

Если после нажатия на клавишу , показания не меняются, нажмите клавишу , появится следующее изображение:

Меню: 5. Просмотр данных	
(↑↓)	(ВХОД →)

Таблица 3.1

№ Банк – 0			
ГНЕЗДО № 1 Ампула №	ГНЕЗДО № 2 Ампула №	ГНЕЗДО № 3 Ампула №	ГНЕЗДО № 4 Ампула №
$t = \dots$	$t = \dots$	$t = \dots$	$t = \dots$
...

Таблица 3.2

№ Банк – 1			
ГНЕЗДО № 1 Ампула №	ГНЕЗДО № 2 Ампула №	ГНЕЗДО № 3 Ампула №	ГНЕЗДО № 4 Ампула №
$t = \dots$	$t = \dots$	$t = \dots$	$t = \dots$
...

Таблица 3.3

№ Банк – 2			
ГНЕЗДО № 1 Ампула №	ГНЕЗДО № 2 Ампула №	ГНЕЗДО № 3 Ампула №	ГНЕЗДО № 4 Ампула №
$t = \dots$	$t = \dots$	$t = \dots$	$t = \dots$
...

Обработка результатов измерений

1. Постройте кривые охлаждения – графики зависимостей температуры в ампуле от времени охлаждения. Следовательно, по оси абсцисс – время, по оси ординат – температура (рис. 3.5). Значения температуры фиксировали каждые 20 с. По представленным данным должно получиться 11 кривых охлаждения.

Графики следует строить в редакторе Excel или в любом другом графическом редакторе. Допускается построение графиков на миллиметровой бумаге.

2. Проведите анализ кривых охлаждения и по перегибам и температурным остановкам на графиках определите температуры фазовых переходов ($t_{ф. п}$) для исследуемых смесей и перенесите их в табл. 3.4.

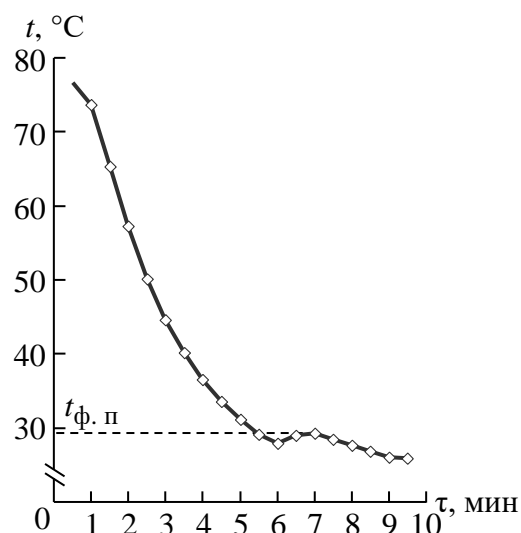


Рис. 3.5. Зависимость температуры в ампуле от времени охлаждения – кривая охлаждения

Таблица 3.4

Состав, %	Температура, °С	
	Начало кристаллизации	Конец кристаллизации
0		
10		
...		
100		

Анализ полученных кривых охлаждения является ответственным этапом выполнения работы. В данной работе кривые охлаждения имеют довольно сложный характер. Это связано с тем, что при столь невысоких температурах трудно добиться условий равномерного охлаждения системы и по мере снижения температуры системы скорость охлаждения существенно снижается, так как она зависит от разности между температурами системы и охлаждающего потока воздуха. Поэтому на кривых охлаждения перегибы и температурные остановки могут иметь слабовыраженный характер. Кроме того, обработку кривых затрудняет проявление в той или иной мере переохлаждения системы. Если до охлаждения система находилась в полностью расплавленном состоянии, то первый перегиб указывает на температуру начала кристаллизации системы (этот перегиб виден наиболее отчетливо). Наличие последующих перегибов или температурных остановок будет указывать на появление в системе новых фаз. Любой перегиб или температурная остановка на кривой охлаждения соответствует пересечению линии на фазовой диаграмме (см. 1.3. Термический анализ).

3. На основании полученных данных постройте фазовую диаграмму системы «дифениламин – нафталин», т. е. на основании полученных точек начертите линии фазового равновесия.

Для построения диаграммы состояния изучаемой системы на нее переносятся все выявленные на кривых охлаждения точки. Для этого строят диаграмму в координатах температура – состав и далее для каждой изученной смеси (состав смеси соответствует определенной координате на оси составов) откладываются температуры фазовых переходов, которые были определены в результате анализа кривых охлаждения. Таким образом, ордината каждой точки соответствует температуре начала выявленного фазового перехода для определенной смеси, а абсцисса – составу этой смеси (например, массовому проценту одного из компонентов).

При построении диаграммы следует учесть вариантность системы в тех или иных областях и убедиться, что правило фаз соблюдается для всех областей полученной диаграммы. Следует отметить, что возможен некоторый экспериментальный разброс точек и, кроме того, метод термического анализа является кинетическим, и, следовательно, полученные данные лишь приближено соответствуют равновесному состоянию системы. Поэтому возможно некоторое отклонение полученных результатов от теоретически ожидаемых.

4. Проведите полный анализ диаграммы: определите характер всех полей, линий и точек на диаграмме, определите тип равновесия между тремя фазами (инвариантное состояние).

Требования к оформлению отчета

Отчет должен включать в себя экспериментальные данные (табл. 3.1–3.3), графики в координатах температура – время, температуры фазовых переходов для исследуемых смесей (табл. 3.4). В отчете должна быть представлена фазовая диаграмма «дифениламин – нафталин» (диаграмма в координатах температура – состав), где указаны все линии диаграммы и подписаны все поля. В конце работы необходимо сделать выводы о типе фазовой диаграммы, а также сравнить полученную диаграмму с литературными данными.

Контрольные вопросы и задания

1. Перечислите типы диаграмм плавкости.
2. Что называется фазой, компонентом, степенью свободы?
3. Какие системы называются гомогенными, а какие гетерогенными? Приведите примеры таких систем.
4. Сформулируйте правило фаз Гиббса.
5. Что называется эвтектикой, линией ликвидуса, линией солидуса?
6. Что такое перитектика?
7. В чем разница между конгруэнтным и инконгруэнтным плавлением соединений?
8. Охарактеризуйте диаграмму плавкости двухкомпонентной системы, не образующей химических соединений и твердых растворов.
9. Начертите кривые охлаждения для нескольких характерных составов простой эвтектической системы с отсутствием растворимости в твердой фазе. Объясните процессы, протекающие на отдельных участках кривых.

3.2. Исследование области жидкофазного расслаивания в системе $\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3$

Явление разделения гомогенной жидкости на две несмешивающиеся жидкости, имеющие границу раздела и находящиеся в равновесии друг с другом, позволяет эффективно реализовывать многие экстракционные процессы, является основой технологии нанопористых аморфных каркасов (пористых стекол), позволяет создавать нелинейные оптические среды и материалы с высокими прочностными показателями.

Явление жидкофазного расслаивания в природе довольно распространено (например, система «масло – вода», оксидные системы, системы на основе галогенидов и т. п.). В стеклообразующих системах на основе диоксида кремния и оксида бора, где это явление является правилом, его принято называть ликвацией. Большая вязкость силикатных расплавов зачастую препятствует пространственному разделению двух жидкостей, поэтому в препаратах, закаленных из области расслаивания, а часто и в ее окрестности, наблюдаются различные микро- и наногетерогенные структуры, в которых одна из фаз распределена в другой.

Известно, что любая система стремится перейти в состояние, в котором она обладала бы минимумом свободной энергии. Если в какой-то двухкомпонентной системе А–В (рис. 3.6) зависимость свободной энергии жидкости от состава изображается кривой с максимумом, то для жидкости состава C_x возможно уменьшение свободной энергии путем разделения на две жидкости C_x' и C_x'' .

При снижении температуры наблюдается расширение изображенного на рис. 3.7. максимума. В результате, чем ниже температура, тем больше различаются концентрации соответствующих фаз.

На диаграмме «температура – концентрация» (рис. 3.7) область несмешивающихся жидкостей ограничивается бинодальной кривой, верхняя точка которой характеризует критическую температуру $T_{\text{кр}}$, выше которой фазовые разделения в данной системе невозможны.

Для каждого произвольно взятого в этой области состава C_x может быть установлена верхняя температура ликвации $T_{\text{ликв}}$, выше которой существует одна жидкая фаза, ниже – две. Конечным результатом любого ликвационного процесса должно быть разделение жидкости на два слоя; более тяжелая жидкость оказывается внизу, более легкая – вверху.

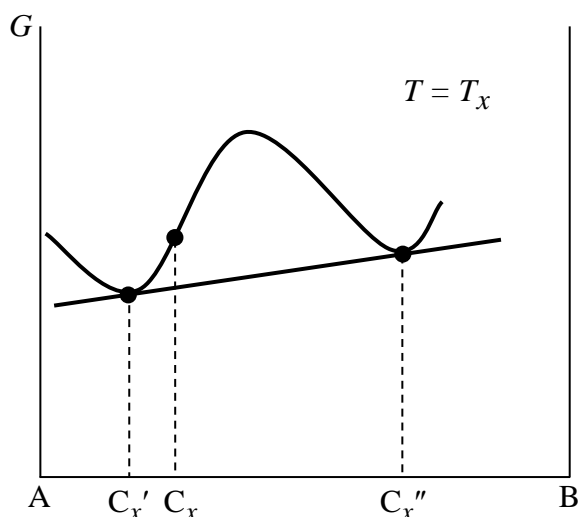


Рис. 3.6. Общий характер концентрационной зависимости свободной энергии в области фазового расслаивания жидкости

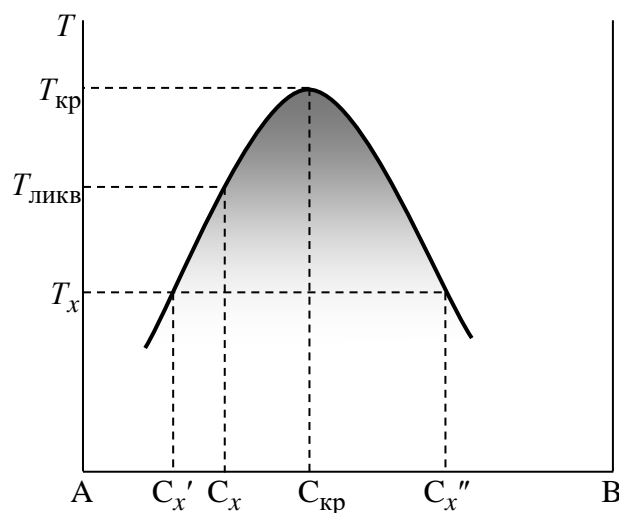


Рис. 3.7. Бинодальная кривая двухкомпонентной системы с расслаиванием в жидкой фазе

В двухкомпонентных системах при малом содержании оксида металла структурная сетка стеклообразного SiO_2 мешает ионам кислорода приблизиться к иону металла и окружить его наиболее энергетически выгодным способом. По мере увеличения содержания оксидов металлов увеличивается гибкость каркасной сетки SiO_2 из-за образования все большего числа разрывов сетки за счет конкуренции катионов металла к образованию связей металл-кислород. В результате становится выгодным разделение расплава на две фазы, из которых одна обогащена оксидами металлов и в ней возможна оптимальная координация ионов металла ионами кислорода, в то время как вторая фаза остается в виде структурной сетки стеклообразного SiO_2 .

Явление ликвации сказывается на свойствах ликвирующих стекол, при этом очень важно знать характер распределения фаз в ликвированном стекле. Исследуемая структура может состоять из капель одной фазы, распределенных в матрице другой фазы (капельная структура), или обе фазы могут быть непрерывными (двухкаркасная структура). Переход одной структуры в другую сопровождается изменением таких свойств, как электропроводность, вязкость, химическая устойчивость.

Диаграмма состояния двухкомпонентной системы с ликвацией приведена на рис. 3.8. В пределах концентрационно-температурного участка $FT_{\text{кр}}G$ существуют две жидкие фазы, не смешивающиеся между собой, состав которых изменяется с температурой, как это указывают соответствующие коноды –

изотермы $F - G$, $l_1 - l_1'$, $l_2 - l_2'$ и т. д., вплоть до температуры $T_{кр}$, при которой концентрация компонентов в жидких фазах выравнивается и получается уже одна однородная жидкая фаза.

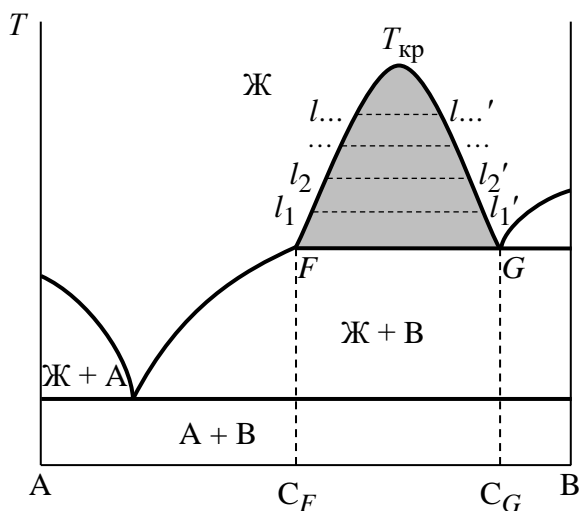


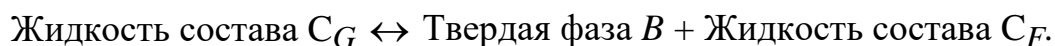
Рис. 3.8. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы с ликвацией

Линия $F - G$ отвечает условиям, при которых в равновесии существуют две жидкости и одна твердая фаза, т. е., инвариантному состоянию системы. Эта линия, а также отвечающая ей температура, носит название монотектической.

При охлаждении гомогенного расплава, когда его температура достигает значений, отвечающих бинодальной кривой $FT_{кр}G$, он разделяется на две несмешивающиеся

жидкие фазы, состав которых изменяется вдоль кривых $T_{кр}G$ и $T_{кр}F$. Когда достигнута температура, отвечающая изотерме FG , из жидкости, отвечающей составу C_G , начинают выделяться кристаллы компонента В, обладающего более высокой температурой плавления.

При температуре горизонтали FG жидкость состава, отвечающего точке G , разлагается по следующей реакции (носящей название монотектической):



Ликвацию можно изучать в склонных к этому явлению системах, таких как $\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{SnO}-\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{BaO}-\text{SiO}_2$, $\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3$ и т. д.

Один из способов характеристики явления ликвации в стеклах – измерение плотности сосуществующих слоев. Плотностью тела называется скалярная физическая величина, определяемая как отношение его массы к занимаемому этим телом объему, а плотностью вещества – плотность однородного или равномерно неоднородного тела, состоящего из этого вещества. Плотность стекол изменяется в пределах от 2.2 до 7.0 г/см³ в зависимости от атомного веса элементов, входящих в их состав.

При определении плотности вещества образцов сложной формы вычислить объем образца через линейные размеры весьма затруднительно. В этом случае определение плотности твердых тел осуществляется пикнометрическим методом, основанным на погружении тела в жидкость с известной

плотностью – воду или органический растворитель (этанол, гексан, тетрагидрокарбид углерода и др.) и расчете объема вытесненной исследуемым телом жидкости. В качестве инструмента при измерениях используется специальный стеклянный сосуд, называемый пикнометром. Наиболее распространенный тип пикнометра имеет вид конусной или округлой колбочки с узким горлышком, на котором нанесена метка, отвечающая определенному объему. Пикнометр заполняется жидкостью с помощью пипетки до указанной метки, что гарантирует постоянство объема системы.

Рабочая (пикнометрическая) жидкость не должна взаимодействовать с изучаемым веществом. Для получения точных результатов пикнометрическая жидкость должна иметь большую плотность и хорошо смачивать поверхность исследуемого вещества.

Цель работы. Изучение явления ликвации в системе $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3$ (система для работы определяется преподавателем).

Для достижения цели необходимо решить следующие задачи:

- освоить теоретическую часть, методику проведения исследования;
- осуществить технологию ликвации расплавлением исходных компонентов в соотношении, гарантирующем попадание в область расслаивания, при нагревании до 1000–1100 °С (температура определяется в зависимости от выбранного состава) и последующей закалке для получения материала с ликвационной структурой;
- отделить два слоя, образовавшихся в ходе ликвации, друг от друга;
- пикнометрическим методом определить плотность прозрачного и матового стекла;
- обобщить, проанализировать результаты и сделать выводы.

Оборудование и реактивы. Набор реактивов для получения материала с ликвационной структурой (например, для системы $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3$ – оксид цинка (ZnO), борная кислота (H_3BO_3) или оксид бора (B_2O_3)); фарфоровая и/или агатовая ступки, фарфоровые тигли, муфельная печь (до 1300 °С); стеклянные пикнометры от 10 до 100 см³; весы, обеспечивающие точность взвешивания 0.0001 г для пикнометров объемом менее 50 см³, а для других пикнометров – не менее 0.001 г; пикнометрические жидкости (уайт-спирит, керосин и т. д.); термометр, обеспечивающий точность измерений 0.2 °С, с ценой деления 0.1 °С; термостат или водяная баня, способные поддерживать температуру в пределах ± 0.5 °С; кристаллизатор для закалки тигля с образцом.

Порядок выполнения работы. Выполнению работы предшествует поиск в базах данных и периодической литературе диаграммы состояния указанной системы, определение области ликвации по диаграмме состояния и выбор составов.

Выбор состава осуществляется, исходя из диаграммы состояния таким образом, чтобы при выбранном режиме термообработки попасть в область расслаивания. Примером такой системы является система $\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3$ (рис. 3.9). При этом необходимо обеспечить такое соотношение жидких фаз, чтобы было удобно идентифицировать обе жидкости (рекомендуется не выходить из диапазона массовых отношений $\text{ZnO} : \text{B}_2\text{O}_3$ от 1 : 4 до 4 : 1). Следует учитывать, что если борный ангидрид вводится как борная кислота, то ее количество определяется из соотношения: $2\text{H}_3\text{BO}_3 \leftrightarrow \text{B}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$. Кроме того, при варке стекла может улетучиваться [массовых долей, %] до 15 % B_2O_3 и до 4 % ZnO (при изотермической выдержке при 1000 °С в течение 30 мин.). Непропорциональную потерю компонентов необходимо учитывать при расчете шихты. Масса шихты выбирается таким образом, чтобы обеспечить заполнение тигля не менее чем на одну треть и не более, чем наполовину.

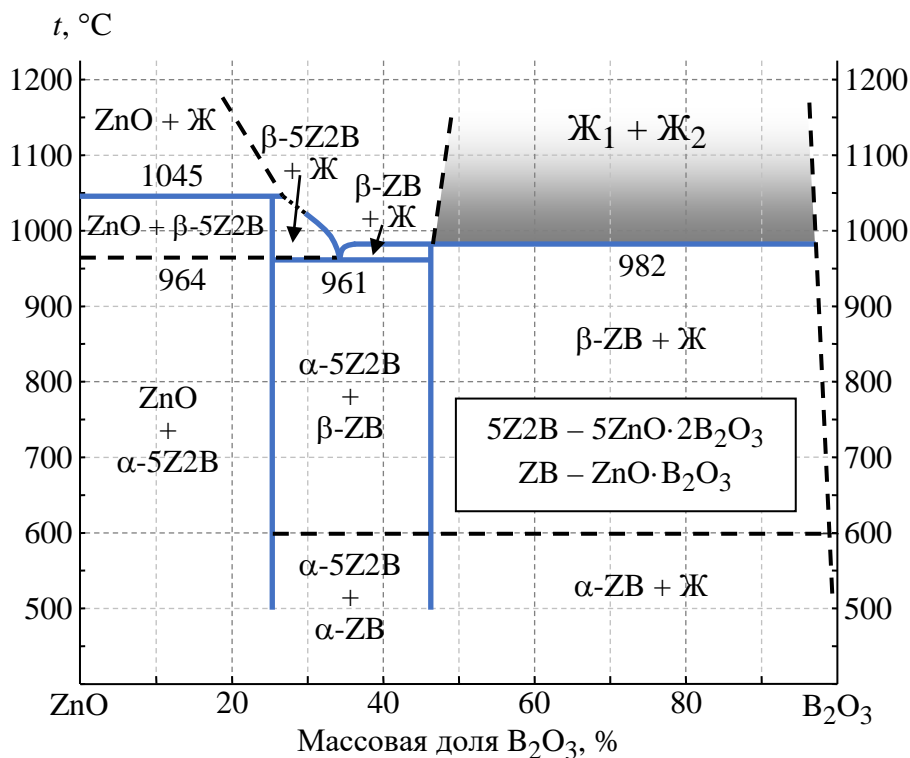


Рис. 3.9. Диаграмма состояния системы $\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3$

После взятия навесок реактивов исходные компоненты в выбранной пропорции необходимо поместить в агатовую ступку и гомогенизировать в среде этилового спирта из расчета времени 1 час на 1 г навески. После приго-

товления шихты ее необходимо поместить в фарфоровый тигель (проконтролировав потерю массы). Далее необходимо произвести термообработку шихты в муфельной печи, медленно поднимая температуру до выбранной изотермы. После 30-минутной изотермической выдержки тигель с расплавом стекла необходимо вынуть из муфельной печи и закалить погружением нижней его части в кристаллизатор с водой. Охлажденный тигель необходимо разбить и проанализировать макроструктуру полученного образца. При наблюдении макрорасплаивания на два слоя необходимо отобрать по три фрагмента каждого слоя и измерить их плотность пикнометрическим методом.

Отобранные фрагменты стекла необходимо измельчить в агатовой ступке, взять навеску порошка (2–3 г, в зависимости от объема используемого пикнометра). Затем необходимо взвесить пикнометр, всыпать в него подготовленный порошок и произвести взвешивание снова. Вес пикнометра обозначить $P_{\text{п}}$, вес пикнометра со стеклом – $P_{\text{с}}$. После этого пикнометр со стеклом необходимо наполнить уайт-спиритом и поставить на водяную баню или поместить в термостат, где пикнометр выдерживают при стандартной или согласованной температуре в течение 30 мин до достижения температурного равновесия, затем охладить, довести до метки уайт-спиритом и взвесить пикнометр со стеклом и уайт-спиритом, обозначив вес как $P_{\text{су}}$. Далее освободить пикнометр от содержимого, промыть его уайт-спиритом, снова наполнить уайт-спиритом и взвесить пикнометр с уайт-спиритом, обозначив вес – $P_{\text{у}}$. Затем в чисто вымытом пикнометре взвесить дистиллированную воду ($P_{\text{в}}$) для того, чтобы в дальнейшем определить относительную плотность уайт-спирита – β .

Результаты исследования (масса пикнометров, плотности уайт-спирита и стекла), полученные с помощью пикнометрического метода анализа, необходимо занести в табл. 3.5.

Таблица 3.5

Образец	Масса пикнометра, г					Плотность, г/см ³	
	пустого ($P_{\text{п}}$)	со стеклом ($P_{\text{с}}$)	со стеклом и уайт-спиритом, ($P_{\text{су}}$)	с уайт- спиритом ($P_{\text{у}}$)	с водой ($P_{\text{в}}$)	уайт- спирита (β)	стекла (α)
Прозрачное стекло							
Матовое стекло							

На основании данных, приведенных в табл. 3.5, необходимо рассчитать плотность воды, разделив ее массу на объем пустого пикнометра (V) по формуле

$$\rho_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{\Pi_{\text{в}} - \Pi_{\text{п}}}{V}.$$

Далее необходимо рассчитать плотность уайт-спирита:

$$\rho_{\text{П}_y} = \frac{\Pi_y - \Pi_{\text{п}}}{V}.$$

После чего необходимо найти относительную плотность уайт-спирита:

$$\beta = \frac{\rho_{\text{П}_y}}{\rho_{\text{H}_2\text{O}}}.$$

Затем, на основании полученных данных, необходимо вычислить искомую плотность стекла по следующей формуле:

$$\alpha = \frac{(\Pi_{\text{с}} - \Pi_{\text{п}})(\beta - \gamma)}{\Pi_y + (\Pi_{\text{с}} - \Pi_{\text{п}}) - \Pi_{\text{су}}} + \gamma,$$

где γ – плотность воздуха (0.129 г/см³).

После полного заполнения табл. 3.5 необходимо найти среднее значение и среднеквадратичное отклонение значения плотности матового и прозрачного стекла и сделать выводы о расслаивании в системе ZnO–В₂O₃.

Требования к оформлению отчета

Отчет должен содержать диаграмму состояния указанной системы, где выделена область ликвации; обоснование выбора составов и температурного режима термообработки; расчет шихты; описание методики эксперимента; экспериментальные данные (табл. 3. 5); формулы и результаты расчета пикнометрической плотности матового и прозрачного стекла и выводы о расслаивании в рассматриваемой системе.

Контрольные вопросы и задания

1. Что называется ликвацией?
2. В каких системах проявляется ликвация? С чем это связано?
3. Как связана несмешиваемость системы с величиной свободной энергии?
4. Какая система рассматривается?
5. Как изменяются составы жидких фаз с уменьшением температуры?
6. Назовите и покажите области ликвации на диаграмме.

7. На основании чего производится расчет необходимого количества борной кислоты и оксида цинка?
8. Как подготавливается шихта к сплавлению?
9. При каких условиях ведут варку стекла?
10. Что является признаком наличия ликвации?
11. Как производится подготовка стекол к анализу?
12. Что такое плотность?
13. Как определить плотность стекла по его химическому составу?
14. Каким методом производится определение плотности?
15. Какая берется навеска и фракция стекла?
16. В какой жидкости производится определение плотности стекол?
17. Чем определяется выбор жидкости?
18. С какой целью вакуумируют пробу?
19. Как вычисляется плотность по результатам взвешивания?

Список рекомендуемой литературы

Альмяшев В. И., Кириллова С. А., Гусаров В. В. Методы термического анализа материалов: эл. учеб. пособие. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2011. 48 с.

Аносов В. Я., Озерова М. И., Фиалков Ю. А. Основы физико-химического анализа. М.: Наука, 1976. 503 с.

Аппен А. А. Химия стекла. Л.: Химия, 1974. 352 с.

Воронин Г. Ф. Основы термодинамики. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1987. 192 с.

Горшков В. С., Савельев В. Г., Федоров Н. Ф. Физическая химия силикатов и других тугоплавких соединений. М.: Высш. шк., 1988. 400 с.

Готтштайн Г. Физико-химические основы материаловедения / пер. с англ. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009. 400 с.

Колонтаева Т. В. Физическая химия: учебно-методическое пособие по выполнению практических и курсовых работ. Минск: Изд-во БНТУ, 2013. 89 с.

Курнаков Н. С. Введение в физико-химический анализ / под ред. В. Я. Аносова и М. А. Клочко. 4-е изд. доп. М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1940. 562 с.

Комлев А. А., Проскурина О. В. Термодинамика фазовых равновесий и расчет фазовых диаграмм: учеб. пособие / СПбГТИ(ТУ). СПб., 2014. 97 с.

Комплексный термический анализ: учеб. пособие / В. И. Альмяшев и др.; под ред. В. В. Гусарова. СПб.: Лема, 2017. 194 с.

Мнускина В. В., Подольский Н. А. Физическая химия тугоплавких неметаллических и силикатных материалов: метод. указания к лаб. работам. Донецк: Изд-во ДонНТУ, 2005. 64 с.

Порай-Кошиц Е. А. Ликвационные явления в стеклах: труды первого всесоюзного симпозиума. Л.: Наука, 1969. 164 с.

Третьяков Ю. Д., Путляев В. И. Введение в химию твердофазных материалов: учеб. пособие. М.: Изд-во Моск. ун-та, 2006. 400 с.

Фахльман Б. Химия новых материалов и нанотехнологий / пер. с англ. М.: Интеллект, 2011. 464 с.

Оглавление

Введение.....	3
1. ОСНОВНЫЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ И ПОЛОЖЕНИЯ.....	4
1.1. Термодинамические основы	4
1.2. Физико-химический анализ	14
1.3. Термический анализ.....	17
2. ПРАКТИЧЕСКИЕ ЗАДАНИЯ	24
2.1. Построение диаграммы состояния двухкомпонентной системы.....	24
2.2. Чтение диаграммы состояния двухкомпонентной системы.....	27
2.3. Расчетные методы построения кривых ликвидуса	42
2.4. Расчет диаграмм состояния по уравнениям состояния сосуществующих фаз с помощью программного комплекса PhDi.....	47
3. ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ	55
3.1. Термический анализ. Построение диаграммы плавкости двухкомпонентной системы.....	55
3.2. Исследование области жидкофазного расслаивания в системе $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3$	68
Список рекомендуемой литературы.....	76

Альмяшев Вячеслав Исаакович
Кириллова Светлана Анатольевна

**Диаграммы состояния – научная основа
физико-химического конструирования новых материалов**

Учебное пособие

Редактор М. Б. Шишкова

Подписано в печать 18.10.2018. Формат 60×84 1/16.
Бумага офсетная. Печать цифровая. Печ. л. 5,0.
Гарнитура «Times New Roman». Тираж 44 экз. Заказ 150.

Издательство СПбГЭТУ «ЛЭТИ»
197376, С.-Петербург, ул. Проф. Попова, 5