

# ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ ПО ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКЕ

## Лабораторная работа

### Термический анализ двухкомпонентных систем

Цель работы – экспериментальное исследование двухкомпонентной системы с применением метода дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК)

#### Теоретическая часть

Для исследования фазовых равновесий «твердое-жидкость» в двухкомпонентной системе обычно используют  $T$ — $x$  диаграмму (диаграмму плавкости). Вид диаграммы плавкости будет определяться рядом факторов, среди которых наличие аллотропных модификаций, возможность образования химических соединений, способность компонентов взаимно растворяться:

- 1) Системы компонентов обладающих неограниченной растворимостью как в твердой, так и в жидкой фазе характеризуются наиболее простыми по виду диаграммами плавкости (рис. 1).

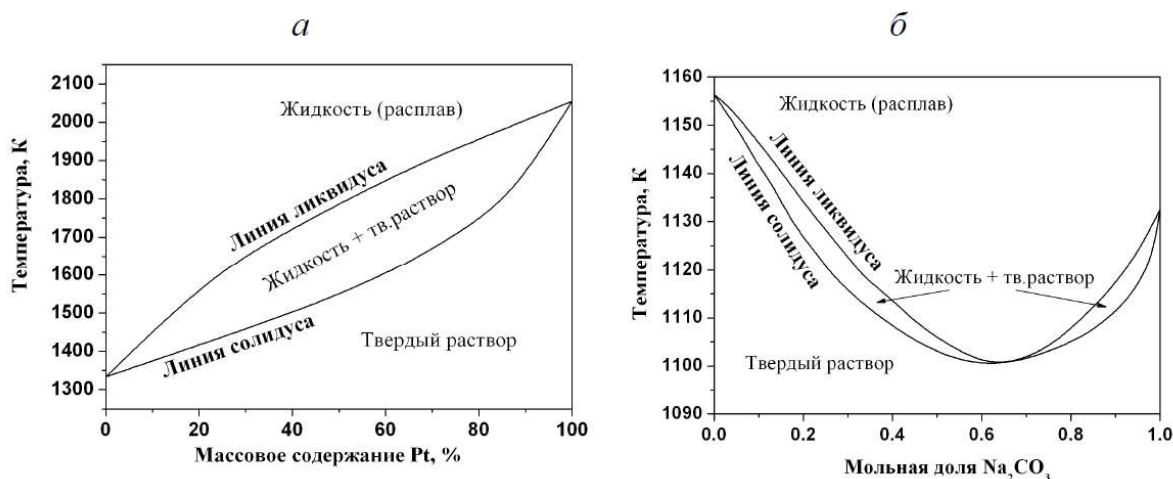


Рис. 1. Диаграммы плавкости двухкомпонентных систем с неограниченной

взаимной растворимостью компонентов в твёрдой и жидкой фазах при постоянном давлении (1 атм): а)  $Au-Pt$ , б)  $Na_2CO_3 - Na_2SO_4$

Диаграммы плавкости таких систем по виду аналогичны  $T$ - $x$  диаграммам «жидкость- пар» или «с азеотропом».

- 2) Другая группа диаграмм плавкости описывает двухкомпонентные системы, в которых компоненты неограниченно растворимы в жидкой фазе, но не смешиваются в твёрдой фазе. Такие диаграммы характерны для большинства двухкомпонентных систем органических соединений, поскольку даже изомеры органических соединений редко образуют смешанные кристаллы. Довольно часто подобные диаграммы встречаются среди систем металлов, например,  $Ag-Pb$ ,  $Bi-Cd$ , солевых систем  $KCl-LiCl$ ,  $AgBr-KBr$ , а также среди водно-солевых систем (диаграммы растворимости), например,  $NaNO_3 - H_2O$ .

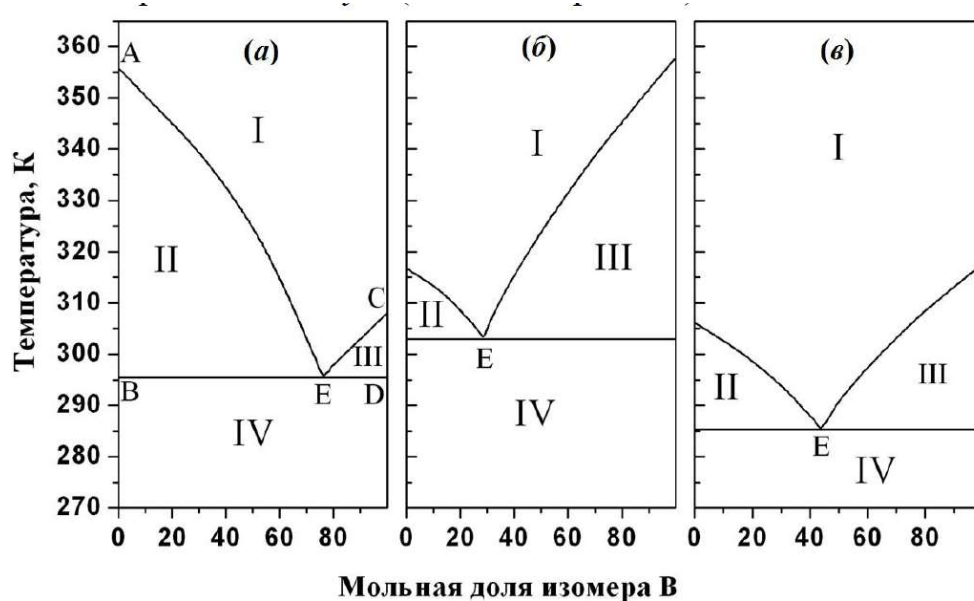


Рис. 2. Диаграммы плавкости «с простой эвтектикой» двухкомпонентных систем с неограниченной взаимной растворимостью компонентов в жидкой фазе и взаимной нерастворимостью в твёрдом состоянии на примере смесей изомеров хлорнитробензола при постоянном давлении (1 атм): а - пара (А) + орто (В); б - мета (А) + пара (В); в - орто (А) + мета (В)

На рис. 2 приведены три диаграммы плавкости двухкомпонентных

смесей: мета-, орто- и пара-изомеров хлорнитробензола. Их отличительной особенностью является наличие характерного излома на кривой ликвидуса (точка E на рис. 2).

При охлаждении расплава такой системы кристаллизуются чистые компоненты. Однако в отличие от однокомпонентных систем температура начала кристаллизации зависит от состава расплава.

На рис. 2, а точки A и C изображают температуры плавления чистых пара- и орто-изомеров хлорнитробензола соответственно. Кривые AE и CE характеризуют равновесные температуры и составы жидкого расплава, при которых из расплавов начинается кристаллизация пара- и орто-изомера. Линии AE и CE называются линиями ликвидуса. Минимальную температуру, при которой заканчивается кристаллизация расплава любого состава или начинается плавление механической смеси двух твёрдых взаимно нерастворимых компонентов, называют эвтектической температурой.

Линию BD, отвечающую эвтектической температуре, называют линией солидуса. Точку E называют эвтектической точкой, а расплав соответствующего состава - эвтектическим расплавом. Смесь мелких кристаллов отдельных компонентов, выпадающую из этого расплава при эвтектической температуре, называют эвтектической смесью, или эвтектикой. Кристаллизация эвтектики происходит при постоянной температуре.

*Уравнение Шредера.* Допустим, что в двухкомпонентной двухфазной системе вещества 1 и 2 не образуют между собой твёрдого раствора, то полностью смешиваются в жидкой фазе (расплаве). Рассмотрим равновесие между одним из этих веществ, находящимся в твёрдой фазе и в расплаве, где его активность равна  $a_i$ .

Из условия равновесия  $\mu_i(ж) = \mu_i(тв)$  следует

$$\mu_i^0(\text{ж}) + RT \ln a_i^{\text{жс}} = \mu_i^0(\text{тв}). \quad (1)$$

$$\ln a_i^{\text{жс}} = -\frac{\mu_i^0(\text{ж}) - \mu_i^0(\text{тв})}{RT}. \quad (2)$$

Продифференцируем обе части уравнения по температуре при постоянном давлении:

$$\left( \frac{\partial \ln a_i^{\text{жс}}}{\partial T} \right)_P = - \left( \frac{\partial}{\partial T} \frac{\mu_i^0(\text{ж}) - \mu_i^0(\text{тв})}{RT} \right)_P = - \left( \frac{\partial}{\partial T} \frac{\Delta_{\text{пл}} G_i^0}{RT} \right)_P = \frac{\Delta_{\text{пл}} H_i^0}{RT^2}, \quad (3)$$

где  $\Delta_{\text{пл}} H_i^0$  - стандартная энтальпия плавления i-го компонента.

Выражение

$$\left( \frac{\partial \ln a_i^{\text{жс}}}{\partial T} \right)_P = \frac{\Delta_{\text{пл}} H_i^0}{RT^2}, \quad (4)$$

которое для идеальных растворов выглядит как

$$\left( \frac{\partial \ln x_i^{\text{жс}}}{\partial T} \right)_P = \frac{\Delta_{\text{пл}} H_i^0}{RT^2}, \quad (5)$$

называют уравнением Шредера.

Интересно сравнить уравнение Шредера с уравнением изобары химической реакции и уравнением Клаузиуса - Клапейрона, которое описывает равновесие между паром и жидкостью.

Если принять, что  $\Delta_{\text{пл}} H_i^0$  не зависит от температуры, то после интегрирования уравнения (1.5)

$$\int_{x_i^{\text{жс}}=1}^{x_i^{\text{жс}}} d \ln x_i^{\text{жс}} = \int_{T_i^0}^T \frac{\Delta_{\text{пл}} H_i^0}{RT^2} dT, \quad (6)$$

получим уравнение Шредера в интегральной форме:

$$\ln x_i^{\text{жс}} = -\frac{\Delta_{\text{пл}} H_i^{\circ}}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_i^{\circ}} \right), \quad (7)$$

где  $T_i^{\circ}$  - температура плавления чистого  $i$ -го компонента.

Положение точки эвтектики (температуру  $T$  и состав  $x_{\text{эвт}}$ ) нетрудно вычислить из уравнения Шредера, решая систему уравнений:

$$\begin{cases} \ln(1 - x_{\text{эвт}}) = \frac{\Delta_{\text{пл}} H_1}{R} \left( \frac{1}{T_{\text{пл1}}} - \frac{1}{T} \right), \\ \ln x_{\text{эвт}} = \frac{\Delta_{\text{пл}} H_2}{R} \left( \frac{1}{T_{\text{пл2}}} - \frac{1}{T} \right). \end{cases} \quad (8)$$

Линии ликвидуса и солидуса делят диаграмму плавкости на ряд областей: I - жидкий расплав; II - жидкий расплав и кристаллы компонента А; Ш - жидкий расплав и кристаллы компонента В; IV - механическая смесь двух чистых кристаллических компонентов А и В.

Часто встречаются системы, компоненты которых частично растворимы в твёрдом состоянии и из расплавов кристаллизуются не чистые компоненты, а твёрдые растворы. При этом уравнение Шредера имеет вид

$$\ln \frac{x_i^{\text{жс}}}{x_i^{\text{тв}}} = -\frac{\Delta_{\text{пл}} H_i^{\circ}}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_i^{\circ}} \right). \quad (9)$$

Пример одной из таких диаграмм плавкости приведён на рис. 3 в упрощенной форме. Области II, III и V, где система является двухфазной, затемнены.

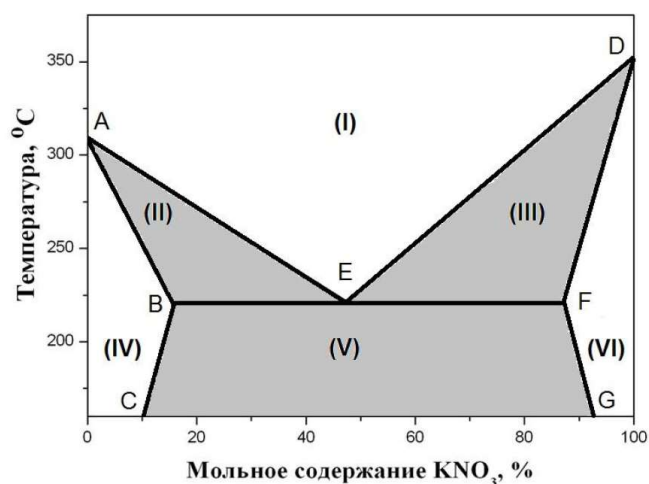


Рис. 3. Диаграмма плавкости двухкомпонентной смеси NaNO<sub>3</sub> - KNO<sub>3</sub>

В ходе равновесной кристаллизации изменяется как состав расплава, определяемый по кривым AE или DE, так и состав твёрдого раствора, определяемый по кривым AB или DF. При температурах ниже линии BF равновесный состав сосуществующих твёрдых растворов определяется кривыми BC и FG.

Для построения диаграмм плавкости применяется метод термического анализа, основанный на измерении температуры охлаждаемой или нагреваемой смеси. Кривые зависимости «температура образца - время» называются кривыми охлаждения (нагрева). Если смесь заданного состава расплавить, а затем медленно охлаждать, то при отсутствии фазовых переходов в системе её температура будет понижаться плавно. При изменении фазового состояния системы, например, при выделении твёрдой фазы из жидкости, на кривых охлаждения появляются изломы или горизонтальные участки.

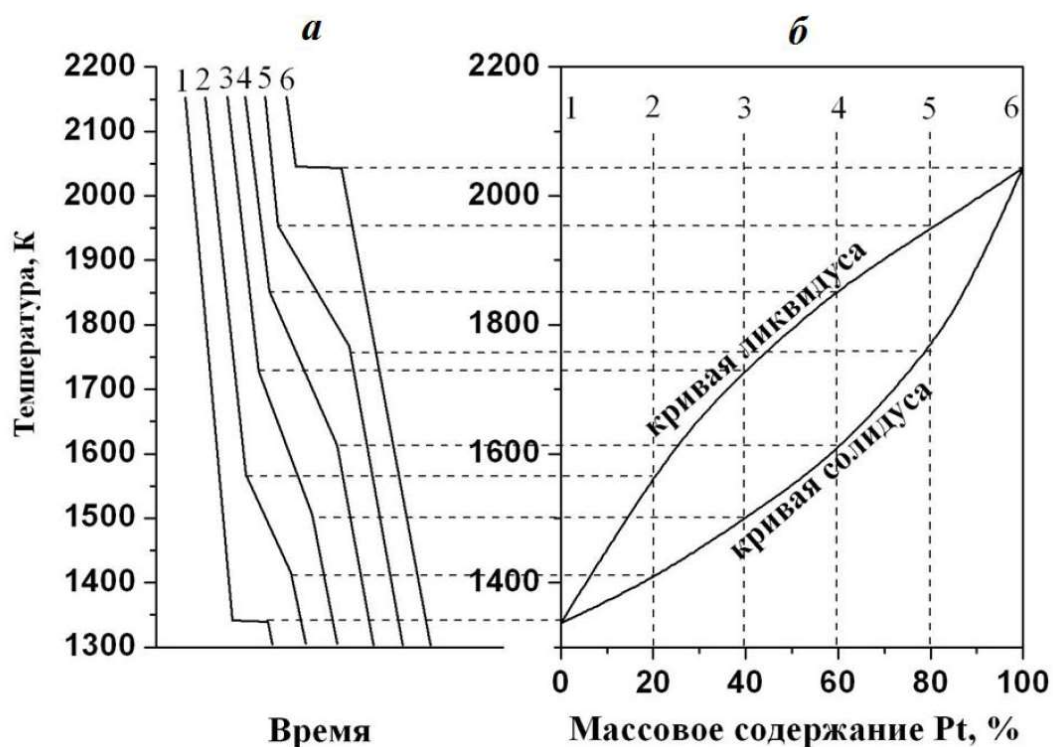


Рис. 4. Кривые охлаждения плавкости (б) системы «Au-Pt»

Рассмотрим построение диаграммы плавкости системы Au-Pt (рис. 4, б) по кривым охлаждения рис. 4, а). При охлаждении расплавов чистого золота (кривая 1 на рис. 4, а) и чистой платины (кривая 6 на рис. 4, а) до температуры их кристаллизации (1338 и 2045 К соответственно) наблюдается плавное понижение температуры расплава. При 1338 и 2045 К начинается выпадение кристаллов Au или Pt. Выделяющаяся теплота компенсирует потерю теплоты в окружающую среду, в результате чего температура образца остаётся неизменной, хотя температура печи понижается. После завершения кристаллизации температура образца вновь начинает снижаться. Это приводит к появлению плато на кривых 1 и 6.

Кривая 2 соответствует осаждению системы, содержащей 20 % платины. При 1567 К наблюдается снижение скорости охлаждения. Это объясняется тем, что начинается кристаллизация твёрдого раствора, сопровождающаяся выделением теплоты. При 1405 К скорость охлаждения снова увеличивается, потому что при данной температуре кристаллизация заканчивается и далее

происходит охлаждение твёрдого раствора. На диаграмме  $T-x$  на вертикальной пунктирной линии, соответствующей составу 2, откладывают температуру начала и конца кристаллизации (рис. 4, б). Аналогично находят точки начала и конца кристаллизации расплавов с другими составами смеси (кривые 3-5). Совокупность точек начала кристаллизации образует кривую ликвидуса, а совокупность точек конца кристаллизации - кривую солидуса.

Изломы, наблюдаемые на кривых охлаждения, обычно невелики. Лучшая точность определения точек начала фазовых превращений достигается, если по оси  $Y$  откладывать не температуру исследуемого образца, а изменение теплового потока

$$\Delta Q = \frac{\Delta T}{R} \quad (5)$$

где  $\Delta T$  – разность температур между исследуемым образцом и образцом сравнения (эталон),

$R$  – тепловое сопротивление константанового диска в ячейке.

Метод основанный на измерении теплового потока называется сканирующей калориметрией (ДСК) а зависимость теплового потока от температуры (времени), записанная датчиками калориметра, представляет собой ДСК-кривую

На рис. 5. для примера приведены кривые ДСК, плавления и кристаллизации индия.



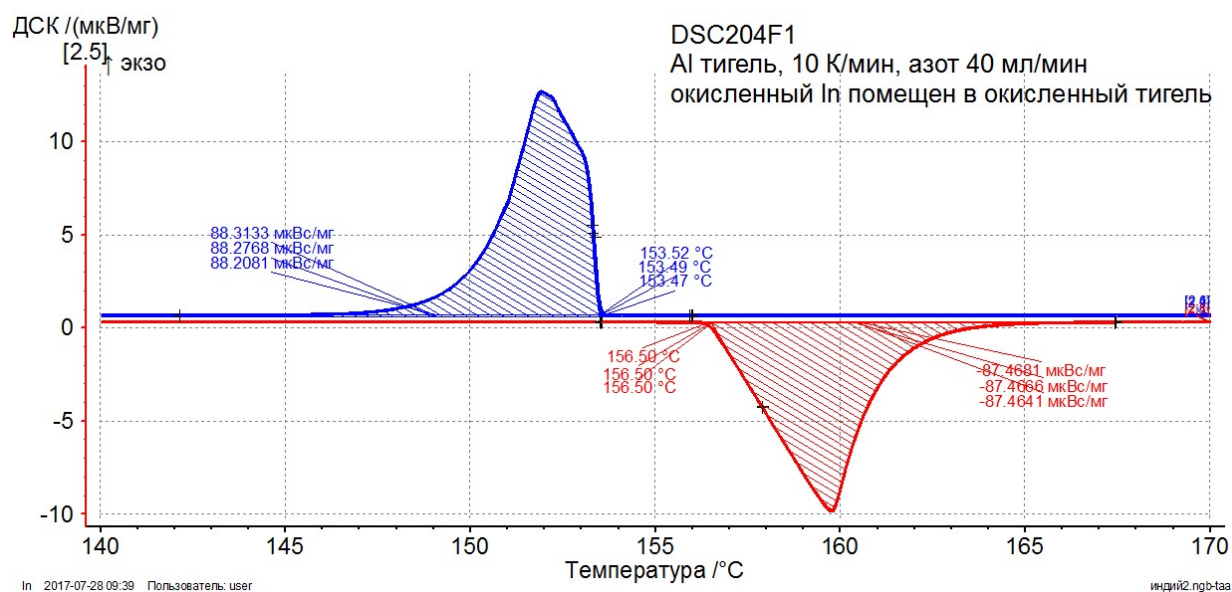


Рис. 5 ДСК кривые плавления и охлаждения индия

### Оборудование и материалы:

1. Кристаллические соли  $\text{NaNO}_3$  и  $\text{KNO}_3$  и навески их смесей
2. Алюминевые тигли с крышками
3. Шпатели
4. Аналитические весы
5. ДСК термоанализатор NETZSCH DSC 3500 Sirius.

### ДСК термоанализатор NETZSCH DSC 3500 Sirius

Дифференциальная сканирующая калориметрия теплового потока (ДСК) – метод, в котором измеряется разность тепловых потоков к исследуемому образцу и к инертному эталону (рис. 6) , в то время как они подвергаются одинаковой температурной программе в одной печи.

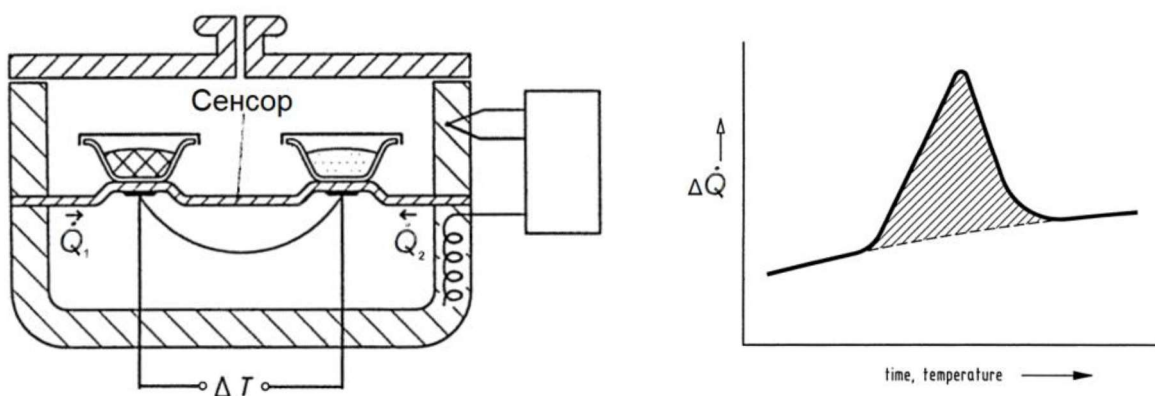


Рис. 6. а) – схема измерительной ячейки в ДСК, б) изменение теплового потока в ходе исследуемого процесса

С использованием метода ДСК возможно получение информации о температурах начала и окончания различных процессов (фазовые переходы, химические реакции), их тепловых эффектов, а также измерения теплоемкости веществ при постоянном давлении. Для вычисления теплового эффекта интегрируют площадь под кривой теплового эффекта (рис.6 б).



Рис. 7. ДСК термоанализатор NETZSCH DSC 3500 Sirius

### Ход работы

1. Для выполнения работы используют заранее подготовленную смесь нитратов калия и натрия с неизвестным соотношением солей.

2. Взвешивают навеску на аналитических весах помещая в предварительно взвешенный алюминиевый тигель, закрывая тигель, запрессовывают и проделывают небольшое отверстие в крышке для выравнивания давления.
3. Помещают тигель с образцом в печь ДСК – термоанализатора на позицию для исследуемого образца.
4. На позицию для эталона помещают пустой алюминиевый тигель с крышкой, который будет играть роль образца сравнения.
5. Проводят эксперимент по нагреву образца от комнатной температуры до 400 С со скоростью 5 К/мин и затем охлаждают образец до комнатной температуры (допустимо ограничиться охлаждением образца до 100 С).
6. Результаты эксперимента в виде файла копируют с компьютера ДСК.

#### Обработка результатов Варианта 1

1. Путем анализа изменения температур и начала тепловых эффектов определяют какой области составов соответствует исследуемая смесь солей. Измеренные температуры начала полиморфных переходов, плавления и кристаллизации сопоставляют с диаграммой из базы данных (рис.8)
2. Зная состав смеси солей вычисляют энтальпии плавления индивидуальных солей.
3. Сравнивают с табличными значениями.

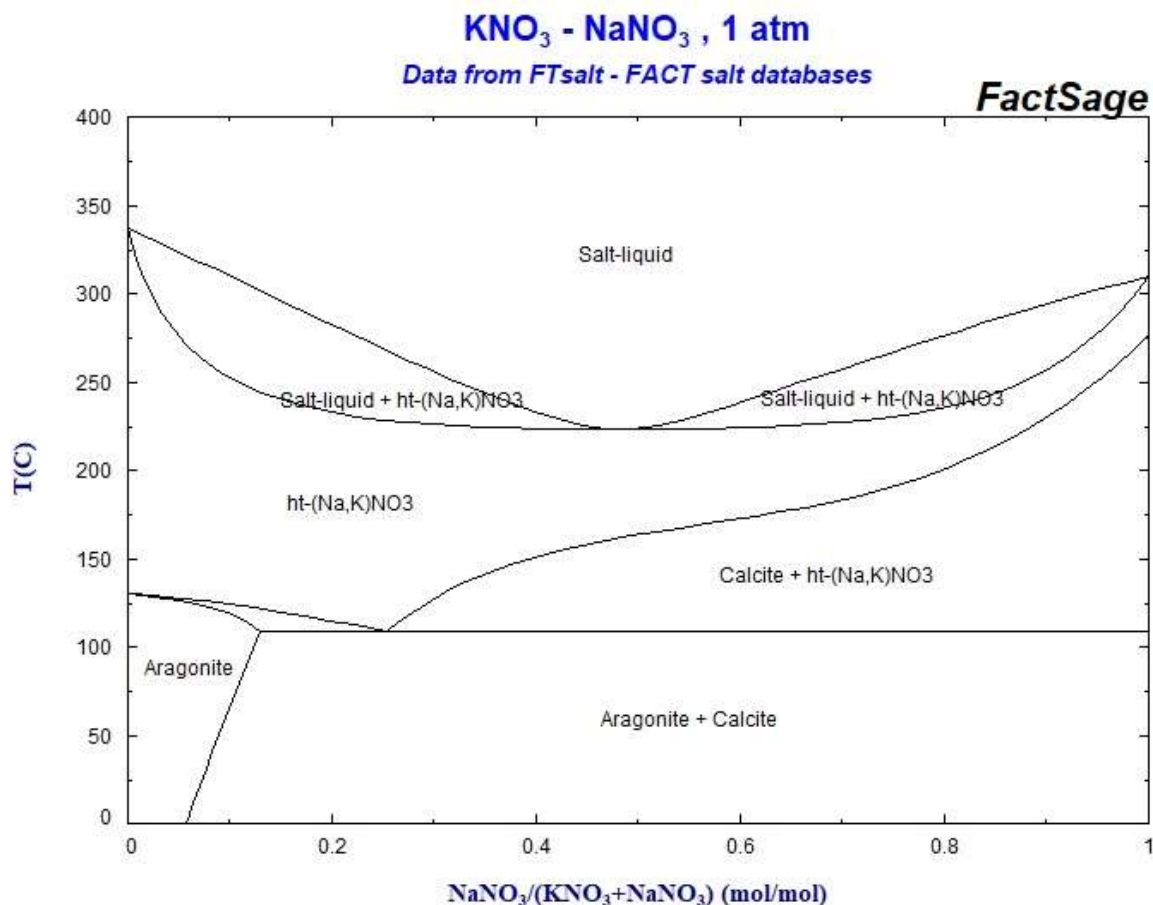


Рис. 8. Экспериментальная диаграмма плавкости для системы NaNO<sub>3</sub> - KNO<sub>3</sub> из базы данных FTsalt – FACT salt database.

Отчёт о работе должен содержать:

- дату выполнения работы;
- полученные первичные данные (результаты опытов в виде графиков);
- Обозначение состава на фазовой диаграмме исследуемой системы;
- оценку значений стандартной энтальпии плавления KNO<sub>3</sub> и NaNO<sub>3</sub>
- сравнение с литературными данными;

## Контрольные вопросы

1. Равновесие «жидкость - твёрдое тело» в двухкомпонентной системе.  
Уравнение Шредера.

2. Основные типы диаграмм плавления. Кривая ликвидуса, кривая солидуса. Эвтектика.

Нарисуйте схематически фазовые диаграммы для случаев:

- а) полная растворимость компонентов в жидкой и твёрдой фазах;
- б) ограниченная растворимость компонентов в твёрдой фазе;
- в) отсутствие растворимости в твёрдой фазе.

3. Какое оборудование используется для изучения равновесия «жидкость - твёрдое тело» в одно- и в двухкомпонентной системе?

## Библиографический список

1. Практикум по физической химии НГУ. Химическая термодинамика и кинетика: учеб.-метод. пособие; 2-е изд., перераб. / В. А. Рогов, А. А. Антонов, С. С. Арзуманов и др.; Новосиб. гос. ун-т. – Новосибирск: ИПЦ НГУ. 2019. – Ч. 1. Химическая термодинамика. – 272 с.
2. Аносов В. Я., Озерова М. И, Фиалков Ю. Я. Основы физикохимического анализа. М.: Наука, 1976.
3. Дребущак В. А. Термический анализ: учеб. пособие. Новосибирск: НГУ, 2003.
4. Людмирская Г. Л., Барсукова Т. А., Богомольный А. М. Равновесие жидкость - пар / под ред. А. М. Богомольного. Л.: Химия, 1987.
5. Морачевский А. Г., Смирнова Н. А., Пиотровская Е. М. и др. Термодинамика равновесия жидкость - пар / под ред. А. Г. Морачевского. Л.: Химия, 1989.
6. Новоселова А. В. Методы исследования гетерогенных равновесий. М:

Высш. шк., 1980.

7. Новоселова А. В. Фазовые диаграммы, их построение и методы исследования. М.: Изд-во МГУ, 1987.

8. Ттм М. Е, Зломанов В. П. Фазовые равновесия. Фазовые диаграммы. М.: Изд-во МГУ, 1999.

9. Уэндландт У. Термические методы анализа. М.: Мир, 1978.