

**Физико-химический анализ
в химии твердого тела
и
материаловедении**

Огиенко Андрей Геннадьевич
к.х.н., с.н.с. ИНХ СО РАН

e-mail: andreyogienko@gmail.com
тел. +7 953 77 28 406

Лекция №4

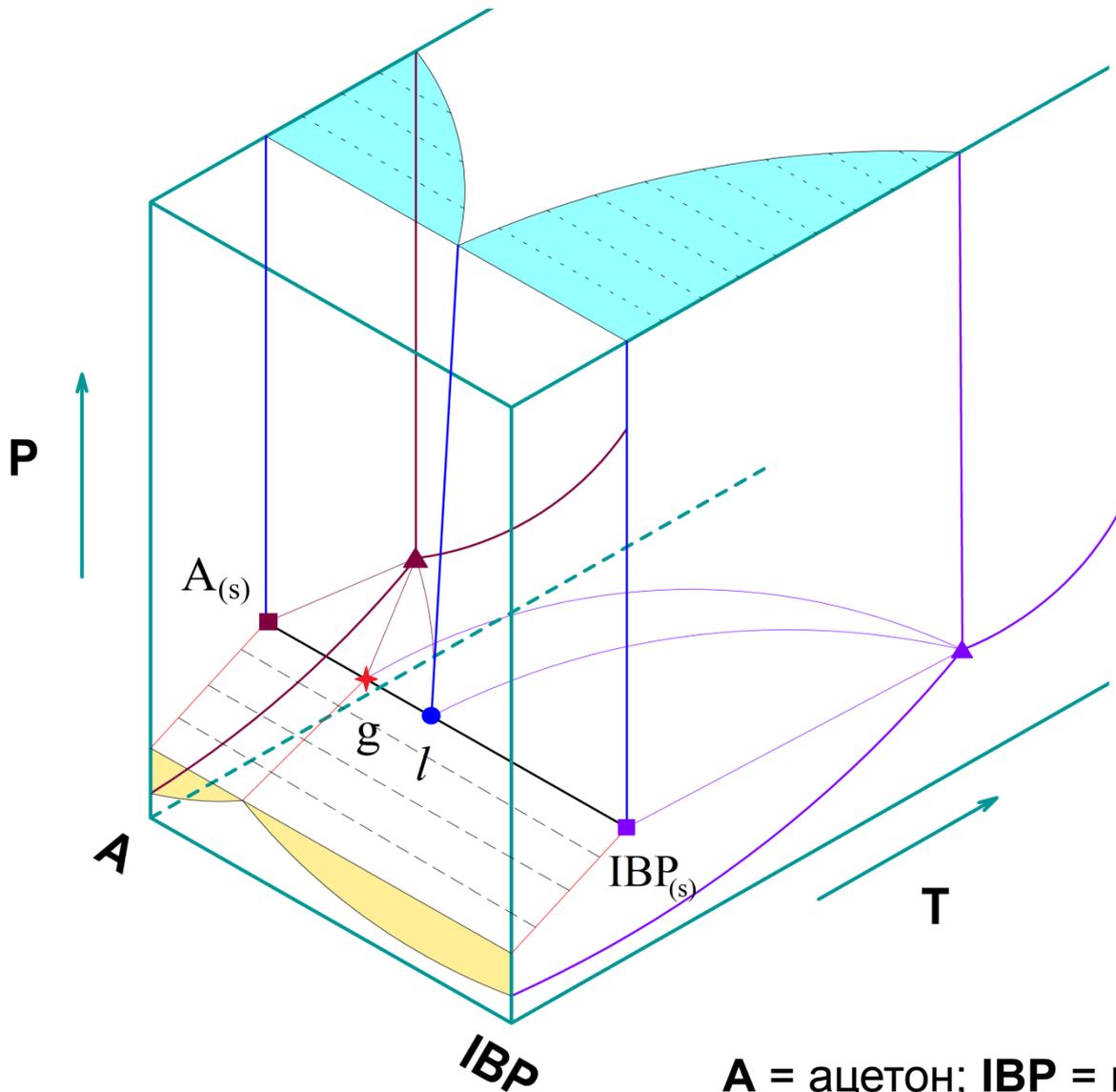
Смешанные кристаллы, гидраты, сольваты.

**Определение оптимальных условий
кристаллизации.**

**I. Введение в диаграммы состояния
двухкомпонентных систем.**

Диаграммы состояния двухкомпонентных систем

РТХ-диаграмма эвтектического типа

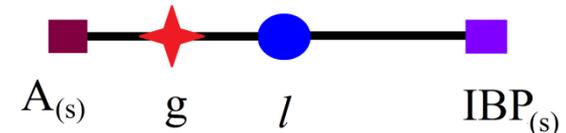


$$f = K - \Phi + 2(T, P) - r$$

$$\Phi = 4, f = 0$$

нонвариантное равновесие
(«квадрупольная точка»)

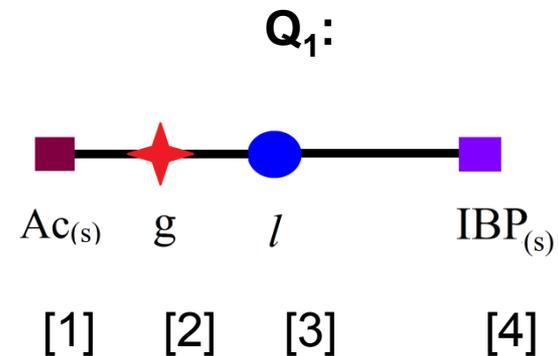
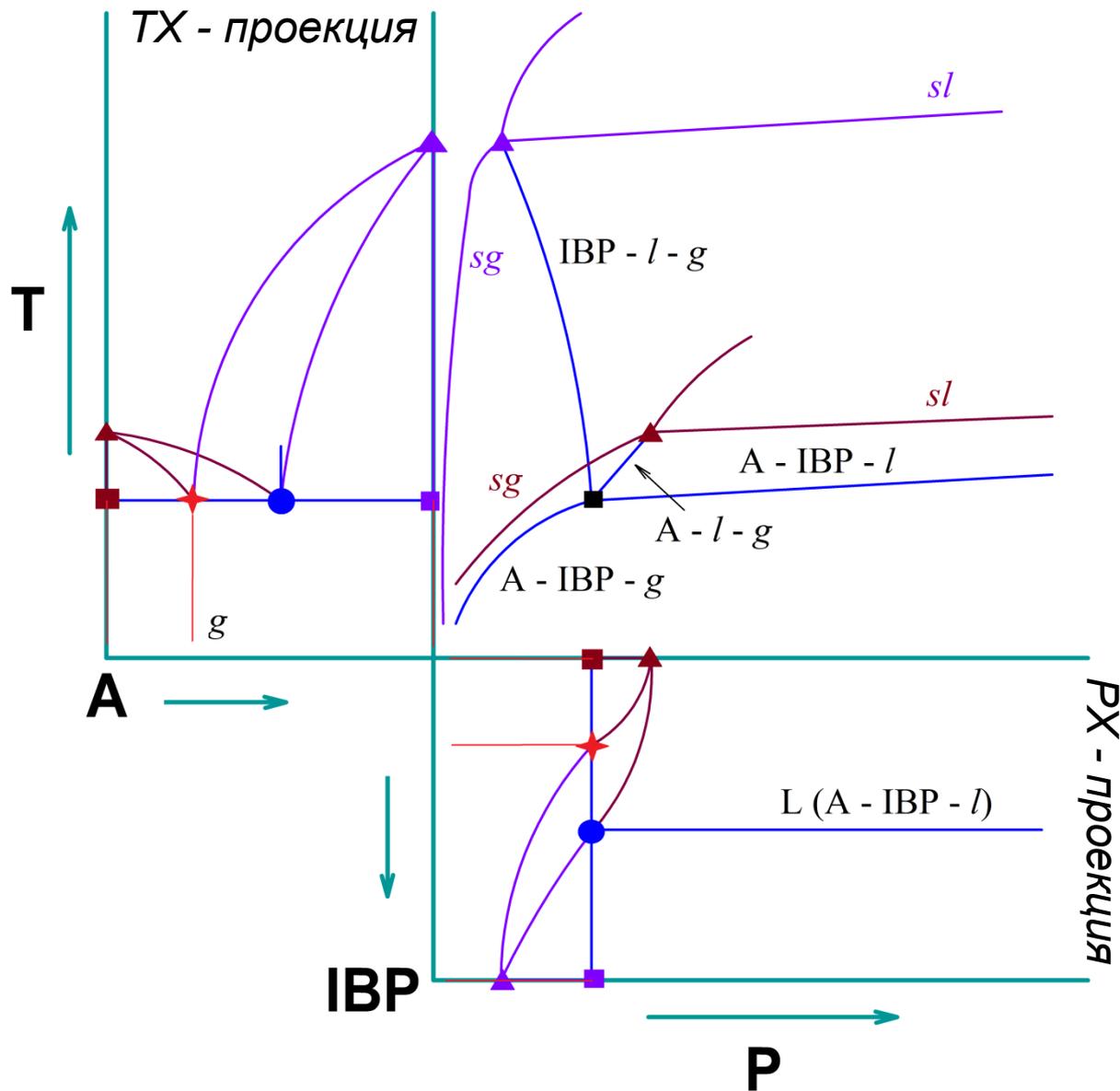
Q_1 :



A = ацетон; **IBP** = ибупрофен

Диаграммы состояния двухкомпонентных систем

РТ-диаграмма, РХ- и ТХ- проекции

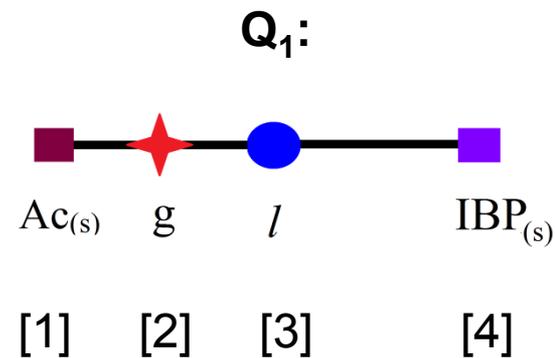
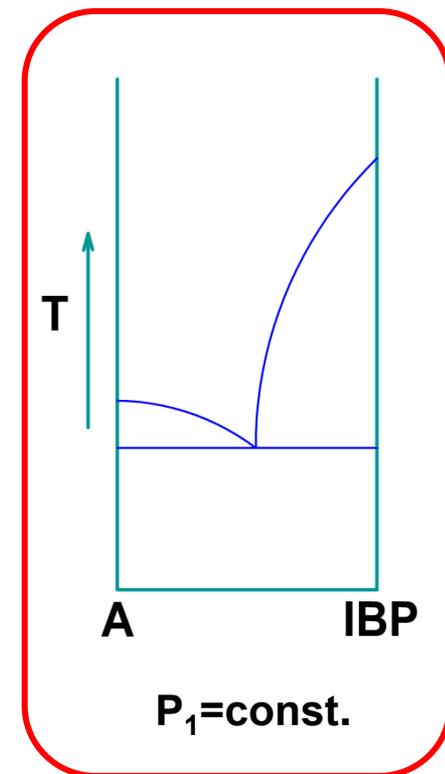
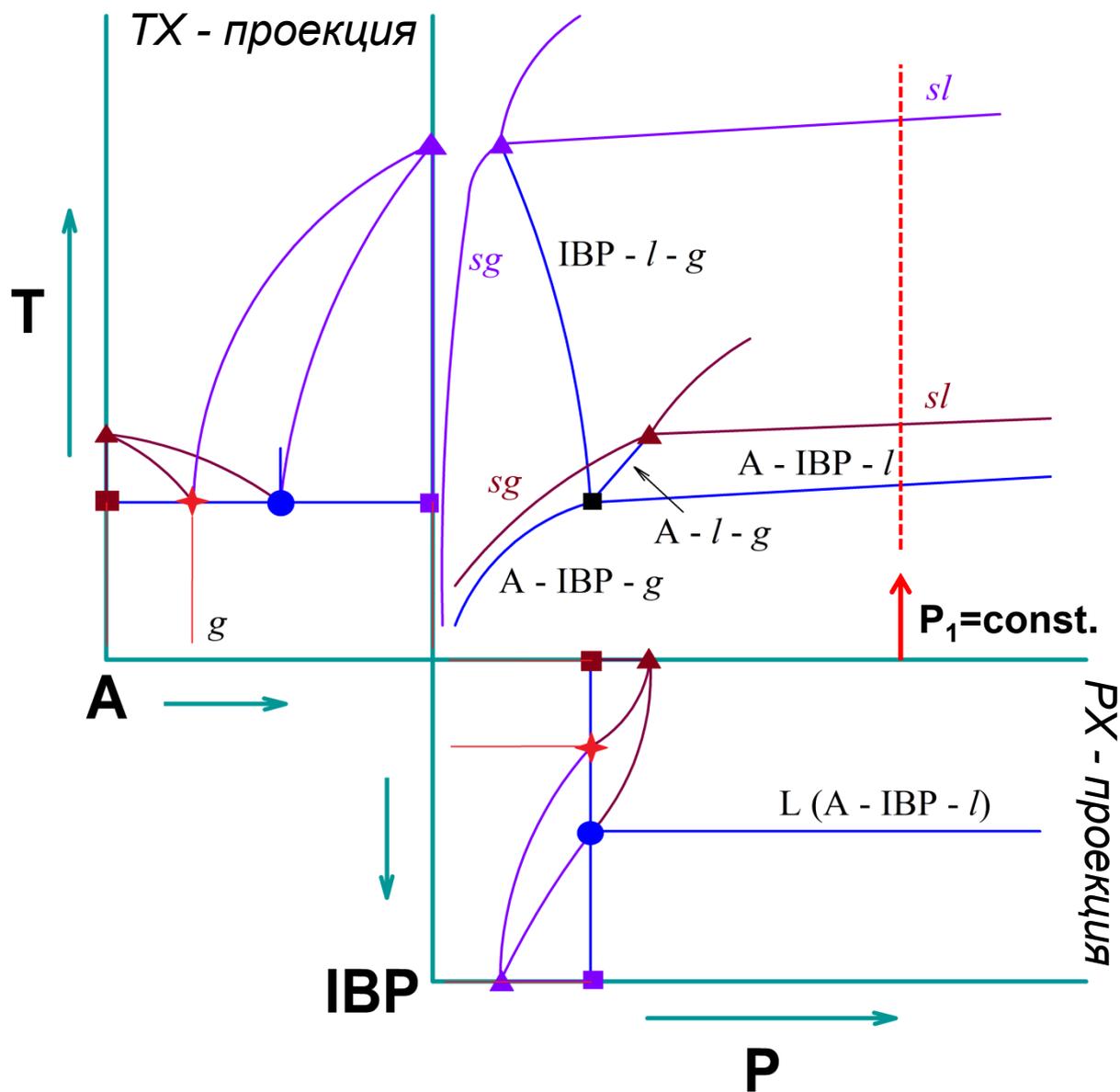


Порядок лучей:

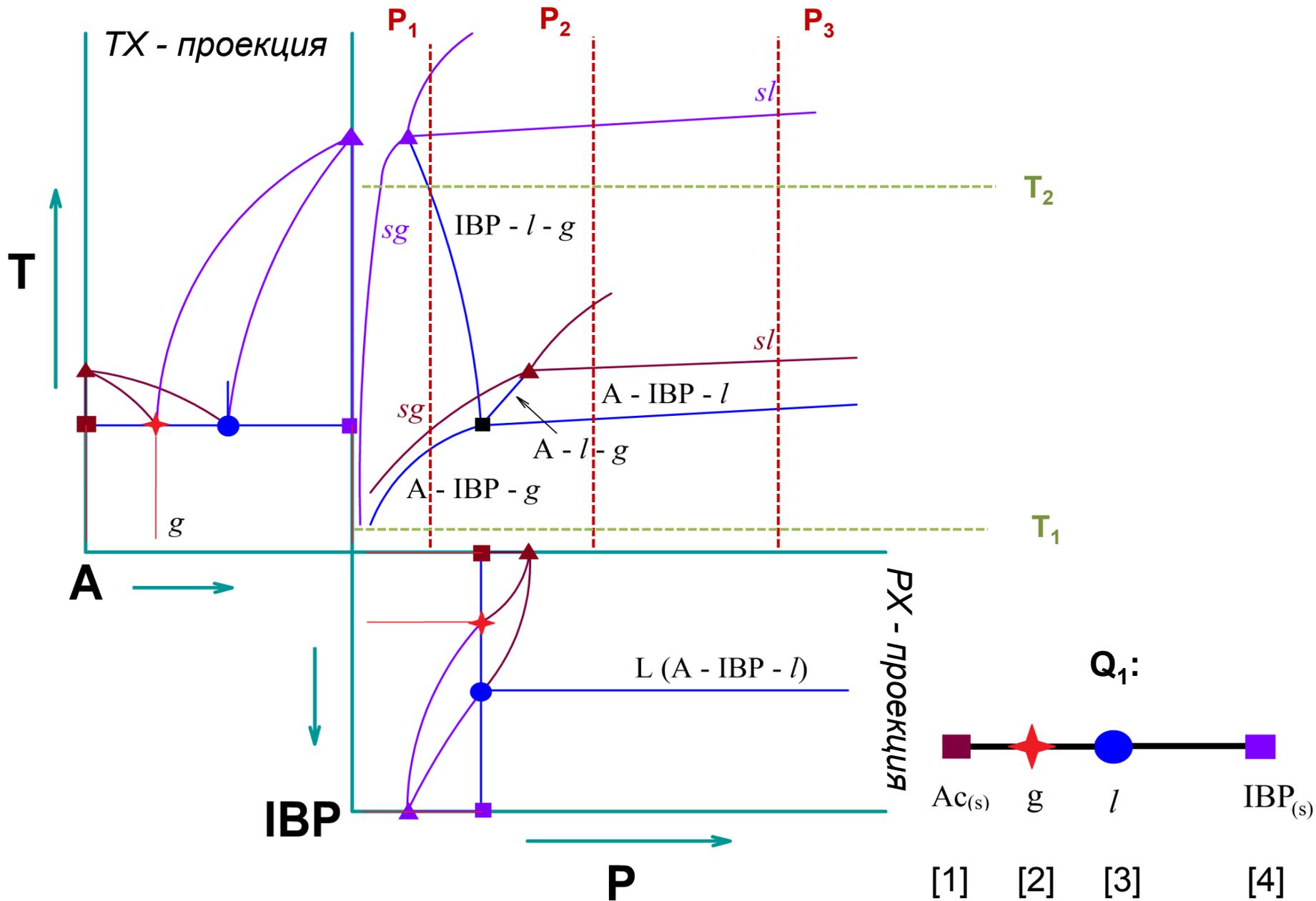
(1) → (4) → (2) → (3)

Диаграммы состояния двухкомпонентных систем

РТ-диаграмма, РХ- и ТХ- проекции

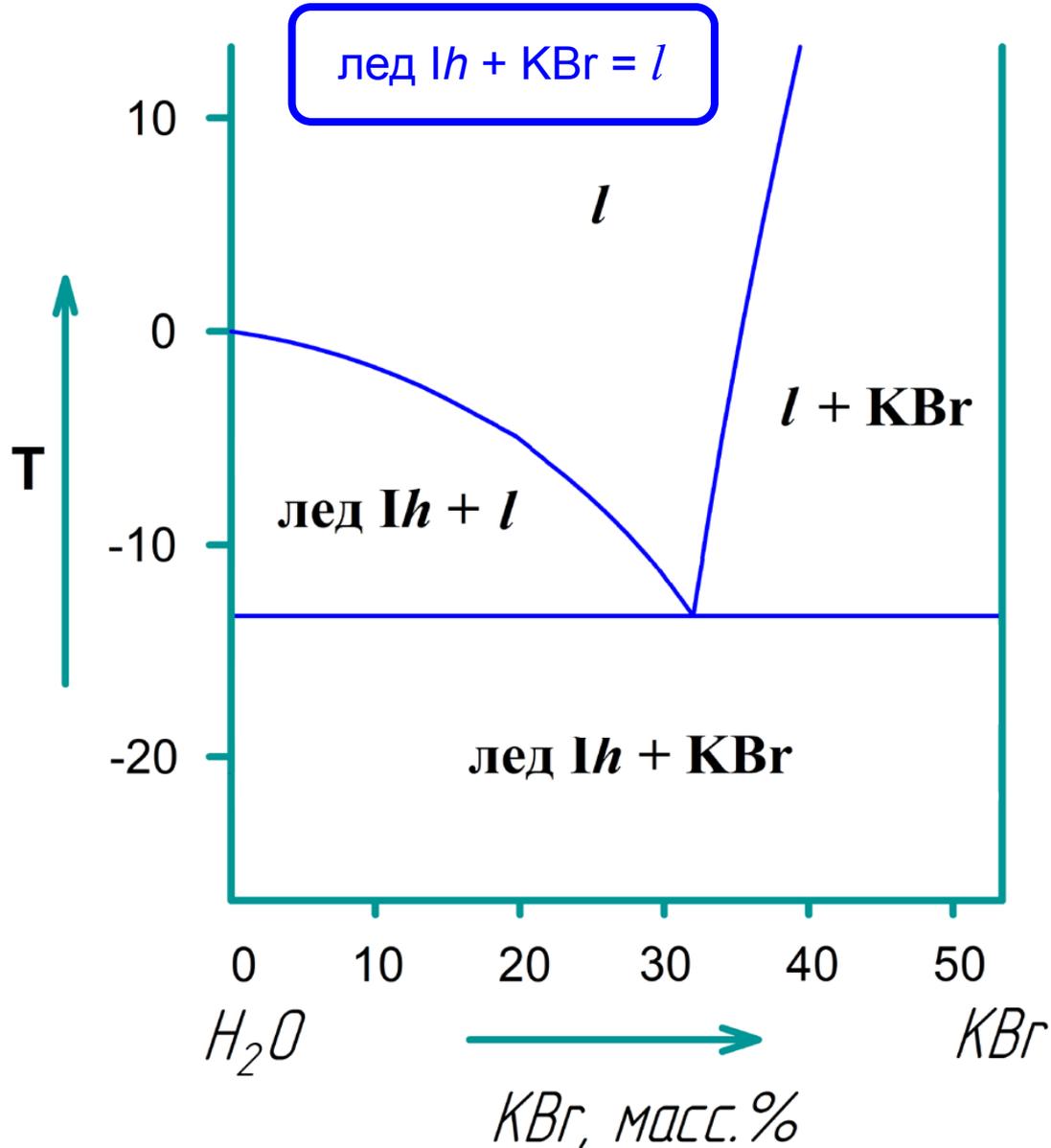


Задание



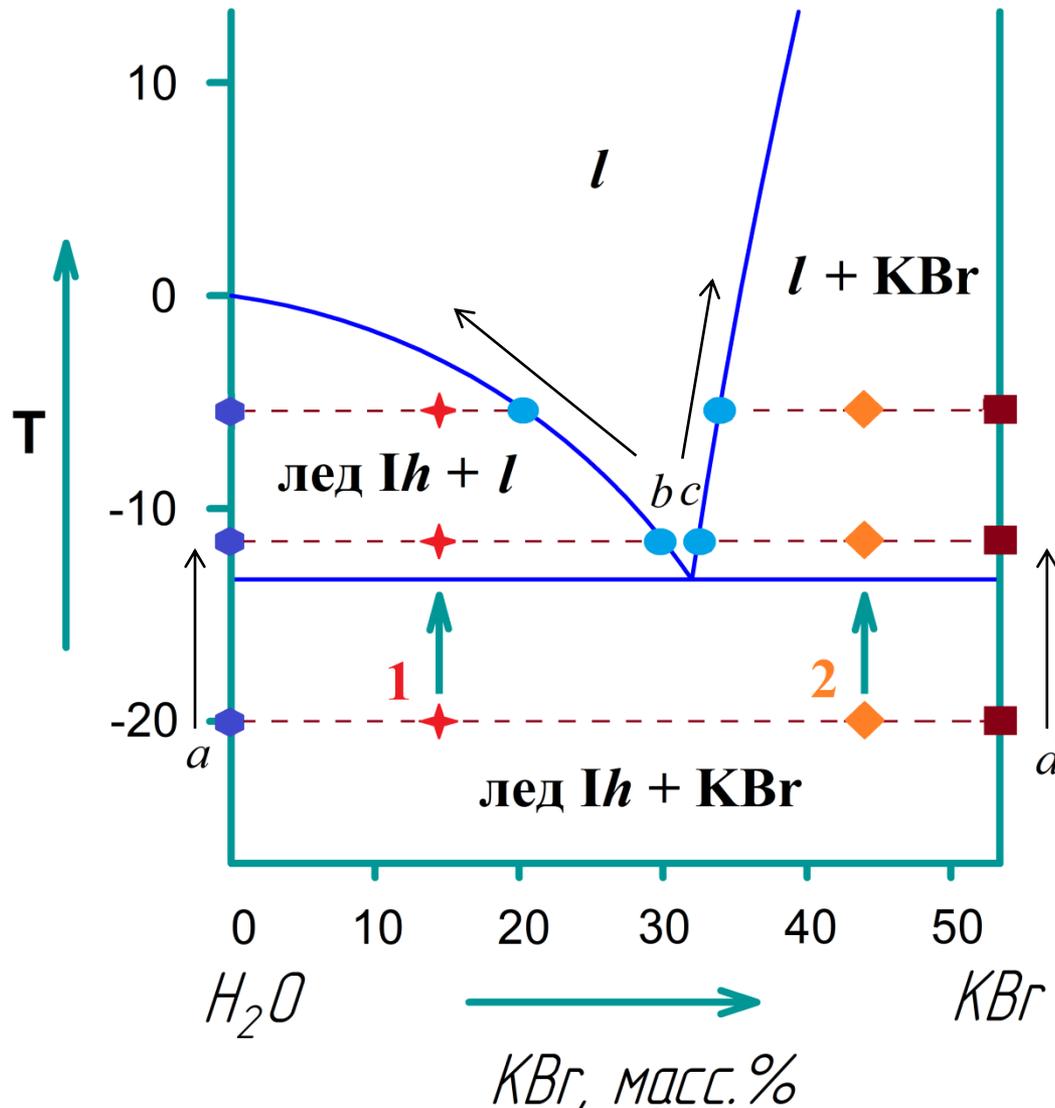
Диаграммы состояния двухкомпонентных систем

Диаграмма плавки эвтектического типа



Диаграммы состояния двухкомпонентных систем

Диаграмма плавки эвтектического типа



Состав 1

Соотношение фаз:

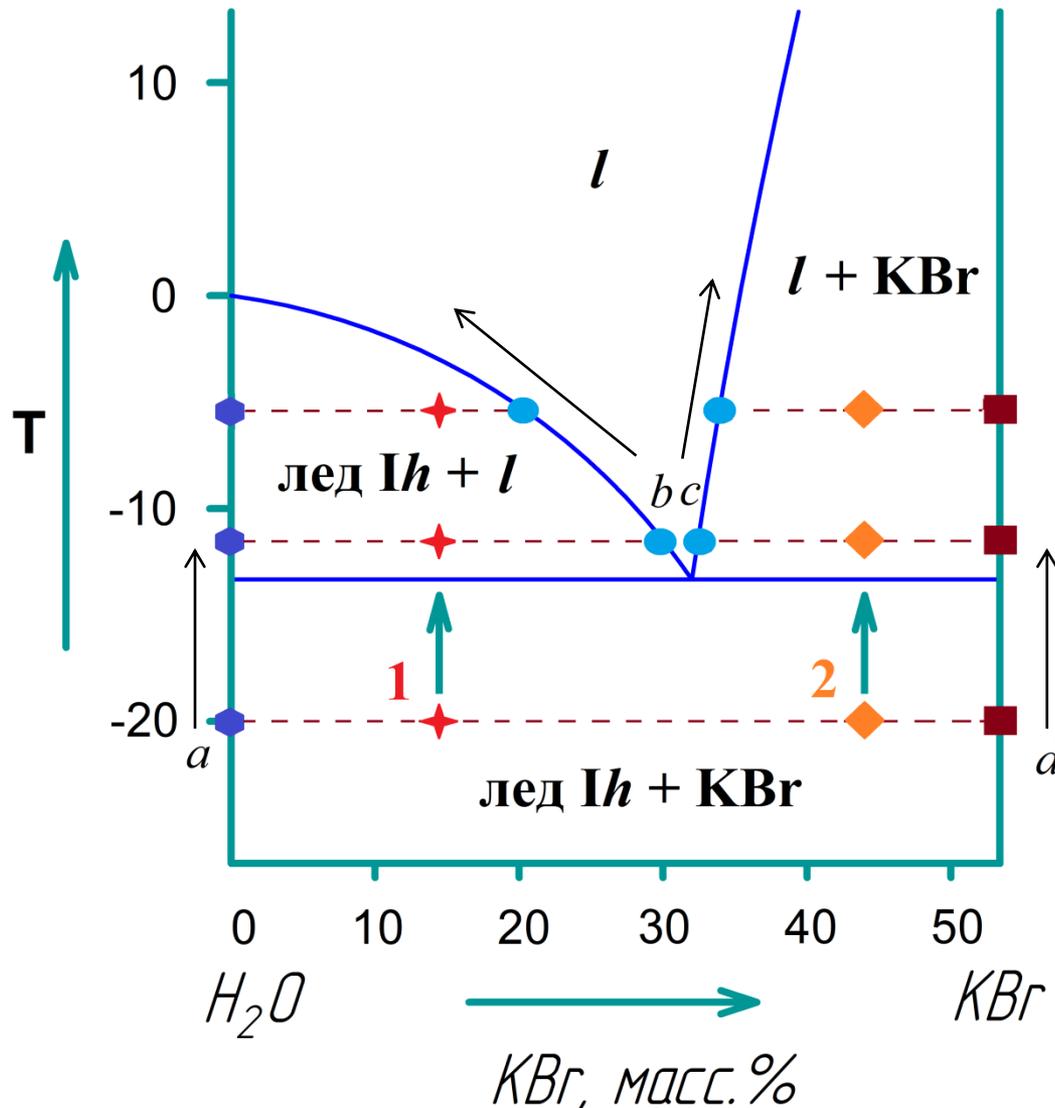
$$\frac{m(\text{лед } Ih)}{m(l)} = \frac{[1 - b]}{[a - 1]}$$

Соотношение фаз:

$$\frac{m(\text{лед } Ih)}{m(KBr)} = \frac{[1 - d]}{[a - 1]}$$

Диаграммы состояния двухкомпонентных систем

Диаграмма плавки эвтектического типа



Состав 2

Соотношение фаз:

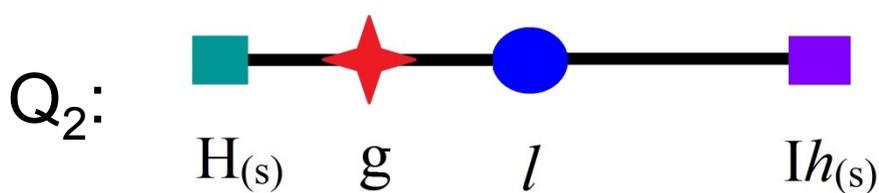
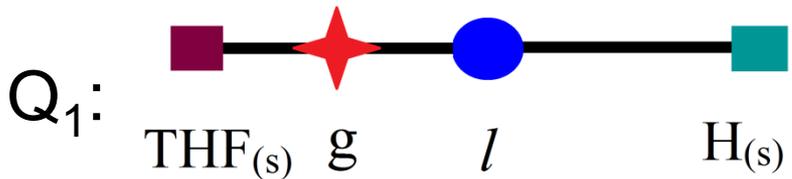
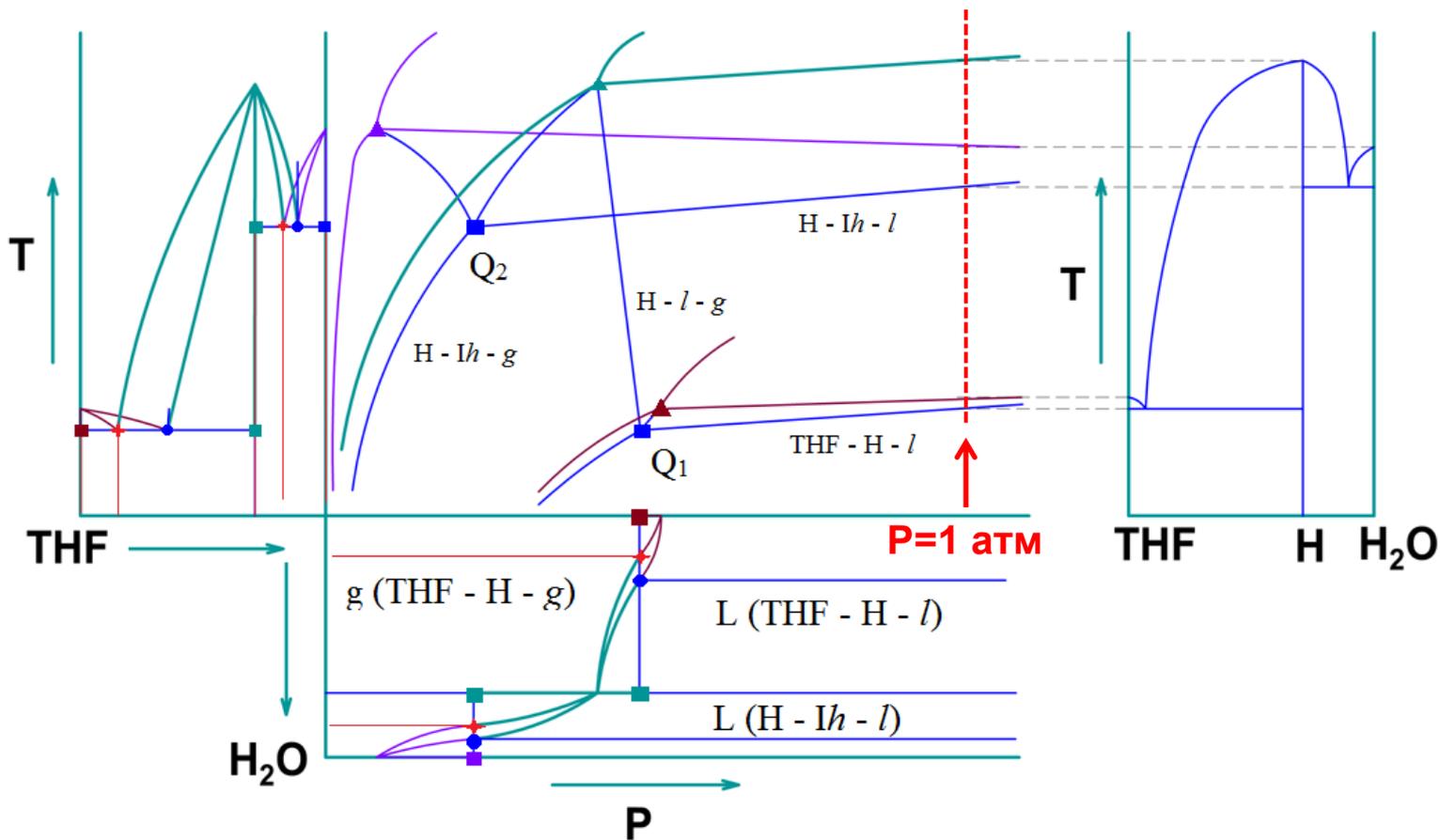
$$\frac{m(\text{KBr})}{m(l)} = \frac{[c - 2]}{[2 - d]}$$

Соотношение фаз:

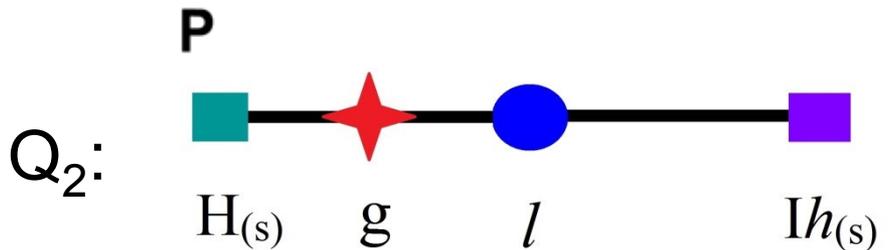
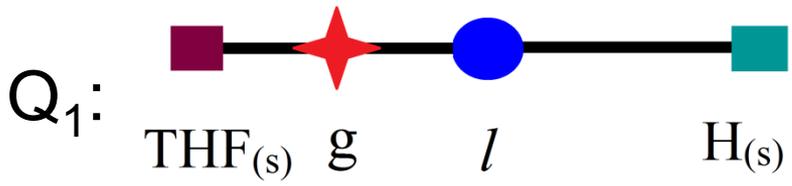
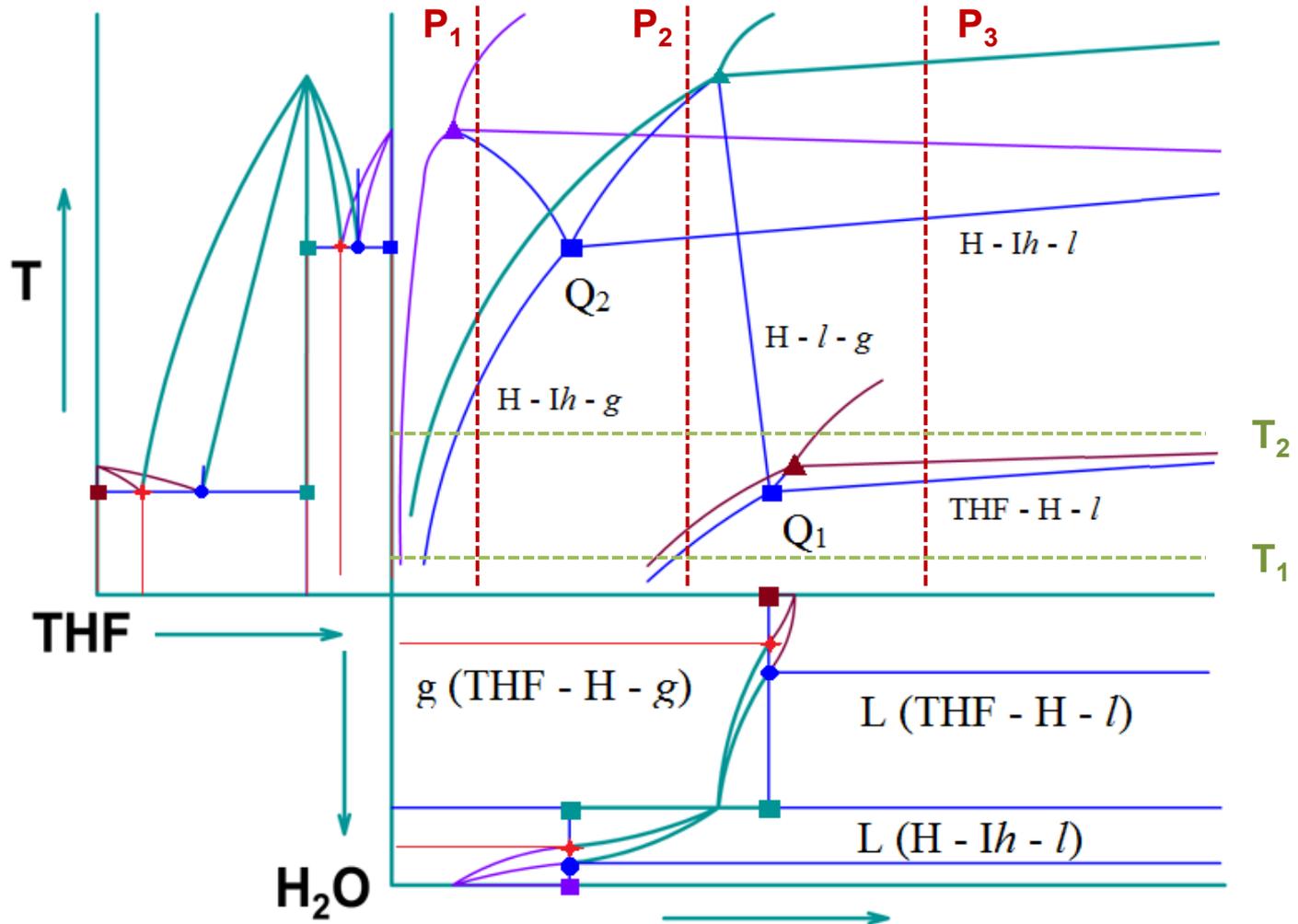
$$\frac{m(\text{лед Ih})}{m(\text{KBr})} = \frac{[2 - d]}{[a - 2]}$$

Диаграммы состояния двухкомпонентных систем

Образование бинарного конгруэнтно плавящегося соединения: РТ-диаграмма, РХ- и ТХ- проекции

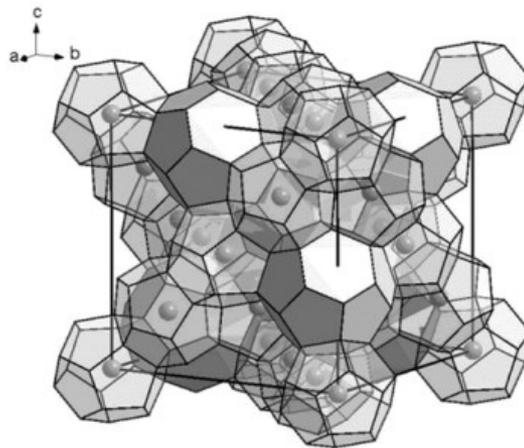
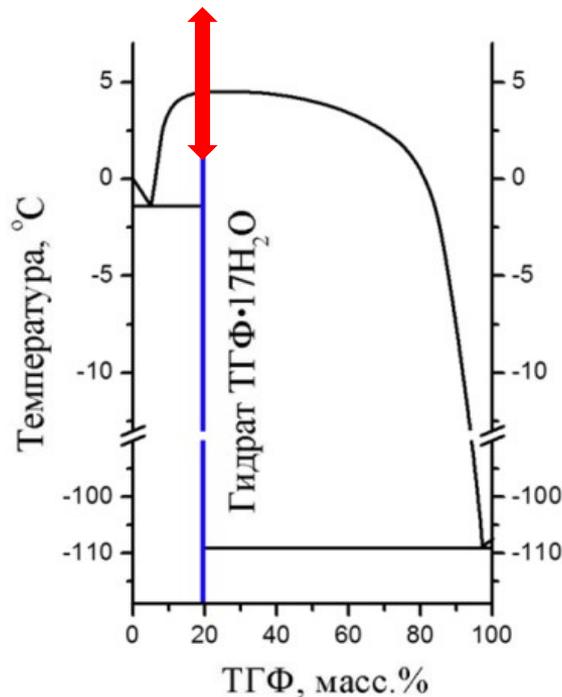


Задание



Диаграммы состояния двухкомпонентных систем

Образование бинарного конгруэнтно плавящегося соединения



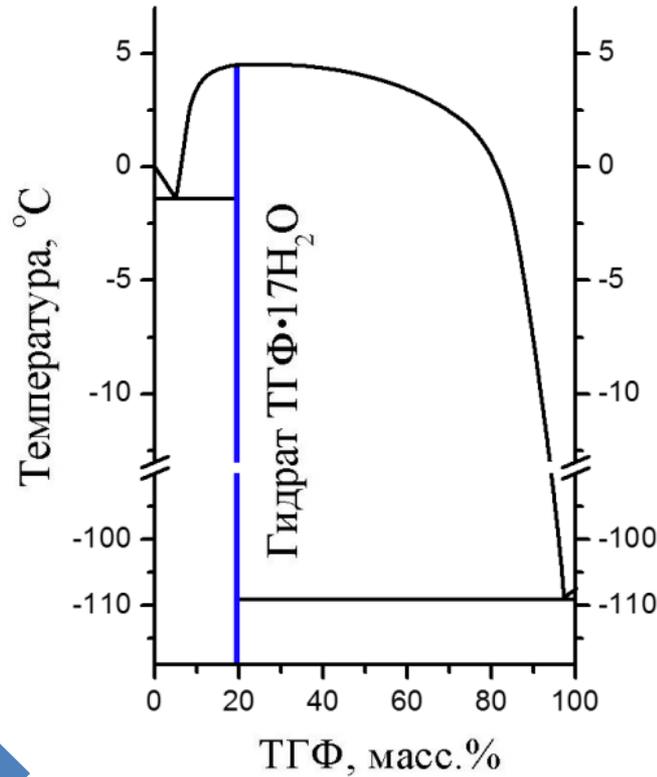
Конгруэнтное плавление
=
состав жидкости
соответствует
составу исходной
твёрдой фазы

Фазовая диаграмма системы тетрагидрофуран (ТГФ) – вода, состав образующегося в системе гидрата выделен цветом;

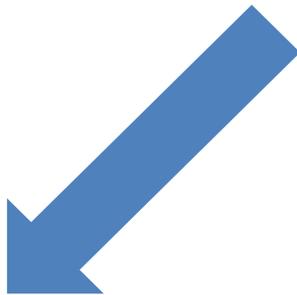
При охлаждении оба компонента (ТГФ и вода) исходного раствора связываются в одно твердое соединение, гидрат КС-II (состав образующегося гидрата выделен цветом на фазовой диаграмме), в котором молекулы воды образуют каркас, где вершины – атомы кислорода, ребра – водородные связи, а в полостях размещены «гости» – молекулы растворителя.

Диаграммы состояния двухкомпонентных систем

Разбиение на независимые подсистемы

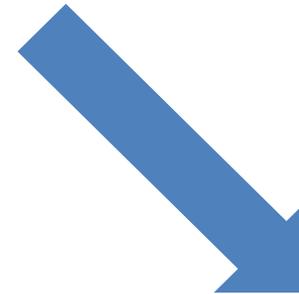


?



Подсистема 1

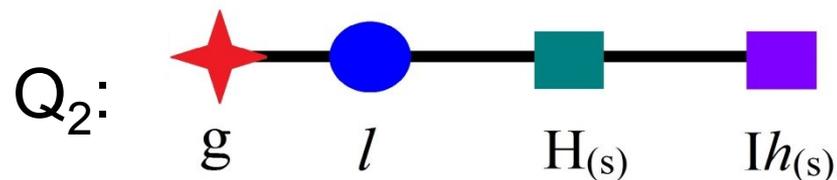
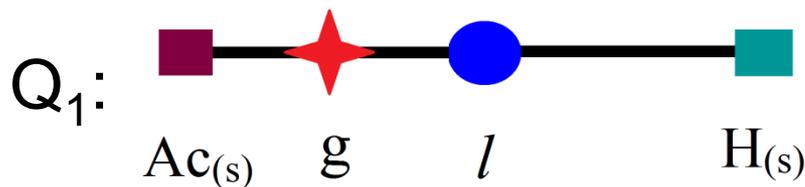
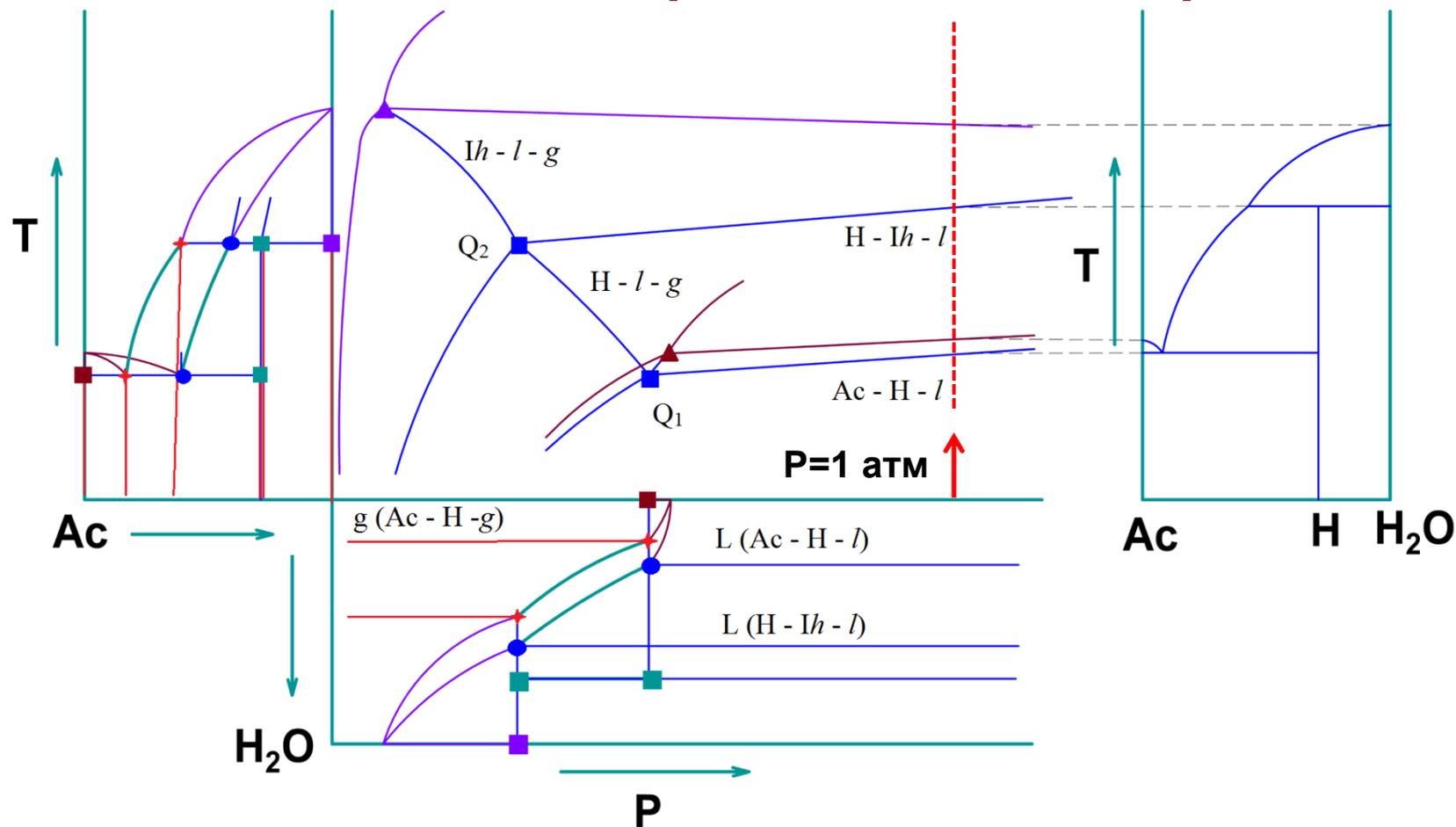
?



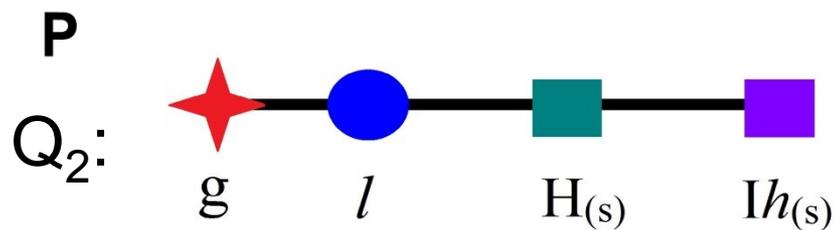
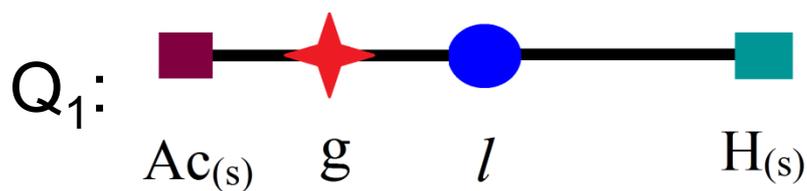
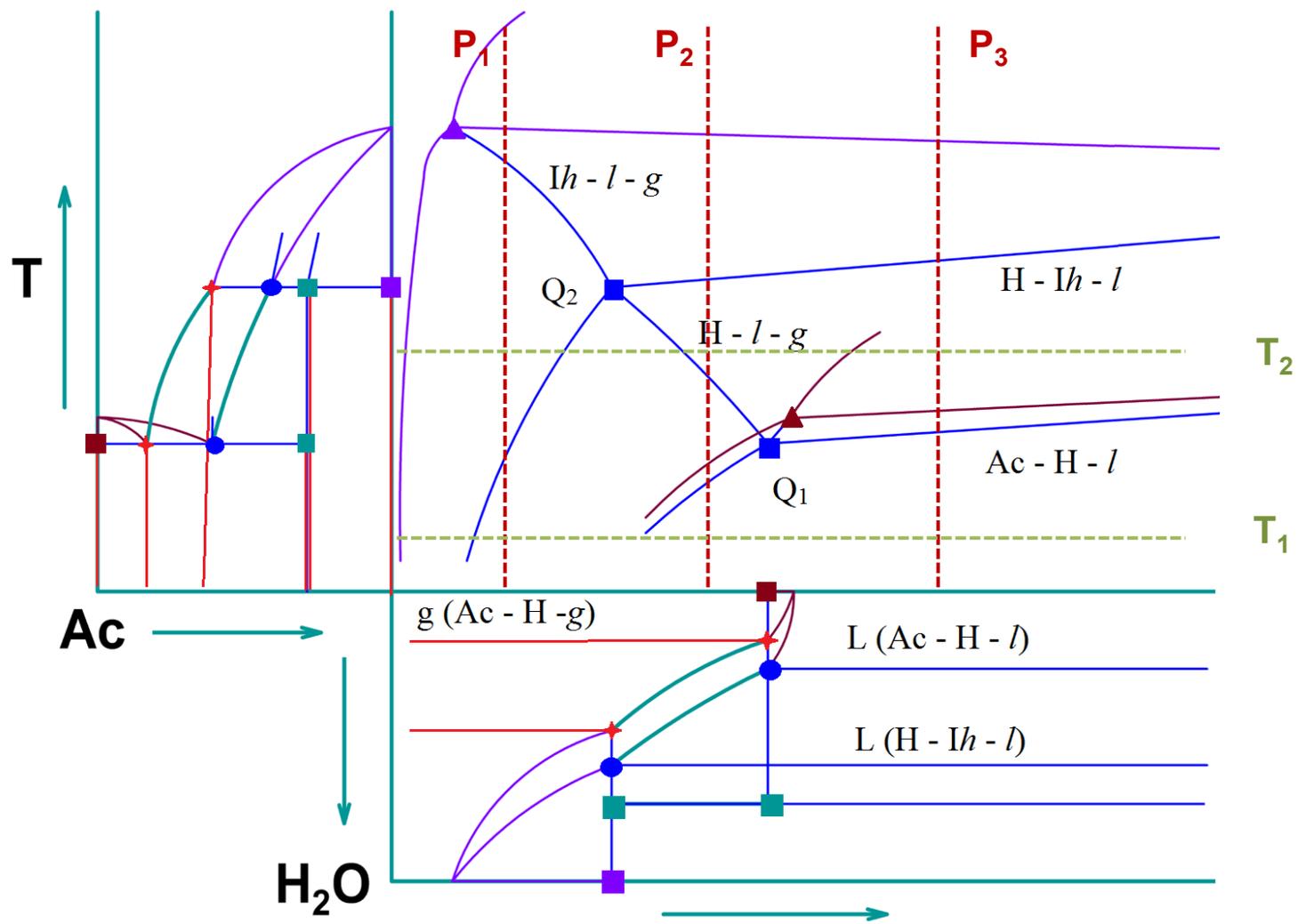
Подсистема 2

Диаграммы состояния двухкомпонентных систем

Образование бинарного инконгруентно плавящегося соединения: РТ-диаграмма, РХ- и ТХ- проекции

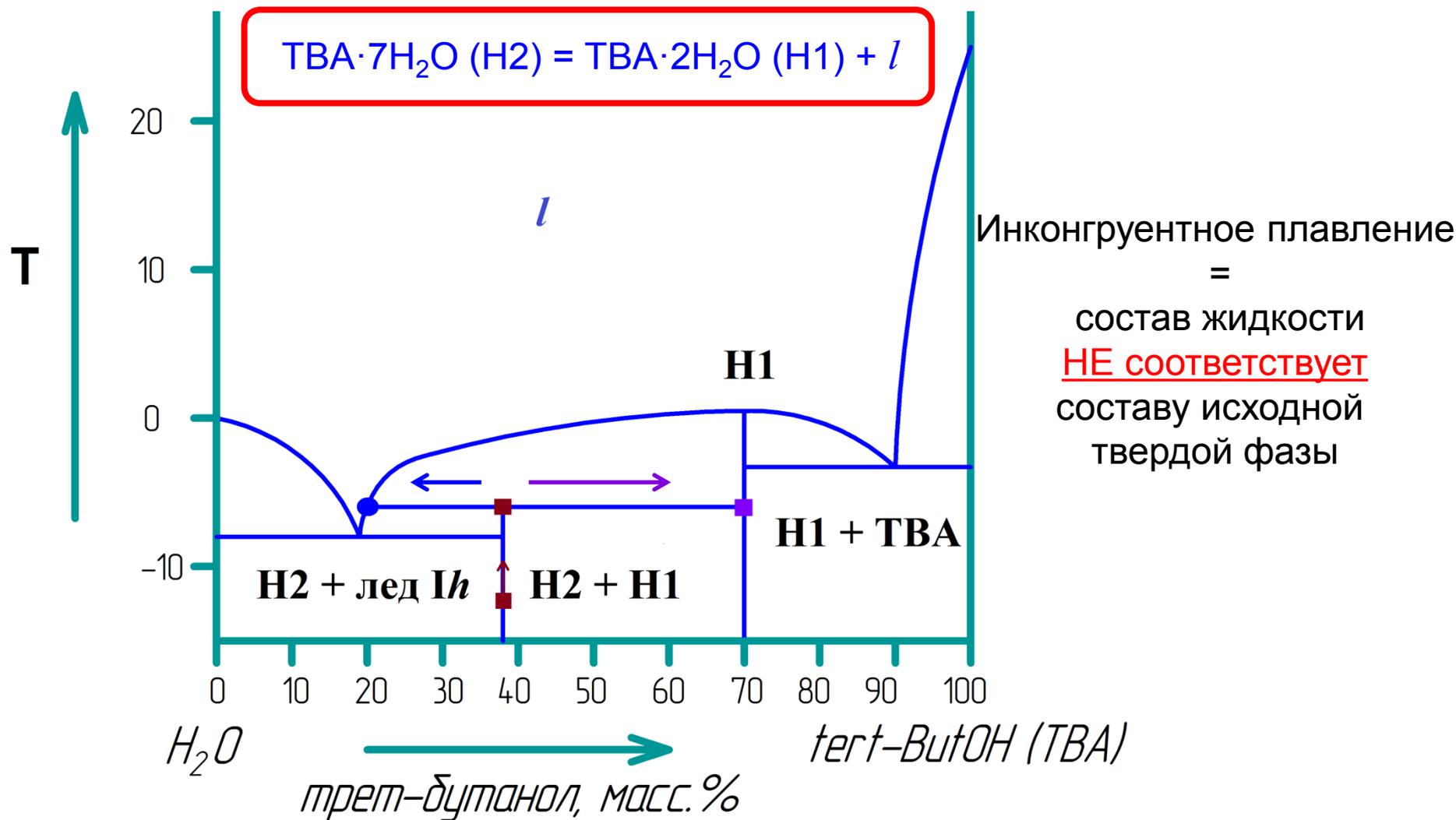


Задание



Диаграммы состояния двухкомпонентных систем

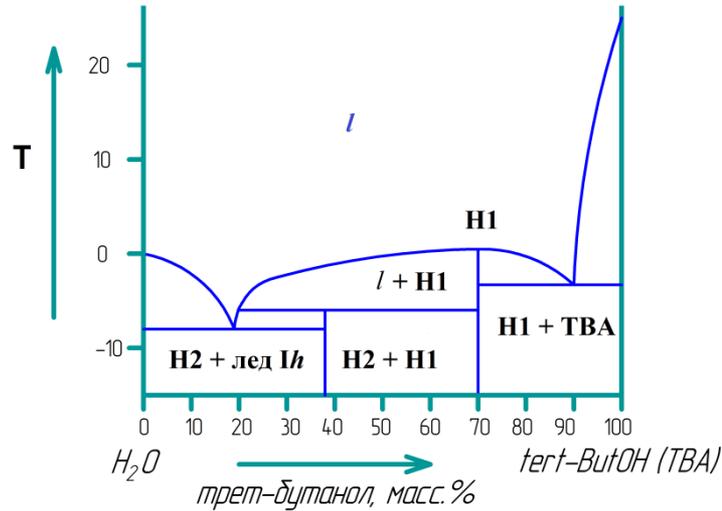
Образование бинарного инконгруентно плавящегося соединения



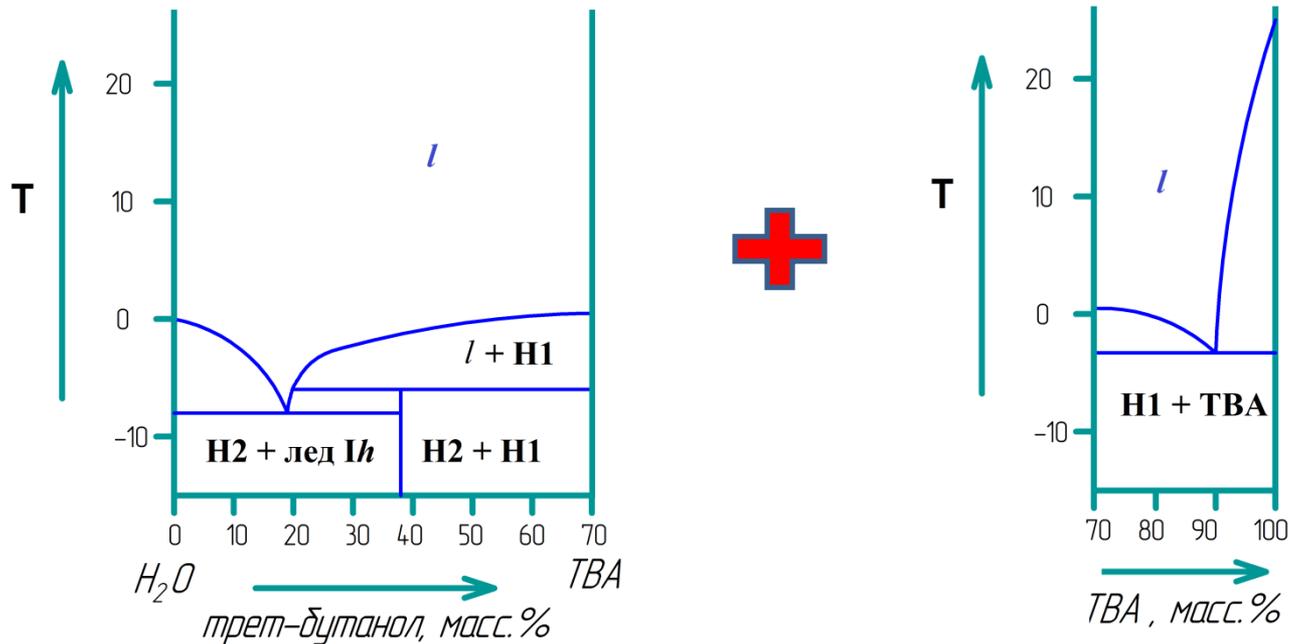
Диаграммы состояния двухкомпонентных систем

Разбиение на независимые подсистемы

БЫЛО:

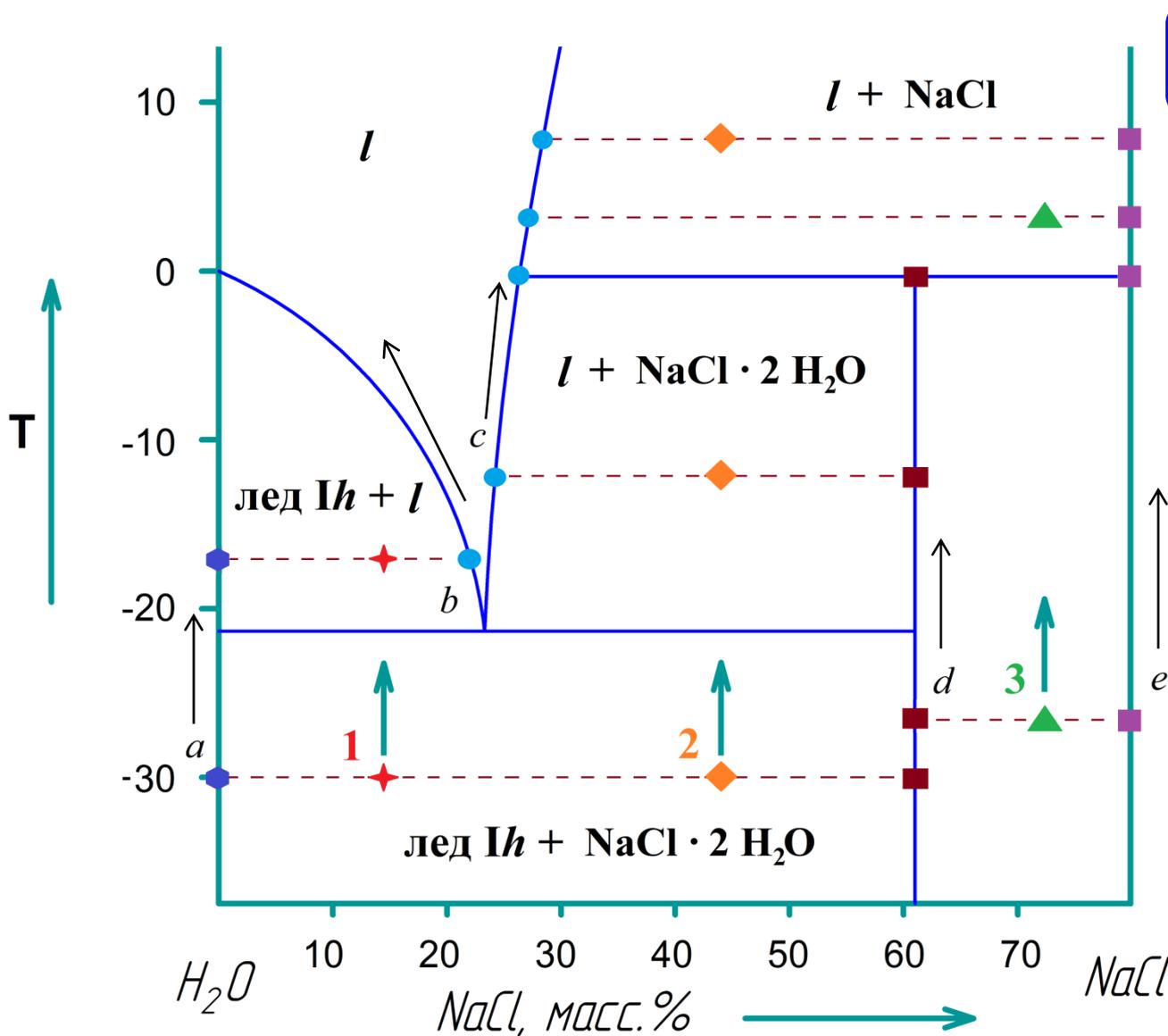


СТАЛО:



Диаграммы состояния двухкомпонентных систем

Диаграмма плавки перитектического типа



Состав 1

Соотношение фаз:

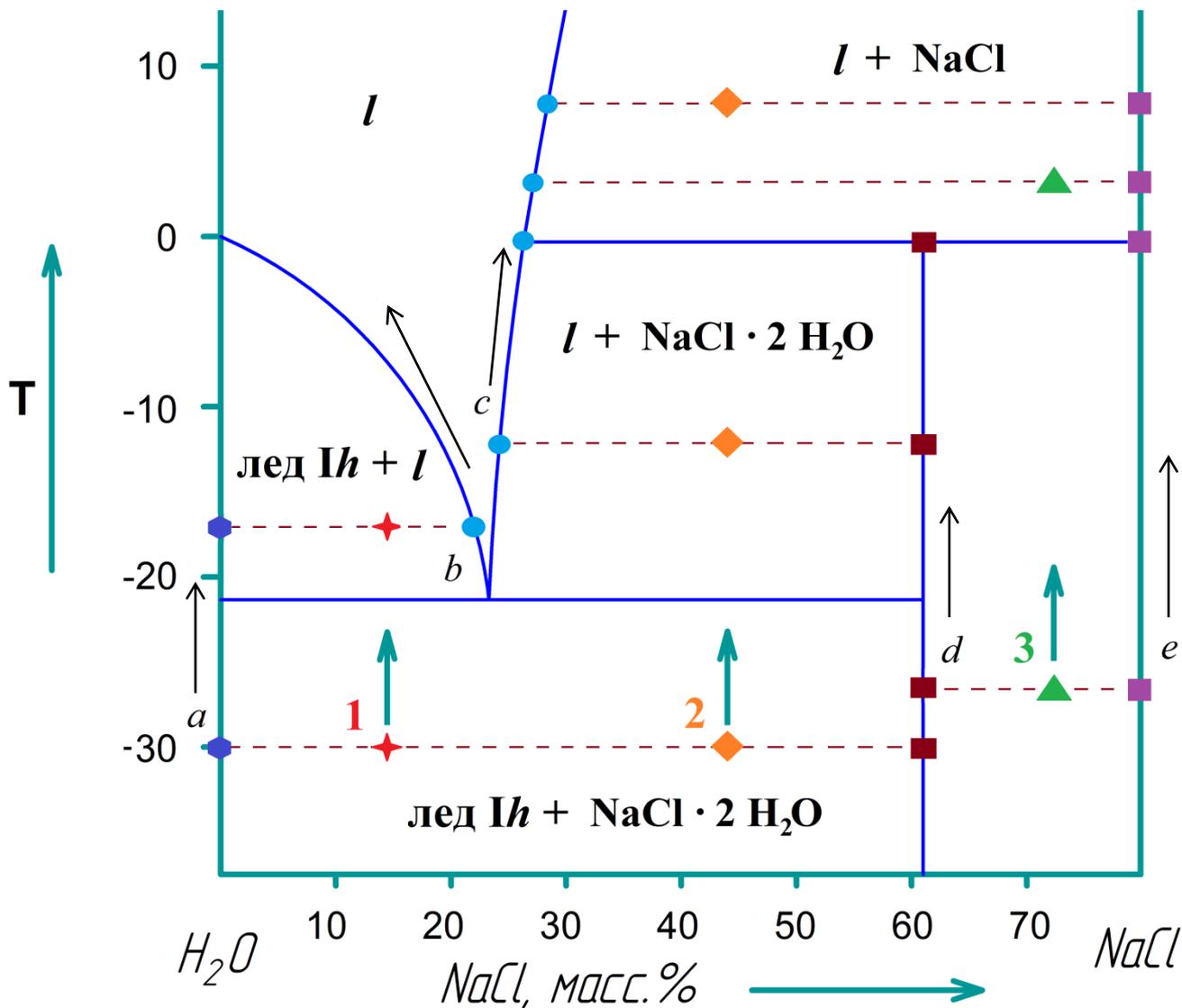
$$\frac{m(\text{лед } Ih)}{m(l)} = \frac{[1 - b]}{[a - 1]}$$

Соотношение фаз:

$$\frac{m(\text{лед } Ih)}{m(\text{гидрат})} = \frac{[1 - d]}{[a - 1]}$$

Диаграммы состояния двухкомпонентных систем

Диаграмма плавки перитектического типа



Состав 2

Соотношение фаз:

$$\frac{m(NaCl)}{m(l)} = \frac{[c - 2]}{[2 - e]}$$

Соотношение фаз:

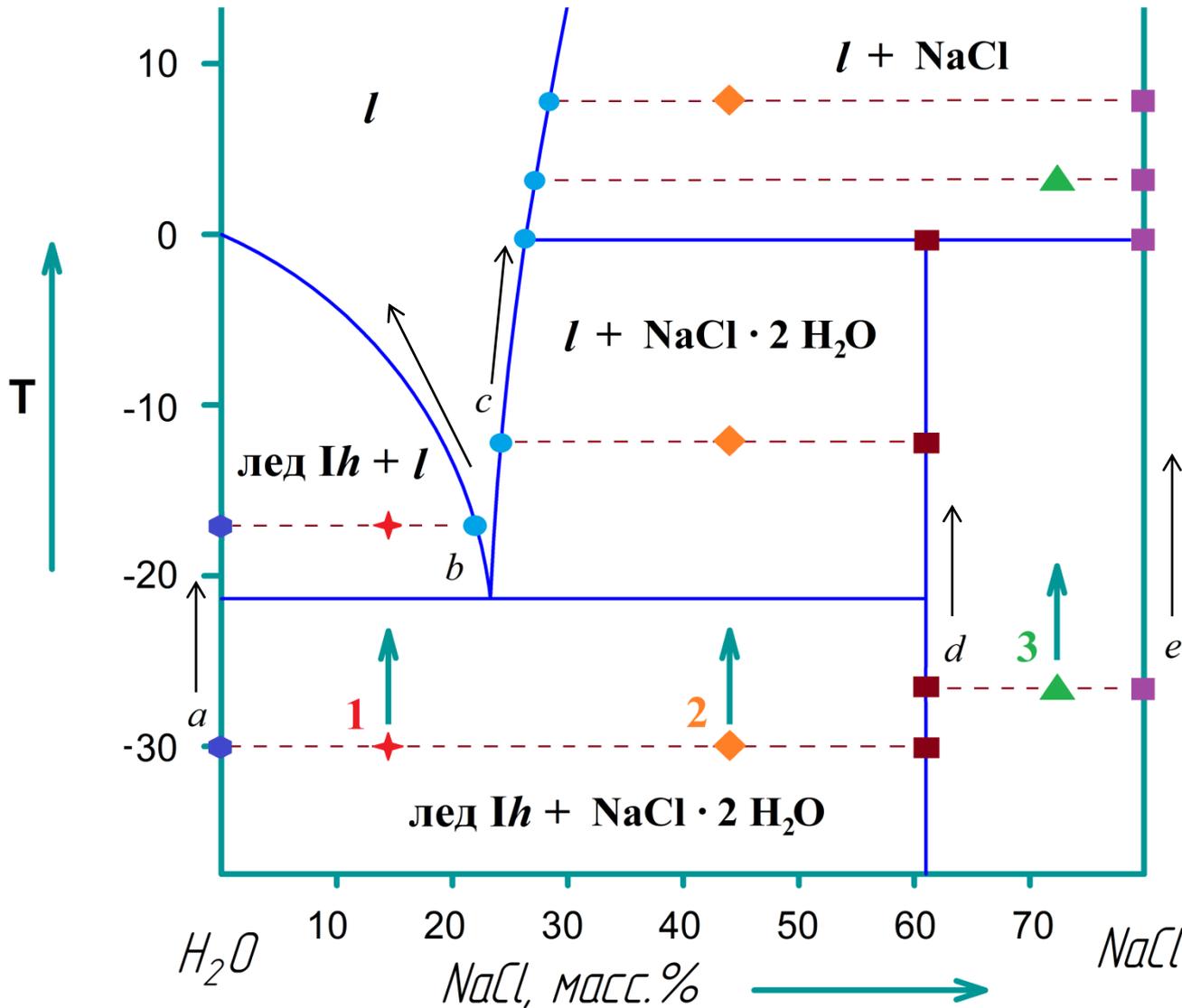
$$\frac{m(\text{гидрат})}{m(l)} = \frac{[c - 2]}{[2 - d]}$$

Соотношение фаз:

$$\frac{m(\text{лед Ih})}{m(\text{гидрат})} = \frac{[1 - d]}{[a - 1]}$$

Диаграммы состояния двухкомпонентных систем

Диаграмма плавки перитектического типа



Состав 3

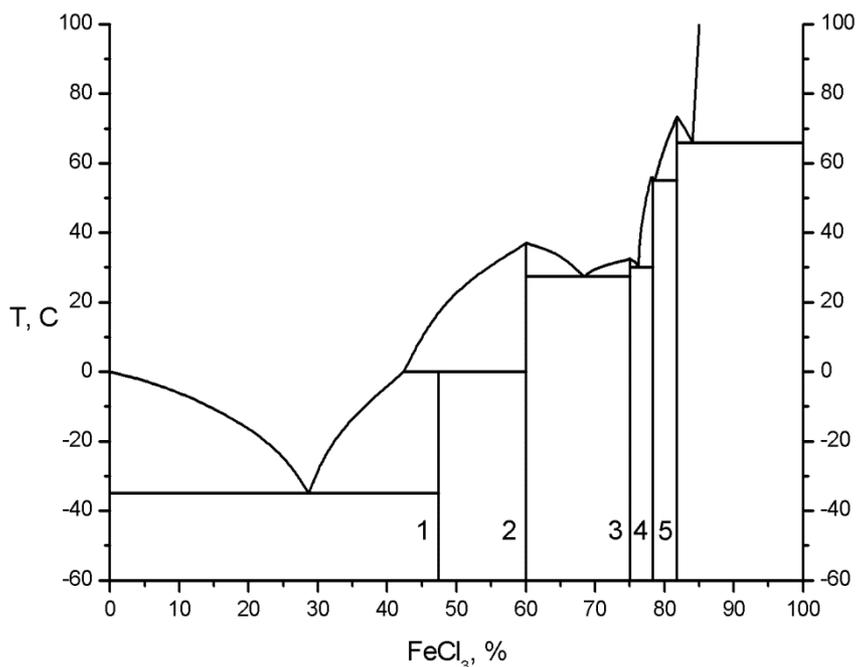
Соотношение фаз:

$$\frac{m(NaCl)}{m(l)} = \frac{[c - 3]}{[3 - e]}$$

Соотношение фаз:

$$\frac{m(NaCl)}{m(\text{гидрат})} = \frac{[3 - e]}{[d - 3]}$$

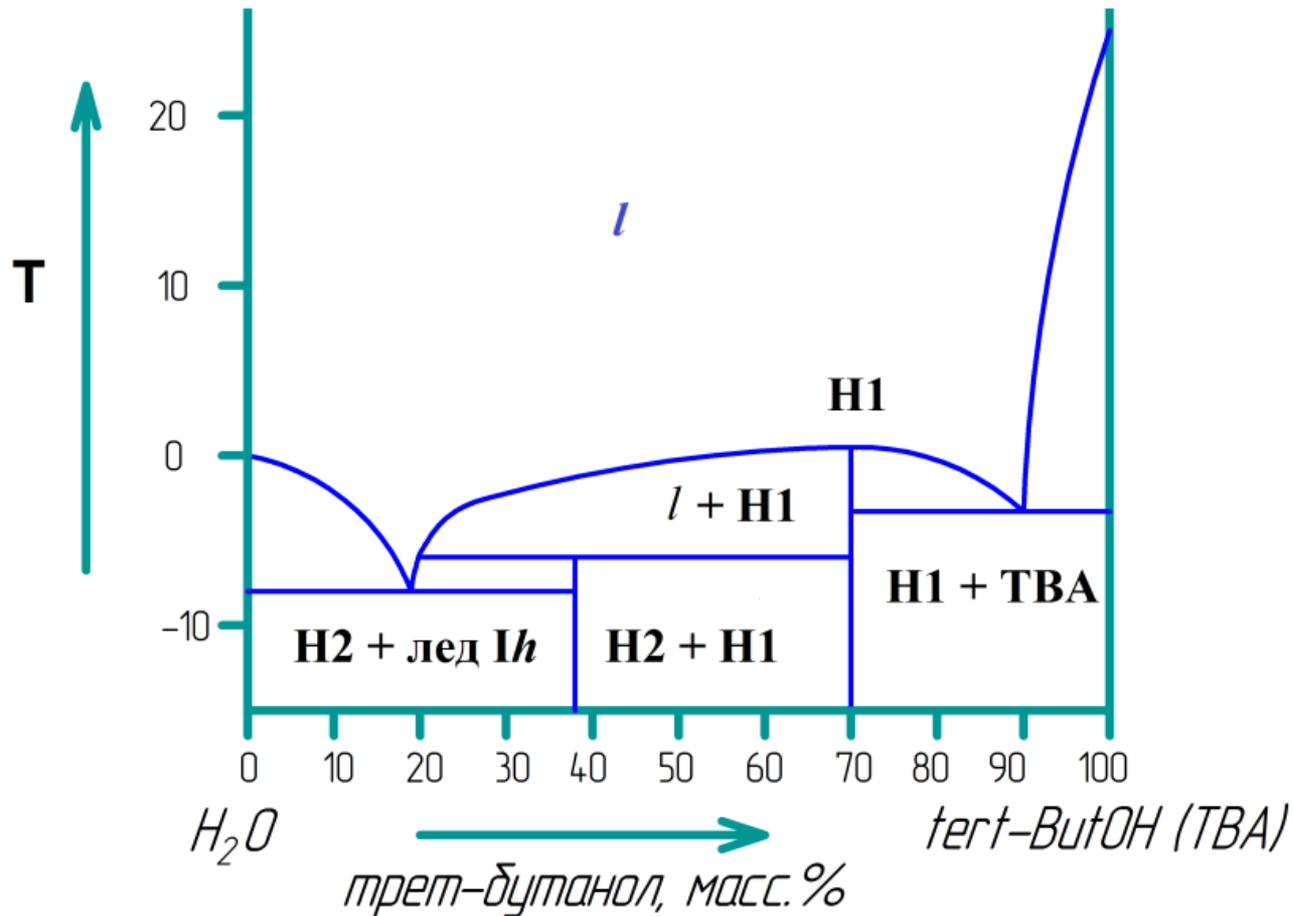
Контрольные вопросы



1. Определите формулы соединений, образующихся в системе FeCl₃ - H₂O (концентрации указаны в массовых процентах). Обозначьте одно- и двухфазные области.
2. Определите состав образующейся жидкой фазы (первой капли жидкости) при нагревании гомогенизированной твердой смеси, содержащей 90% FeCl₃.
3. Для 300 г. смеси, содержащей 10% FeCl₃, рассчитайте количества твердой и жидкой фаз при T=-20°C.
4. При T=-30°C приготовили смесь, состоящую из 1,88 г. соединения «1» и 0,2 г. соединения «5». Определите количество и состав жидкости и находящейся с ней в равновесии кристаллов при T = 20.

Контрольные вопросы

«Задача со звездочкой» :)



Смоделировать строение PT – проекции (+ P_x -, T_x -) диаграммы состояния системы *tert*-бутанол-вода на основании диаграммы плавкости при $P = 1$ атм. Определите составы образующихся гидратов.