

**Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
Химический факультет**



***М.А. Быков, Л.А. Тифлова, М.В. Жирякова,
В.М. Белова, Е.В. Скокан***

**Задачи практикума по физической химии
*Изучение кристаллизации и построение фазовой
диаграммы системы нафталин–дифениламин***

МОСКВА 2018

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
Химический факультет

***М.А. Быков, Л.А. Тифлова, М.В. Жирякова,
В.М. Белова, Е.В. Скокан***

Задачи практикума по физической химии
***Изучение кристаллизации и построение фазовой
диаграммы системы нафталин–дифениламин***

Методическая разработка для студентов,
выполняющих лабораторные работы в практикуме по физической химии

Утверждено методической комиссией кафедры физической химии

МОСКВА 2018

I. Теоретическое введение

Равновесия конденсированных фаз в двухкомпонентных системах. Диаграмма плавкости. Термический анализ

Фазовая диаграмма (диаграмма состояния) – это графическое изображение всех возможных состояний термодинамической системы в пространстве основных параметров состояния: температуры T , давления p , состава x и др. Диаграмма состояния даёт ответ на вопрос, из каких фаз состоит система при данных условиях.

Состояние двухкомпонентной системы определяется тремя независимыми параметрами: T , p и x , который обычно выражается в виде мольных или массовых долей компонентов. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы трёхмерна, поскольку сумма мольных долей равна 1, и состав системы можно отложить по одной оси. Обычно принимают постоянными T или p и рассматривают сечение диаграммы состояния на плоскости p – x (изотермическое сечение) или T – x (изобарное сечение). Поскольку в конденсированных системах давление не играет существенной роли, то в качестве параметров состояния чаще всего выбирают T и концентрацию одного из компонентов.

Теоретической основой построения и интерпретации диаграмм состояния являются условия фазового равновесия и правило фаз Гиббса.

Условие фазового равновесия включает в себя условия равенства температуры всех частей системы (термическое равновесие), равенства давления во всем объёме системы (механическое равновесие) и равенство химических потенциалов каждого компонента во всех фазах системы. Например, для двухкомпонентной системы, состоящей из двух фаз α и β : $T^\alpha = T^\beta$, $p^\alpha = p^\beta$, $\mu_1^\alpha = \mu_1^\beta$, $\mu_2^\alpha = \mu_2^\beta$.

Число фаз Φ , которые находятся в равновесии, связано с числом независимых компонентов k , числом независимых параметров n состояния системы и числом степеней свободы f **правилом фаз Гиббса**:

$$f = k + n - \Phi .$$

При этом под фазой подразумевается совокупность гомогенных частей системы, которые характеризуются одинаковыми или непрерывно изменяющимися (если система находится в поле действия внешних сил) значениями мольных

(удельных) величин экстенсивных параметров. Она отделена от других фаз системы поверхностью раздела, на которой свойства системы (мольный объём, плотность, параметры кристаллической решетки и др.) меняются скачком.

Числом независимых компонентов k называется наименьшее число веществ, достаточное для образования всех фаз системы. Оно равно числу исходных веществ, если между ними нет химических реакций. Если реакция происходит, то число компонентов равно разности между числом исходных веществ и числом независимых реакций между ними.

Под числом степеней свободы f понимается число независимых интенсивных параметров состояния, которые можно изменять произвольно, не изменяя природы и числа фаз, находящихся в равновесии.

Внешние параметры определяют состояние системы и имеют одно и то же значение для всех её фаз при фазовом равновесии. Обычно учитывается влияние на систему только двух параметров – T и p , тогда $n = 2$, и правило фаз записывается как

$$f = k + 2 - \Phi.$$

При описании равновесия в системе при постоянстве одного из внешних параметров, например, при $p = \text{const}$, правило фаз записывается в виде:

$$f = k + 1 - \Phi.$$

Диаграммы состояния, которые служат для установления условий равновесия между твёрдыми и жидкими фазами, называют диаграммами плавкости. Диаграмму плавкости строят на основе экспериментальных данных, получаемых, в основном, методом термического анализа. Для этого исследуемые вещества помещают в печь и равномерно увеличивают температуру нагревания. Если в процессе нагревания с веществом будут происходить какие-либо физические или химические процессы, то на графике зависимости температуры системы от времени будут наблюдаться отклонения от заданной линейной зависимости температуры печи от времени. Эти отклонения могут иметь вид площадок или изломов на кривой температура–время. Более удобно на практике использовать кривые охлаждения, когда образец нагревают в печи выше температуры его плавления, а затем регистрируют температуру его охлаждения как функцию времени.

Рассмотрим, как с помощью метода термического анализа можно построить диаграмму состояния системы, состоящей из компонентов **A** и **B**, образующих только одну жидкую фазу (расплав или раствор). Допустим, что при охлаждении этой жидкой фазы кристаллизуются только индивидуальные вещества, а не образуются твёрдые растворы и химические соединения. Примером такой диаграммы является диаграмма плавкости системы нафталин–дифениламин.

Скорость охлаждения вещества при термическом анализе, т.е. уменьшение его температуры со временем, пропорциональна разности температуры охлаждающегося вещества и окружающей среды и определяется законом охлаждения Ньютона:

$$\frac{dT}{dt} = b(T_{\text{вещ}} - T_{\text{ср}}),$$

где $T_{\text{вещ}}$ и $T_{\text{ср}}$ – температуры вещества и окружающей среды соответственно, t – время, b – константа пропорциональности.

Метод использования кривых температура–время основан на том факте, что пока в охлаждаемой системе не происходит никаких превращений, температура падает практически с постоянной скоростью. Появление кристаллов в расплаве или переход одной кристаллической модификации в другую сопровождается выделением теплоты, вследствие чего падение температуры замедляется или временно прекращается.

На рис. 1 приведён пример построения фазовой диаграммы по кривым охлаждения. Остановимся на некоторых особенностях этих кривых.

Кривые A и B. При постоянной температуре окружающей среды температура чистого расплавленного вещества **A** (или **B**) будет уменьшаться практически линейно со временем до достижения температуры плавления. При кристаллизации будет выделяться энергия, которая компенсирует уход тепла во внешнюю среду при охлаждении. Поэтому до окончания кристаллизации вещества температура системы останется постоянной, и на кривой охлаждения будет наблюдаться горизонтальный участок. Длина этого участка зависит от количества вещества и от скорости отвода теплоты. Когда кристаллизация закончится, будет происходить охлаждение твёрдого вещества, на кривой появится ещё один почти вертикальный участок.

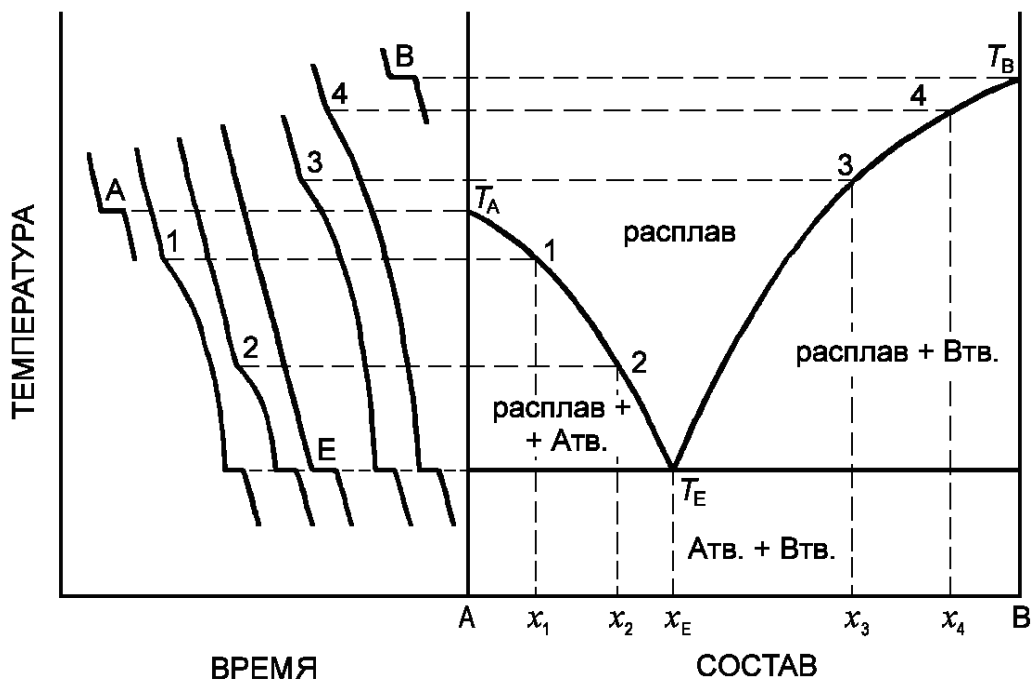


Рис. 1. Построение диаграммы состояния двухкомпонентной системы по кривым охлаждения. **A** и **B** – чистые вещества, **E** – эвтектика, 1–4 – смеси различного состава

Кривые 1 и 2. Если охлаждать расплав **A** с небольшим количеством **B**, то температура кристаллизации **A** в этой смеси будет ниже по сравнению с чистым **A** (криоскопический эффект). На кривой охлаждения появится излом, соответствующий началу кристаллизации **A** из расплава. Далее температура системы будет понижаться, однако кривая после излома будет иметь меньший наклон, т.к. скорость охлаждения системы будет уменьшаться из-за выделения некоторого количества тепла при кристаллизации **A**. Когда из расплава выпадут кристаллы **B**, на кривой будет наблюдаться горизонтальный участок, который соответствует температуре окончания кристаллизации. Нижняя часть кривой соответствует охлаждению гетерогенной смеси **A** и **B**.

Кривые 3 и 4. Ход кривых охлаждения аналогичен кривым 1 и 2 с учётом того, что при охлаждении расплава **B**, содержащего небольшое количество **A**, излом на кривой соответствует началу кристаллизации **B**, а горизонтальный участок – окончанию его кристаллизации и выпадению кристаллов **A**.

Кривая E. При кристаллизации расплава данного состава из расплава одновременно выпадают кристаллы **A** и **B**, этому отвечает горизонтальный участок на кривой охлаждения. Такой состав является эвтектическим. Эвтектикой называется микрогетерогенная смесь кристаллов твёрдых фаз, одновременно выделяю-

щаяся при эвтектической температуре из жидкой фазы, с которой она совпадает по составу. Эвтектический состав имеет самую низкую температуру плавления и отличается особой структурой и механическими свойствами

На диаграмме состояния линия, изображающая зависимость от состава температуры начала равновесной кристаллизации твёрдого компонента из жидкой фазы, называется линией ликвидуса. Она состоит из двух ветвей и ограничивает фазовое поле жидкости (расплава **A** и **B**) от полей сосуществования жидкой фазы с твёрдыми **A** и **B**. Число степеней свободы в области расплава $f = 2 + 1 - 1 = 2$ (т.е. независимо можно изменять температуру и состав), а на линиях ликвидуса и в полях сосуществования жидкой фазы с твёрдыми **A** и **B** $f = 2 + 1 - 2 = 1$.

Линия ликвидуса характеризует зависимость растворимости вещества от температуры. Если вещества **A** и **B** нерастворимы в твёрдом состоянии и образуют идеальный жидкий раствор, то зависимость растворимости твёрдого вещества в насыщенном растворе от температуры описывается уравнением Шрёдера:

$$\left(\frac{\partial \ln x_i}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta_{\text{пл}} H^\circ}{RT^2},$$

где x_i – мольная доля i -го компонента в насыщенном растворе, $\Delta_{\text{пл}} H^\circ$ – его мольная энтальпия плавления. Если предположить, что энтальпия плавления не зависит от температуры, и обозначить температуру плавления чистого вещества T_0 , то получим уравнение, описывающее кривую кристаллизации i -го компонента (ветвь кривой ликвидуса):

$$\ln x_i = \frac{\Delta_{\text{пл}} H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) = \frac{\Delta_{\text{пл}} H^\circ (T - T_0)}{RTT_0}.$$

Две кривые кристаллизации компонентов **A** и **B** пересекаются в эвтектической точке **E** при температуре T_E .

Линия, изображающая зависимость от состава температуры окончания равновесной кристаллизации, называется линией солидуса. На линии солидуса (в данном случае при температуре эвтектики) $f = 2 + 1 - 3 = 0$. Ниже неё расположено фазовое поле, отвечающее условиям сосуществования двух твёрдых фаз, не образующих твёрдых растворов, где $f = 2 + 1 - 2 = 1$.

II. Экспериментальная часть



Цель работы – на основании исследования процесса кристаллизации серии смесей различного состава методом термического анализа определить температуры кристаллизации смесей и построить фазовую диаграмму двухкомпонентной системы нафталин–дифениламин.

Порядок проведения опыта

На рабочем столе установлена кассета с шестью пробирками, в которых находятся смеси нафталина и дифениламина разного состава, но одинаковой массы (примерно 1 грамм). Составы пяти смесей указаны на панели прибора, а состав одной (контрольной) смеси неизвестен. В каждую смесь погружён цифровой датчик температуры. Кассету с пробирками опустите в водяную баню, установленную на электрической плитке, верхнюю часть датчиков осторожно закрепите в штативе.

Включите компьютер. Запустите программу «Химия–Практикум». Программа автоматически обнаруживает датчики, на экране появляются рабочие окна всех шести датчиков (рис. 2). В окне появятся шесть шаблонов графиков, в которых в ходе опыта будут выводиться зависимости температуры в градусах Цельсия от времени в секундах.

Для всех шести датчиков в командной строке каждого шаблона графика проверьте значения (если надо, задайте) следующие параметры:

- «Частота опроса датчиков» (экранная кнопка ) в рамке значение **30**;
- Фиксация на экране максимума по оси абсцисс (экранная кнопка  нажата).






Включите нагрев плитки. В главной строке окна измерений нажмите кнопку  («Запустить измерения для выбранных датчиков»). В процессе нагревания на экране одновременно в шести окнах будут отображаться графики зависимости температуры от времени. Под шаблоном каждого графика (в левом нижнем углу окна) выводится текущее значение температуры.



Рис. 2. Рабочее окно программы «Химия–Практикум» с шестью шаблонами графиков зависимости температуры от времени

Дождитесь, когда смеси во всех пробирках полностью расплавятся (82°C) (**не перегревать!**), и остановите опыт, нажав экранную кнопку  (эта кнопка активируется и становится красной при проведении измерений). Выключите плитку.

Запустите процесс измерения зависимости температуры кристаллизации от времени для смесей, нажав кнопку . Извлеките (**осторожно – горячо!**) кассету с пробирками из водяной бани. После полной кристаллизации всех смесей (около 29°C) остановите опыт, нажав кнопку .

Сохраните данные каждого из шести графиков в виде текстового файла (с расширением *.txt), нажав кнопку  («Экспорт всех собранных данных во внешний файл»). Выберите место сохранения файлов на диске и задайте их названия.

Запись и обработка результатов эксперимента. Представление результатов работы

Откройте программу построения графиков и последовательно импортируйте в таблицу программы данные всех файлов. Данные каждого файла импортируются в виде двух колонок: в первой – время в секундах, во второй – температура в °С. Постройте на одном графике серию кривых охлаждения смесей различного состава. Распечатайте график.

На каждой кривой охлаждения по излому определите температуру начала кристаллизации соответствующей смеси (см. рис. 1). Горизонтальный участок кривой соответствует температуре кристаллизации эвтектики. Полученные координаты кривой ликвидуса занесите в таблицу 1.

Таблица 1. Координаты кривой ликвидуса

№ смеси	Состав смеси в мас. % нафталина	Мольная доля нафталина x	Температура кристаллизации (плавления) смеси $T_{кр}$, °С
–	0	0	52.5
0			
1			
2			
3			
4			
5 контр.			
–	100	1	80.2
эвтектика	30		Справочное значение 31.2
			Эксперимент

$$\Delta_{III} \underline{H}^{\circ}(\text{нафт}) = \dots \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}, \quad \Delta_{III} \underline{H}^{\circ}(\text{ДФА}) = \dots \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$$

По данным таблицы 1 постройте фазовую диаграмму (T, x) системы нафталин–дифениламин. С помощью найденной температуры кристаллизации определите по этой диаграмме состав контрольной смеси. Сравните полученную Вами температуру кристаллизации эвтектики со справочными данными, приведёнными в таблице.

С помощью уравнения Шрёдера в рамках модели идеального раствора рассчитайте энтальпии плавления нафталина и дифениламина (ДФА). Для расчёта лучше использовать параметры эвтектики, т.к. наиболее точно температура плавления смеси определяется именно для эвтектического состава.

После выполнения работы письменно ответьте на вопросы и выполните следующие задания.

1. Дайте определение фазы и компонента.
2. Запишите условия равновесия в двухфазной двухкомпонентной системе.
3. Запишите правило фаз Гиббса. Что такое число степеней свободы системы?
4. Что такое линии ликвидуса и солидуса на диаграмме состояния двухкомпонентной системы? Что такое эвтектическая точка?
5. Изобразите схематично кривые охлаждения чистого компонента и смеси в двухкомпонентной системе при условии, что компоненты не образуют твёрдых растворов и имеется одна эвтектика. Объясните, какие процессы соответствуют всем изменениям хода этих кривых.
6. Запишите правило фаз Гиббса для исследованной Вами системы. Укажите число фаз и степеней свободы в каждой области и на каждой кривой на полученной Вами диаграмме состояния.
7. Сравните найденные величины энтальпий плавления нафталина и дифениламина с литературными данными: $\Delta_{\text{пл}} H^{\circ}(\text{нафт}) = 18.6 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, $\Delta_{\text{пл}} H^{\circ}(\text{ДФА}) = 17.3 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$. В чём причины полученных различий?
8. Объясните, почему согласно уравнению Шрёдера растворимость твёрдых веществ в жидкости должна увеличиваться с ростом температуры.
9. Возможно ли в опыте наблюдать уменьшение растворимости твёрдого вещества в жидкости при увеличении температуры?

Литература

1. П. Эткинс, Дж. де Паула. Физическая химия. Т. 1. М.: «Мир», 2007, с. 330-334, 355-364.
2. Е.Н. Ерёмин. Основы химической термодинамики. М.: «Высшая школа», 1978, с. 310-316, 319-325.
3. Курс физической химии. Под ред. Герасимова Я.И. Т. 1. М.: «Химия», 1970, с. 329-336, 353-361.
4. Практикум по физической химии. Термодинамика. Под ред. Агеева Е.П., Лунина В.В. М.: «Академия», 2010.