



**МИНОБРНАУКИ РОССИИ**  
**федеральное государственное бюджетное образовательное**  
**учреждение высшего образования**  
**«Самарский государственный технический университет»**  
**(ФГБОУ ВО «СамГТУ»)**

---

К а ф е д р а аналитической и физической химии

## **ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ**

Методические указания  
к лабораторной работе № 10

**Самара**  
**Самарский государственный технический университет**  
**2019**

Печатается по решению методического совета химико-технологического факультета СамГТУ

УДК 544.344.016

**Физико-химический анализ:** метод. указ. к лаб. работе. / Сост.: Ю.В. Рублинецкая, Н.А. Расщепкина, Б.М. Стифатов, Е.О. Ильиных. - Самара; Самар. гос. техн. ун-т, 2019. - 16 с.: ил.

Кратко рассмотрены теоретические основы физико-химического анализа, построения диаграммы состояния двухкомпонентной системы по результатам термического анализа, даны задания для самостоятельной подготовки студентов.

Указания рассчитаны на студентов, изучающих физическую химию в рамках бакалавриата по направлениям 150100, 150400, 240100, 240700, 241000, 260100 и специалитета по направлениям 020100 и 240300.

УДК 544.344.016

Составители: д-р хим. наук Ю.В. Рублинецкая,  
канд. хим. наук Н.А. Расщепкина,  
канд. хим. наук Б.М. Стифатов,  
канд. хим. наук Е.О. Ильиных.

Рецензент д-р хим. наук Гаркушин И.К.  
(Самарский государственный технический университет)

©Рублинецкая Ю.В., Расщепкина Н.А.,  
Стифатов Б.М., Ильиных Е.О., 2019  
© Самарский государственный  
технический университет, 2019

## ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

В гетерогенных системах возможны переходы вещества из одной фазы в другую путем испарения, плавления, растворения твердых веществ, перераспределения растворенного вещества между двумя растворителями, кристаллизации и др. Равновесие в гетерогенной системе достигается при равенстве химических потенциалов каждого компонента во всех фазах системы. К основным понятиям фазового равновесия относятся: *система, фаза, составная часть системы, компонент, число степеней свободы (вариантность)*. Фазовые равновесия определяются правилом *фаз Гиббса*. Изучение многокомпонентных гетерогенных систем проводят с помощью *физико-химического анализа*, который основан на установлении зависимости между физическими свойствами (тепловыми, электрическими, оптическими и др.) равновесной химической системы и ее химическим составом.

### 1. Основные понятия. Правило фаз Гиббса.

*Система* представляет собой тело или группу тел, находящихся во взаимодействии и мысленно или реально обособляемых от окружающей среды.

*Фазой* называют однородную часть системы с одинаковыми физико-химическими и термодинамическими свойствами, отделенную от других частей поверхностью раздела. Фаза может быть прерывной в случае ее получения измельчением (диспергированием) тел. Например, совокупность кристаллов поваренной соли или капель ртути на поверхности. Система называется *гомогенной* (от лат. ген - род) или *однородной*, если содержит только одну фазу, и *гетерогенной*, если несколько фаз.

*Составными частями системы* называют химически индивидуальные вещества, которые могут быть выделены и существовать вне системы самостоятельно.

*Независимыми компонентами* называют составные части системы, наименьшее число которых достаточно для образования всех фаз данной системы. Число независимых компонентов равно числу составных частей системы минус число возможных равновесных реакций между этими составными частями. Например, смесь  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HCl}$  и  $\text{NH}_4\text{Cl}$  при низкой температуре будет трехкомпонентной системой. Если возникнет взаимодействие



то система становится двухкомпонентной. Если в системе концентрации  $\text{NH}_3$  и  $\text{HCl}$  будут связаны уравнением  $c(\text{NH}_3) = c(\text{HCl})$ , то число компонентов будет равно единице.

Состояние системы характеризуется совокупностью *термодинамических параметров* - давлением, температурой, объемом, концентрацией. Термодинамические параметры, которые можно менять без изменения числа и вида фаз называют *степенями свободы или вариантноcтью системы*. Если система не имеет ни одной степени свободы, то она называется *инвариантной (нонвариантной, безвариантной)*, если одну степень свободы - *моновариантной*, если две – *двух- или бивариантной* и т.д.

При рассмотрении фазового равновесия в гетерогенных системах необходимо установить взаимосвязь между параметрами, характеризующими состояние изучаемой системы. Для анализа фазовых равновесий широко используется графическое отображение соотношений между параметрами состояния, называемое *диаграммой состояния*.

Основным законом фазового равновесия является *правило фаз Гиббса*: для любых изолированных систем, находящихся в термодинамическом равновесии, число степеней свободы системы ( $C$ ) равно числу ее компонентов ( $K$ ) минус число фаз ( $\Phi$ ) плюс число независимых термодинамических параметров ( $N$ ), способных оказывать влияние на равновесие системы:

$$C = K - \Phi + N.$$

Если на состояние равновесия системы влияют только давление и температура, то число степеней свободы  $C = K - \Phi + 2$ . Если давление мало влияет на состояние равновесия, то  $C = K - \Phi + 1$ . Как правило, влияние давления не учитывается в конденсированных системах или при  $p = \text{const}$ . В этом случае говорят об условной вариантности системы.

Правило фаз позволяет предсказать, что в двухкомпонентной ( $K = 2$ ) конденсированной ( $p = \text{const}$ ) системе максимальное число равновесно-сосуществующих фаз равно трем, так как вариантность системы не может быть меньше нуля. Считая  $C = 0$ , по уравнению  $C = K - \Phi + 1$  получим  $\Phi = 0 + 2 + 1 = 3$ .

Двухкомпонентные конденсированные системы (растворы, сплавы и др.) имеют большое практическое значение.

В уравнениях состояния двухкомпонентных систем общее число переменных равно четырем:  $T$ ,  $p$ ,  $c_1$ , и  $c_2$ . Это предполагает построение

диаграмм состояния в четырехкоординатной системе измерений, что невозможно. В конденсированных системах давление можно не принимать во внимание, а из трех переменных  $T$ ,  $c_1$ , и  $c_2$  две являются независимыми ( $T$ ,  $c_1$ ), а третью находят из соотношения  $c_2 = 100 - c_1$ , выражая концентрацию в массовых или молярных долях (%). Поэтому диаграммы состояния таких систем изображают на плоскости, откладывая по оси абсцисс температуру, а по оси ординат – концентрацию (%), отражающую химический состав системы.

## 2. Принципы физико-химического анализа

*Диаграммой состояния* называют диаграмму, построенную в координатах «состав – свойство», на основании результатов изучения физических свойств равновесных систем. По геометрическим особенностям диаграмм, совокупности линий на них, поверхностей и т.д. можно судить о характере взаимодействия компонентов, о наличии химических соединений, о числе, границах устойчивости, условиях существования различных фаз в системе.

В основе исследования диаграмм состояния лежат *принципы непрерывности и соответствия*, сформулированные одним из создателей физико-химического анализа - академиком Н.С. Курнаковым.

*Принцип непрерывности* устанавливает, что *при непрерывном изменении параметров, определяющих состояние системы, свойства отдельных фаз её изменяются непрерывно. Свойства всей системы изменяются непрерывно до тех пор, пока не изменится число или характер её фаз. При появлении новых или исчезновении имевшихся фаз свойства системы в целом меняются скачком.*

*Принцип соответствия* гласит: *каждой совокупности фаз, находящихся в равновесии в данной систем, отвечает на диаграмме определенный геометрический образ.* Например, каждой твердой фазе на плоской диаграмме соответствует своя кривая температур начала кристаллизации (рис. 1).

Физико-химический анализ особенно широко используют для изучения гетерогенных фазовых равновесий. Особенно велика его роль как теоретической основы производства лекарств, материалов, например, специальных сталей, авиационных, полупроводниковых сплавов. Большое значение физико-химический анализ имеет для галургии, которая исследует равновесия в водно-солевых системах.

Физико-химический анализ дает возможность, не прибегая к разделению системы на составные части, судить о свойствах системы, о наличии химических соединений и составе этих соединений.

Физико-химический анализ имеет большое значение для контроля промышленных производственных процессов. Применение различных методов физико-химического анализа дает возможность проводить автоматический контроль процессов и автоматическое регулирование их.

Одним из наиболее распространенных видов физико-химического анализа является *термический*, который представляет собой совокупность экспериментальных методов определения температуры, при которой в равновесной системе изменяется число фаз. Термический анализ основан на наблюдении кривых охлаждения.

*Кривые охлаждения* – это графики зависимости изменения температуры от времени в данной системе. Если при охлаждении системы не происходит никаких фазовых превращений, то температура равномерно уменьшается.

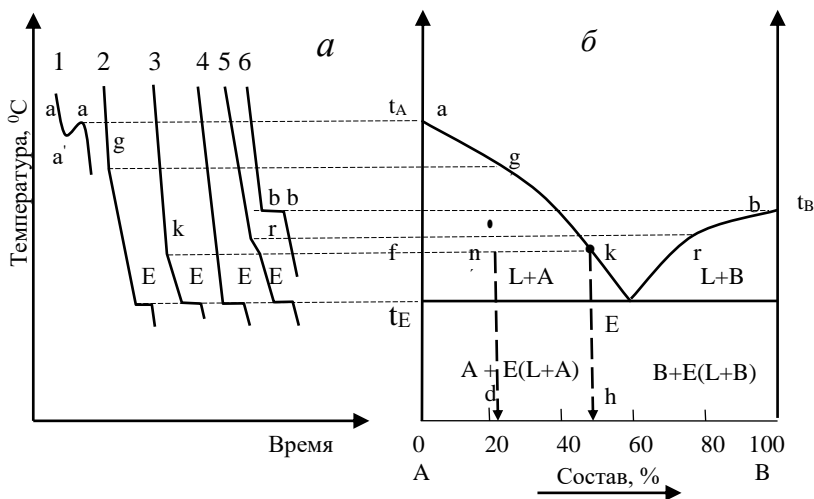


Рис. 1. Кривые охлаждения (а) и диаграмма состояния системы с эвтектикой (б): L - расплав; L+A - расплав + первичные кристаллы A; L+B - расплав + первичные кристаллы B; A+E(A+B) - кристаллы A + твердая эвтектика; B+E(A+B) - кристаллы B + твердая эвтектика; E- эвтектика.

Если в системе происходит какое-либо превращение, сопровождающееся тепловым эффектом, то непрерывность хода кривой нарушается (рис. 1а). На основании кривых охлаждения строят *диаграмму состояния* в координатах «температура - состав», по которой судят о

наличии тех или других фаз, их числе, температуре кристаллизации смеси определенного состава и т.п. (рис. 1б).

### 3. Типы диаграмм плавкости

Для изучения равновесия между жидкой и твердой фазами системы применяют диаграммы состояния, называемые *диаграммами плавкости*. Они выражают зависимость температуры плавления смеси от ее состава. Диаграммы плавкости представляют собой совокупность линий, плоскостей и точек, отражающих химические процессы, происходящие в системе при изменении температуры или состава, отвечающих равновесию, таких как образование и распад химических соединений, появление и (или) исчезновение твердых или жидких растворов и т.п.

На диаграмме линия температуры, выше которой компоненты системы находятся только в жидком состоянии, называется *линией ликвидуса* (от лат. *liquor* - жидкость), а линия ниже которой компоненты смеси находятся только в твердом состоянии – *линией солидуса* (от лат. *solid* - твердый). Точки на диаграмме состояния, отражающие равновесное состояние системы, при данных температуре и составе называют *фигуративными*. Исследование диаграмм плавкости проводят с помощью *нод* (или *коннод*), т. е. горизонтальных прямых, отвечающих постоянной температуре, соединяющих фигуративные точки двух находящихся в равновесии фаз. *Особыми точками* диаграмм плавкости являются *точка эвтектики* (т. Е) и *точка перитектики* (т. С). Обе точки отвечают состоянию двухкомпонентной системы, когда в равновесии одновременно находятся две твердые фазы и одна жидкая - их расплав. Однако процессы при охлаждении трехфазной системы существенно отличаются. В эвтектической точке одновременно выпадают две твердые фазы, а в перитектической одна выпадает, а другая растворяется, переставая существовать.

Диаграммы плавкости можно разделить на четыре типа в зависимости от того, какая фаза выделяется из расплава:

*I тип* - системы, компоненты которых А и В абсолютно растворимы друг в друге в жидком состоянии и абсолютно нерастворимы в твердом, называют *неизоморфными* (рис. 1, б), т.к. при кристаллизации компоненты выделяются в виде смеси индивидуальных кристаллов А и В. *Изоморфизм* (от греч. *изо* - одинаковый и *morphe* – вид, форма) – это способность атомов, ионов или молекул сходных по строению замещать друг друга в кристаллических структурах.

Неизоморфные диаграммы называют также *диаграммами с эвтектикой* (от греч. eutektik – хорошо плавающийся), т.к. эвтектическая смесь компонентов А и В плавится при наиболее низкой температуре по

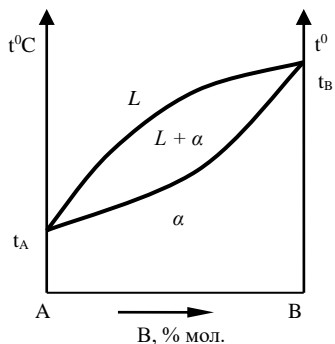


Рис. 2. Диаграмма состояния системы с неограниченной растворимостью компонентов в жидком и твердом состоянии: L - расплав; α - кристаллы твердого раствора компонентов А и В; L + α - расплав + первичные кристаллы твердого раствора α.

сравнению с чистыми компонентами А и В и их смесями. *II тип* - системы, компоненты которых абсолютно растворимы в друг в друге как в жидком, так и в твердом состоянии, называют *изоморфными* (рис. 2), т.к. при кристаллизации компоненты выделяются в виде общих кристаллов веществ А и В, в узлах кристаллической решетки которых чередуются атомы компонентов А и В. *III тип* - системы, компоненты которых абсолютно растворимы друг в друге и при кристаллизации которых из расплава выделяются твердые растворы с ограниченной областью взаимной растворимости (рис. 3 а-б), обозначаемые греческими прописными буквами α, β и т.д.

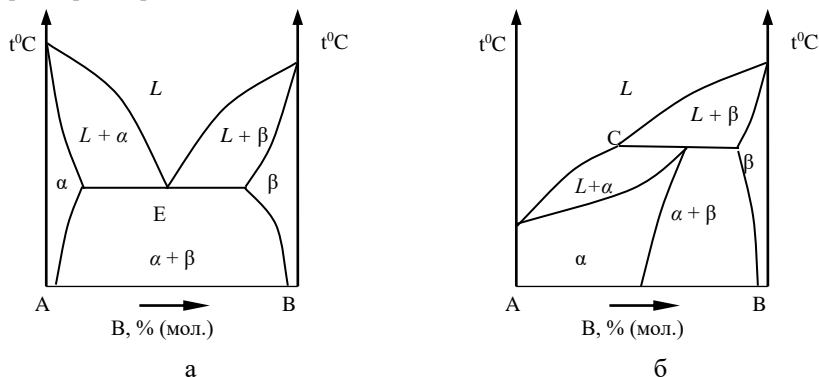


Рис. 3. Диаграммы состояния систем с ограниченной растворимостью в твердом состоянии с эвтектикой (а) и перитектикой (б): L - расплав; α - твердый раствор компонента В в А; β - твердый раствор компонента А в В; L + α - расплав + первичные кристаллы твердого раствора α; L + β - расплав + первичные кристаллы твердого раствора β; α + β - смесь кристаллов равновесных твердых растворов; C - перитектическая точка.

*IV тип* - системы, компоненты которых абсолютно растворимы друг в друге в жидком состоянии, а при кристаллизации которых из жидких



расплавов выделяются химические соединения, плавящиеся *конгруэнтно* (без разложения) и *инконгруэнтно* (с разложением) (рис. 4 а-б).

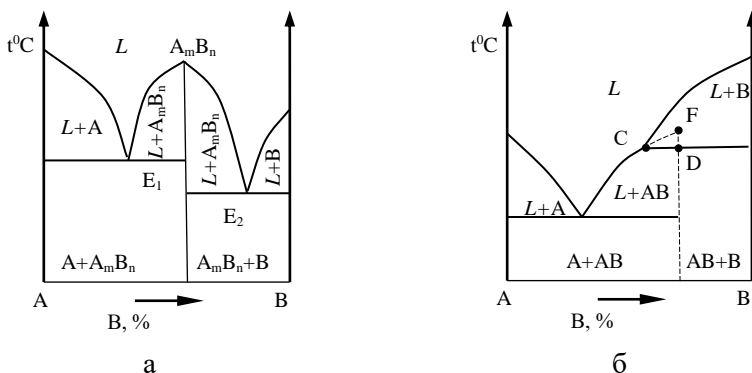


Рис. 4. Диаграмма состояния систем с интерметаллическим соединением  $A_mB_n$ (а) и промежуточными фазами (б, в): L - расплав; L+A расплав + первичные кристаллы A;  $L+A_mB_n$  – расплав + первичные кристаллы  $A_mB_n$ ; L+B - расплав + первичные кристаллы B;  $A + A_mB_n$  - кристаллы A+  $A_mB_n$ ;  $B + A_mB_n$  - кристаллы B+  $A_mB_n$ ; C - перитектическая точка.

Плавление называется *конгруэнтным* (от лат. congruentis - совпадающий), если состав жидкости совпадает с составом твердого химического соединения, из которого жидкость образовалась. При конгруэнтном плавлении компоненты смеси A и B образуют устойчивое соединение  $A_mB_n$ , не распадающееся при отвердевании расплава соответствующего состава. При *инконгруэнтном* плавлении соединение  $A_mB_n$  (AB) является неустойчивым и распадается при отвердевании расплава. Это объясняется тем, что максимум, отвечающий температуре плавления инконгруэнтно плавящегося соединения (фигуративная т. F), не реализуется и попадает в область, находящуюся под линией ликвидуса одного из компонентов (в примере компонента B). Такой максимум называется скрытым. Поэтому химическое соединение является устойчивым только до температуры, отвечающей т. D. При более высокой температуре химическое соединение распадается на жидкий расплав L и кристаллы компонента B. Точка C называется *переходной* или *перитектической*.

Химические соединения металлов называют *интерметаллическими* (межметаллическими) или *интерметаллидами*.

Рассмотрим диаграмму состояния неизоморфной системы с простой эвтектикой (рис. 1б). Образующие систему два компонента A и B в жидком состоянии полностью растворимы друг в друге, а в твердом

состоянии нерастворимы. Диаграмму состояния строят на основании кривых охлаждения (рис. 1а).

Если чистое вещество А или В нагреть выше его температуры плавления ( $t_A$ ,  $t_B$ ), а затем охлаждать, то температура будет равномерно понижаться до момента образования твердой фазы. Кривые охлаждения чистых веществ будут иметь вид 1 и 6 на рис. 1а.

Если смесь, состоящую из двух компонентов состава, отвечающего т.  $h$ , нагреть выше температуры плавления, то сначала будет происходить охлаждение однофазного жидкого расплава  $L$ . Число степеней свободы для расплава равно  $C = 2 - 1 + 1 = 2$ , т.е. система двухвариантная. Это значит, что можно произвольно менять температуру и состав, сохраняя существование одной жидкой фазы. Наличие двух степеней свободы графически изображают плоскостью  $L$ , ограниченной снизу линией ликвидуса ( $aEb$ ) - (рис. 1б).

По мере охлаждения при некоторой температуре расплав становится насыщенным относительно одного компонента А, который начинает кристаллизоваться. Выделяющаяся теплота кристаллизации замедляет скорость охлаждения и кривая (2, 3, 5, рис. 1а) в этом месте делает излом (точки  $g$ ,  $k$ ,  $r$ ). Далее кривая идет не горизонтально, а постоянно понижаясь, так как состав жидкой фазы непрерывно изменяется.

Таким образом, процесс кристаллизации вещества А из расплава отличается от процесса кристаллизации чистого вещества тем, что происходит при непрерывном изменении температуры и состава жидкой фазы (участок  $gE$ ,  $kE$ ,  $rE$  - рис. 1а). Число степеней свободы равно:  $C = 2 - 2 + 1 = 1$ , т.е. произвольно можно менять только один параметр - либо температуру, либо состав. Так как с момента образования твердой фазы система стала одновариантной, то между температурой и составом насыщенного раствора будет существовать связь, которая выражается графически кривой  $aEb$  - рис. 1б. Это значит, что каждому составу соответствует определенная температура начала кристаллизации.

Дальнейшее охлаждение приводит к тому, что раствор становится насыщенным относительно обоих веществ. При температуре  $t_E$  оба компонента начинают кристаллизоваться одновременно. Состав жидкой фазы при этом не изменяется, кристаллизация идет при постоянной температуре. Кривая охлаждения дает горизонтальный участок. Длина горизонтального участка ( $EE$  - рис. 1а) пропорциональна количеству затвердевшего вещества. Число степеней свободы  $C = 2 - 3 + 1 = 0$ . Пока одновременно сосуществуют три фазы (две твердые и одна жидкая), система остается инвариантной. Графически это выражается на диа-

грамме состояния точкой E, называемой *эвтектической* (рис. 1б). Отвердевание эвтектического расплава вызовет и изменение состава твердой фазы, так как она пополняется не только веществом А, но и веществом В.

В момент исчезновения последней капли жидкости состав твердой фазы совпадает с составом исходного расплава (т. h смеси 3, рис. 1б). После этого температура начнет снижаться, так как система с исчезновением жидкой фазы становится одновариантной. Для смеси 3 на рис. 1б показан процесс охлаждения: по линии ликвидуса (kE) указано изменение состава жидкой фазы, а по линии солидуса ( $t_E C$ ) - изменение состава твердой фазы.

У смеси 4, точно отвечающей эвтектическому составу, при достижении температуры эвтектики будут выделяться сразу оба компонента при постоянной температуре  $t_E$  (рис. 1а). Эвтектический состав имеет самую низкую температуру плавления (кристаллизации) по сравнению со смесями иных концентраций этой системы. Эвтектическая смесь кристаллизуется так же, как чистый компонент, хотя составные части эвтектики могут быть отделены друг от друга. Рассмотренная диаграмма позволяет решить вопрос, в каком состоянии находится система, образованная данной парой веществ, при различных температурах.

Если нужно определить состав того или иного сплава (например, смесь 2 - рис. 1б), то, опуская перпендикуляр на ось состава, получим точку d, которая покажет, сколько в сплаве содержится компонента А (отрезок Bd) и компонента В (отрезок Ad), т.е.

$$\frac{\omega(A)}{\omega(B)} = \frac{Bd}{Ad},$$

где  $\omega$ - массовые доли компонентов ( $\omega(A) = 100 - \omega(B)$ ), %.

Для определения соотношения масс твердой и жидкой фаз применяют *правило рычага*: массы сосуществующих фаз обратно пропорциональны отрезкам, на которые фигуративная точка системы делит прямую (ноду), соединяющую фигуративные точки фаз.

Например, если состояние системы описывается фигуративной точкой n, то для определения состава и масс твердой и жидкой фаз проводят горизонтальную линию (*ноду*) через точку и до пересечения с границами области, в которой лежит эта точка. Перпендикуляр, опущенный из точки f, покажет состав кристаллической фазы (в данном случае кристаллы чистого вещества А), а перпендикуляр, опущенный на ось абсцисс из точки k, покажет состав жидкой фазы. Массы жидкой (L) и твердой фазы (A) определим по *правилу рычага*: *массы равновесных*

фаз обратно пропорциональны длинам отрезков, на которые делит ноду фигуративная точка системы, т.е.

$$\frac{m(L)}{m(A)} = \frac{Ad}{hd}$$

Жидкость состава точки К содержит компоненты А и В в следующем соотношении:

$$\frac{\omega(A)}{\omega(B)} = \frac{Bh}{Ah}$$

Таким образом, диаграмма плавкости позволяет определить не только число фаз и их состав, но и массу каждой фазы.

#### 4. Криоскопические константы растворителя

Если компоненты образуют между собой идеальный раствор (расплав), то зависимость растворимости твердого вещества в растворе (расплаве) от температуры выражают уравнением Шредера:

$$\frac{d \ln N}{dT} = \frac{\Delta H_{пл}}{RT^2}$$

где N - молярная доля i-того компонента;  $\Delta H_{пл}$  - молярная теплота плавления i-того компонента, кДж/моль; T - температура плавления i-того компонента, К.

Интегральная форма уравнения Шредера для кривой ликвидуса вещества А:

$$\ln N(A) = -\frac{\Delta H(A)}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T(A)} \right) \quad (1)$$

Кривая ликвидуса компонента В опишется уравнением

$$\ln N(B) = -\frac{\Delta H(B)}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T(B)} \right) \quad (2)$$

где  $\Delta H(A)$ ,  $\Delta H(B)$  - молярные теплоты плавления чистых веществ А и В, кДж/моль; T(A), T(B) - температуры плавления чистых компонентов А и В, К; N(A), N(B) - молярные доли компонентов в расплаве, %; T - температура плавления смеси, содержащей N расплавленного вещества, К.

На основании диаграммы состояния и уравнений (1), (2), можно рассчитать теплоты плавления компонентов.

Криоскопическую константу растворителя рассчитывают затем по формуле:

$$K = -\frac{R \cdot T_0^2}{1000 \cdot l_{пл}}, \quad (3)$$

где  $K$  - криоскопическая константа;  $T_0$  - температура кристаллизации чистого вещества, К;  $M$  - молярная масса вещества, г/моль;  $l_{пл} = \Delta H_{пл}/M$  - удельная теплота плавления.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 10.1	<b>Построение диаграммы плавкости двухкомпонентной системы</b>
-------------------------------	--

*Цель работы* - освоение метода термического анализа и построение диаграммы плавкости бинарной неизоморфной системы.

Освоение метода термического анализа осуществляется путем получения и интерпретации кривых охлаждения образцов с различным соотношением компонентов и построения на основе экспериментально полученных значений температур кристаллизации диаграммы плавкости системы «азобензол-нафталин».

#### *Ход выполнения работы*

1. *Регистрация кривых охлаждения* образцов системы азобензол - нафталин с различной массовой долей компонентов проводится в следующем порядке.

1.1. Включить нагреватель водяной бани в сеть.

1.2. Поместить в неё комплект пробирок с исследуемыми образцами и помещенными в них термометрами. Составы исследуемых образцов и номера пробирок указаны в табл. 1.


Таблица 1

Составы исследуемых образцов


Номер пробирок	Состав смеси, % мол.		Цвет кривой охлаждения
	азобензол (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )N <sub>2</sub>	нафталин C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	
1	100	0	синий
2	80	20	зеленый
3	65	35	черный
4	40	60	серый
5	20	80	красный
6	0	100	фиолетовый

1.3. Включить *электронный блок* в сеть и на его задней панели переключить тумблер питания из положения «*выкл*» в положение «*вкл.*».

1.4. Включить персональный компьютер в сеть.

1.5. После загрузки операционной системы открыть на рабочем столе папку «*Термически Анализ*» и запустить программу регистрации обработки данных дважды кликнув мышью на значке .

1.6. После загрузки программы кликнув «*файл*»→«*новое окно*» открыть новое окно, вид которого представлен на рис. 5.

В левом нижнем углу окна представлена система координат: по оси ординат - температура в градусах Цельсия, по оси абсцисс - время сканирования в секундах. В правом верхнем углу окна представлен список каналов фиксирующих получаемый от термопар сигнал в поле системы координат в виде кривых определенного цвета (табл. 1). Номера каналов соответствуют номерам пробирок с исследуемыми образцами. Если списка каналов нет, то нажмите кнопку «*Отображение наименований кривых*» .

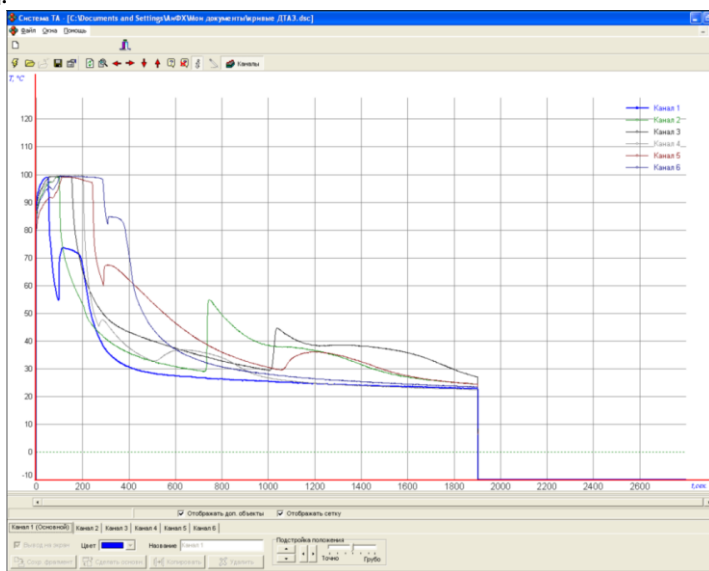




Рис. 5. Окно рабочей программы регистрации и обработки данных.

Запустить процесс регистрации и обработки данных, выполнив следующие действия: кликнуть мышью на значке  и в появившемся окне нажать кнопку «*начать*». В процессе нагревания и расплавления веществ, кривые температур перемещаются от комнатной температуры

до 90<sup>0</sup>С.

1.8. При температуре 90<sup>0</sup>С перенести пробирки из водяной бани в воздушные рубашки (пробирки, диаметр которых больше, чем у пробирок с образцами) для охлаждения.

1.9. Отключить водяную баню от сети.








1.10. Остановить процесс регистрации и обработки данных после появления на кривых охлаждения горизонтальной площадки, соответствующей температурной остановке кристаллизации эвтектики (~ 30<sup>0</sup>С). Для этого нужно выполнить следующие действия: кликнуть мышью на значке  и в появившемся окне нажать кнопки «остановить» —> «заккрыть».

1.11. На задней панели «электронного блока» переключить тумблер, питания из положения «вкл.» в положение «выкл.». Отключить сетевой шнур прибора от электросети.

Краткое описание функций некоторых инструментов программы представлены в табл. 2.

Таблица 2

Функций некоторых инструментов программы


Значок инструмента	Функция инструмента
	Открывает окно «параметры сканирования» которое позволяет контролировать процесс получения и обработки данных: начать процесс, пауза, остановить
	Возвращает размеры системы координат в исходное положение после любых преобразований масштаба, например: увеличения, растяжения или сжатия по осям
	Увеличивает масштаб выделенного участка системы координат
	Увеличивает и уменьшает масштаб оси абсцисс
	Увеличивает и уменьшает масштаб оси ординат
	Показывает значение температуры
	Убирает показания температуры

## 2. Построение диаграммы состояния по кривым охлаждения.

2.1. Провести анализ всех кривых охлаждения.

2.2. Определить температуры начала  $T_n$  и окончания  $T_k$  кристаллизации каждого образца. Например, для анализа смеси №2, нужно выполнить следующие действия:

а) сделать канал №2 основным, нажав последовательно в левом нижнем углу окна на кнопку «канал 2»→«сделать основным», после чего кривая зеленого цвета станет выделяться толщиной линии.

б) кликнуть значок . Передвигая по горизонтали появившуюся красную вертикальную линию, пересекающуюся с кривой охлаждения, подвести её к точке пересечения, в которой нужно определить значение температуры и кликнуть левой кнопкой мыши. В поле появится прямоугольник со значением температуры в точке пересечения красной горизонтальной линии и кривой охлаждения (рис. 6).

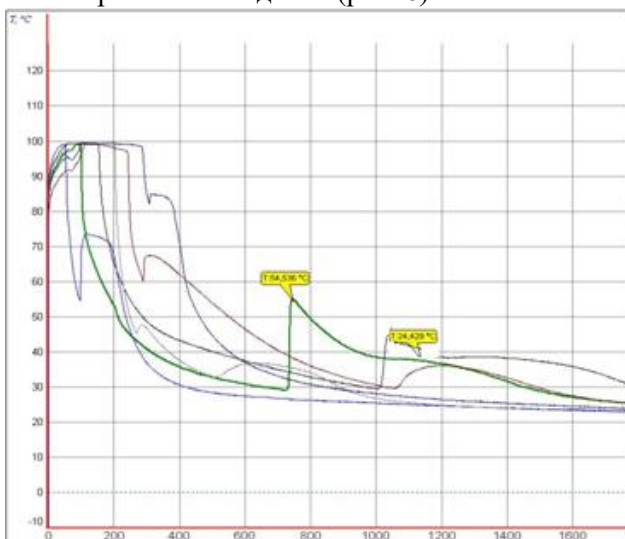





Рис. 6. Кривая охлаждения смеси № 2, на которой отмечены температуры начала и конца кристаллизации.

Следует отметить, что для повышения точности установления точки, соответствующей температуре начала или конца кристаллизации, можно воспользоваться функцией увеличения участка графика (кнопка «Выбор области отображения» ). Возврат к полному масштабу графика производится кнопкой .

в) Удаление точки отметки значений производится кнопкой «Уда-



ление меток» . Для удаления метки нажмите данную кнопку, нажав и удерживая левую кнопку мыши на графике, отметьте область, в которой расположена точка и отпустите кнопку мыши. Точка будет удалена.

2.3. Экспериментальные данные представить в табл. 3.

2.4. Построить диаграмму состояния в координатах «температура – состав». Точки температур окончания кристаллизации ( $T_k$ ) соединить линией солидуса. Провести через точки температур начала кристаллизации ( $T_n$ ) плавные кривые ликвидуса, соединив их в точке эвтектики на кривой солидуса.

Таблица 3.

Экспериментальные данные

Номер пробирки	Состав смеси, % мас.		Температура кристаллизации, °С	
	азобензол (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	нафталин (C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> )	$T_n$	$T_k$
1	100	0		
2	80	20		
3	65	35		
4	40	60		
5	20	80		
6	0	100		

3. Оформить отчет о проведенной работе. Отчет должен содержать: задание, краткое изложение теории и хода работы, список используемых приборов, реактивов, таблицу экспериментальных данных, диаграмму плавкости с указанием типа, к которому она относится, координаты точки эвтектики.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА	<b>Определение криоскопической константы растворителя</b>
------------------------	---

*Цель работы:* определение криоскопической константы растворителя (азобензола или нафталина).

Азобензол и нафталин образуют между собой идеальный раствор (расплав), поэтому для достижения поставленной цели нужно решить две задачи.

1. Построить диаграмму состояния системы азобензол – нафталин.

2. Исходя из диаграммы состояния системы азобензол – нафталин и уравнения Шредера, рассчитать энтальпию плавления и криоскопическую константу заданного вещества (азобензола или нафталина).

### *Ход выполнения работы*

1. Ознакомиться с основными понятиями физико-химического анализа и теорией определения криоскопической константы растворителя.

2. Провести регистрацию и интерпретацию кривых охлаждения образцов системы азобензол - нафталин с различной массовой долей компонентов в порядке, представленном в лабораторной работе «Построение диаграммы плавкости двухкомпонентной системы».

3. Построить диаграмму состояния в координатах «температура – состав». Точки температур окончания кристаллизации ( $T_k$ ) соединить линией солидуса. Провести через точки температур начала кристаллизации ( $T_n$ ) плавные кривые ликвидуса, соединив их в точке эвтектики на кривой солидуса.

4. На основании диаграммы состояния системы азобензол – нафталин, уравнений (1), (2), (3) рассчитать энтальпию плавления и криоскопическую константу заданного вещества (азобензола или нафталина).

5. Оформить отчет о проведенной работе. Отчет должен содержать: задание, краткое изложение теории и хода работы, список используемых вами приборов, реактивов, таблицу экспериментальных данных, диаграмму плавкости, формулы, расчеты, выводы.

### **КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ**

1. Важнейшие особенности физико-химического анализа как метода исследования многокомпонентных систем.

2. Сущность метода физико-химического анализа.

3. Основные принципы метода физико-химического анализа.

4. Каковы признаки и свойства гетерогенного фазового равновесия.

5. Сформулируйте правило фаз Гиббса и объясните, что понимают под терминами «фаза», «независимый компонент», «степень свободы».

6. Объясните принцип построения диаграммы состояния двухкомпонентной системы.

7. Разберите применение правила фаз Гиббса к процессу охлаждения системы азобензол - нафталин, используя диаграмму состояния.

8. Нарисуйте схематически диаграммы состояния для двухкомпонентных систем из: а) изоморфных и б) неоморфных веществ (при  $p = \text{const}$ ). Перечислите совокупности из одной, двух и трех сосуществующих фаз, в той и

другой системах укажите поля фаз.

9. Как отражается на диаграмме состояния образование химического соединения? Нарисуйте диаграмму состояния с образованием химического соединения.

10. Определите вариантность системы, состоящей: а) из водного раствора хлоридов натрия и калия в присутствии кристаллов обеих солей и паров воды; б) из водного раствора, насыщенного хлоридом калия, в присутствии паров воды.

11. Чему равно максимальное число степеней свободы в одно-, двух-, трехкомпонентных системах при условии, что внешними факторами равновесия являются температура и давление?

### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Еремин В.В., Каргов С.И., Успенская И.А., Кузьменко Н.Е., Лунин В.В. Основы физической химии: учебное пособие: Ч. 1. -М.: БИНОМ, 2013. – 320 с.

2. Практические работы по физической химии: учеб. пособие для вузов / А.А. Равдель, А.М. Пономарева; под ред. К.П. Мищенко. - М.: Высш. шк., 2002 - 384 с.

3. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А.А. Равделя, А.М. Пономаревой. - М.: Химия, 2002. - 327 с.

4. Физическая химия: практикум / Ю.В. Рублинецкая, Н.А. Расщепкина, Б.М. Стифатов, Е.О. Ильиных, В.В. Слепушкин. – Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2018. – 200 с. ISBN 978-5-7964-2178-9.

5. Физическая химия металлургических производств: Курс лекций /В.В. Слепушкин, Ю.В. Рублинецкая, М.А. Лосева; Самар. гос. техн. ун-т. Самара, 2004. – 112 с. ISBN 5-7064-0595-0.

**Задания для построения диаграмм состояния бинарных систем по результатам термического анализа**

Построить диаграмму фазового состояния двухкомпонентной системы А-В, зная температуру начала кристаллизации ( $T_n$ ) системы (табл.3). Состав выражен в молярных процентах вещества В.

1. Обозначить на диаграмме точками: 1 - жидкий расплав, содержащий  $a$  мол. % вещества А при температуре  $T_1$  (табл. 4); 2 - расплав, содержащий  $a$  мол. % вещества А, находящийся в равновесии с кристаллами химического соединения; 3 - равновесие фаз одинакового состава; 4 -равновесие трех фаз.

2. Определить эмпирическую формулу химического соединения  $A_mB_n$ .

3. Начертить все типы кривых охлаждения, возможные для данной системы; указать на диаграмме, каким составам эти кривые соответствуют. Определить число степеней свободы системы в точках 1 - 4.

4. При какой температуре начнет отвердевать расплав, содержащий  $b$  мол. % вещества В (см. табл. 4)? При какой температуре он отвердеет полностью? Каков состав первых кристаллов?

5. Вычислить теплоту плавления  $\Delta H_i$  каждого компонента.

6. Какой компонент и в каком количестве (по массе) выкристаллизуется из системы, если 5 кг расплава, содержащего  $c$  мол. % вещества В, охладить до температуры  $T_2$ ?

Таблица 3

Номер варианта	Система	В, мол. %	$T_n$ , К	В, мол. %	$T_n$ , К	В, мол. %	$T_n$ , К
1	А - TiCl В - MgCl <sub>2</sub>	0	708	50	767	75	658
		15	682	67	796	80	775
		28	635	70	780	85	875
		35	700	72	725	100	991
2	А - LiBr В - SrBr <sub>2</sub>	0	825	34	720	67	810
		10	800	40	744	85	867
		20	772	50	768	100	916
		30	735	54	773		
3	А - LiNO <sub>3</sub> В - RbNO <sub>3</sub>	0	527	30	567	60	450
		10	520	35	449	67	424
		15	590	42	460	80	489
		20	598	50	464	100	585

Номер варианта	Система	В, мол. %	T <sub>н</sub> , К	В, мол. %	T <sub>н</sub> , К	В, мол. %	T <sub>н</sub> , К
4	A - K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> B - MgSO <sub>4</sub>	0	1349	50	1110	75	1177
		20	1236	55	1150	85	1275
		30	1123	67	1203	100	1397
		40	1019	71	1193		
5	A - ZnCl <sub>2</sub> B - NaCl	0	595	22	550	46	683
		5	590	27	535	53	769
		10	575	35	630	70	887
		15	570	40	665	100	1073
6	A - Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> B - Cs <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0	129	20	910	56	1000
		5	1055	25	903	69	953
		10	890		983	75	1063
		15	904	50	1011	100	1293
7	A - TiCl <sub>3</sub> B - CdCl <sub>2</sub>	0	702	40	670	75	724
		15	626	50	699	85	776
		28	572	60	690	100	841
		35	642	67	673		
8	A - CuCl B - KCl	0	685	40	475	80	945
		10	625	45	500	100	1050
		25	505	55	675		
		34	405	62	775		
9	A - Sb B - Ni	0	903	40	1410	61	1425
		10	1210	50	1330	70	1380
		20	1370	52	1400	80	1560
		32	1430	57	1435	100	1726
10	A - RbCl B - SrCl <sub>2</sub>	0	999	36	915	70	906
		14	925	45	965	78	980
		22	875	50	978	89	1075
		30	827	60	965	100	1147
11	A - PbI <sub>2</sub> B - KI	0	685	34	600	66	750
		10	668	668	610	79	850
		20	640	640	620	100	959
		30	580	580	650		
12	A - TiCl <sub>3</sub> B - PbCl <sub>2</sub>	0	708	32	670	67	710
		10	679	37	650	75	700
		16	661	54	690	87	740
		25	680	60	705	100	773

Номер варианта	Система	В, мол. %	T <sub>н</sub> , К	В, мол. %	T <sub>н</sub> , К	В, мол. %	T <sub>н</sub> , К
13	A - CsCl B - CoCl <sub>2</sub>	0	877	28	1050	70	1135
		10	875	40	1158	80	1059
		15	862	50	1180	90	1124
		21	900	60	1166	100	1147
14	A - CaCl <sub>2</sub> B - CaF <sub>2</sub>	0	1047	30	975	60	1225
		10	985	36	1000	70	1325
		16	953	42	1010	100	1633
		20	917	50	1095		

Таблица 4

Номер варианта	T <sub>1</sub> , К	a, мол. %	b, мол. %	c, мол. %	T <sub>2</sub> , К
1	800	55	35	58	750
2	850	58	67	52	750
3	600	70	45	60	440
4	1250	45	90	60	1100
5	750	65	15	45	650
6	1100	44	75	40	940
7	760	60	60	45	620
8	870	58	40	85	773
9	1500	60	60	25	1380
10	1050	45	15	40	880
11	700	55	70	40	600
12	720	68	80	55	670
13	1200	65	26	70	1080
14	800	70	60	80	800

## **Физико-химический анализ**

Составители:

*РУБЛИНЕЦКАЯ Юлия Вячеславовна*  
*РАЩЕПКИНА Наталья Афанасьевна*  
*СТИФАТОВ Борис Михайлович*  
*ИЛЬИНЫХ Елена Олеговна*

Печатается в авторской редакции  
Компьютерная верстка Стифатов Б.М.

Подп. в печать 08.04.19  
Формат 60x84 1/16. Бум. типор. №2  
Усл. п. л. 1,44. Уч.-изд. л. 1,34  
Тираж 50 экз.

---

Федеральное государственное бюджетное образовательное  
учреждение высшего профессионального образования  
«Самарский государственный технический университет»  
443100. г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244. Главный корпус.

Отпечатано в типографии Самарского  
государственного технического университета  
443100. г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244. Корпус №8.

