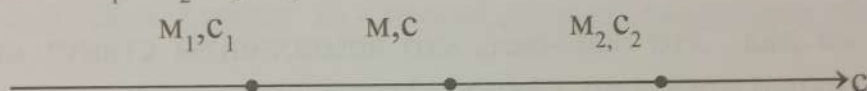


Двухкомпонентные системы

Общие замечания. В такой системе — 4 параметра: p , T , v , x , из них три независимых. Для построения диаграммы необходимо ее трехмерное изображение. Обычно строят сечения ТХ при постоянном давлении, лишь в случае большой разницы в летучести (температуры кипения) компонентов необходимо трехмерное построение.

Для изображения составов используют так называемые барицентрические координаты, в которых сумма концентраций обоих компонентов равна единице или 100%, т.е. весовые или мольные доли или проценты. В таких координатах имеет место правило рычага, позволяющее определить состав смеси двух фаз. Пусть имеется два состава массой m_1 и m_2 с концентрацией c_1 и c_2 . Требуется найти состав их смеси.



Легко видеть, что $m = m_1 + m_2$ и $cm = c_1m_1 + c_2m_2$, следовательно, $m_1(c - c_1) = m_2(c_2 - c)$. Таким образом, состав смеси находится в положении центра тяжести обеих масс и расположен на той же прямой, где и исходные составы.

Термодинамический потенциал есть величина аддитивная, поэтому G механической смеси двух веществ изображается прямой, соединяющей их потенциалы. Если вещества растворимы друг в друге в любых соотношениях, то это означает, что их раствор более устойчив, чем механическая смесь, и кривая зависимости G от состава раствора должна во всех точках располагаться ниже упомянутой прямой (рис. 3).

Отметим, что для идеального раствора

$$G = RTx \ln x + RT(1 - x) \ln(1 - x),$$

и при малых концентрациях А или В ($x = 0$ или 1) кривые $G_{\text{раствора}}(x)$ имеют вертикальные касательные. Ниже приводится ряд схем, характеризующих вывод и общий вид диаграмм состояния. Эти рисунки взяты из книги В.Я. Аносова и др. (см. предисловие), на них это обстоятельство не учтено и не показано, что, однако, несущественно для правильного понимания изображенных рисунков.

Распад растворов. При понижении температуры жидкий или твердый непрерывный раствор может оказаться неустойчивым и рас-

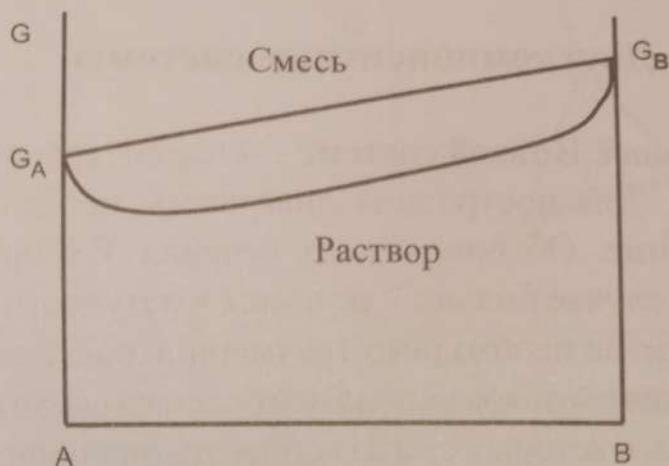


Рис. 3. Зависимость термодинамического потенциала от состава компонентов для их смеси и раствора

пасться на два. Это означает, что компоненты станут ограниченно растворимыми друг в друге (рис. 4).

Если кривая $G_{\text{раствора}}$ начнет изгибаться вверх, то к ней можно будет провести касательную. Это означает, что устойчивой в системе будет механическая смесь двух твердых растворов состава α и β . Непрерывные твердые (или жидкие) растворы останутся лишь на участках A α и β B.

На диаграмме $T(x)$ началу изгиба $G_{\text{раствора}}$ и появлению двух точек перегиба соответствует верхняя критическая точка, отвечающая за

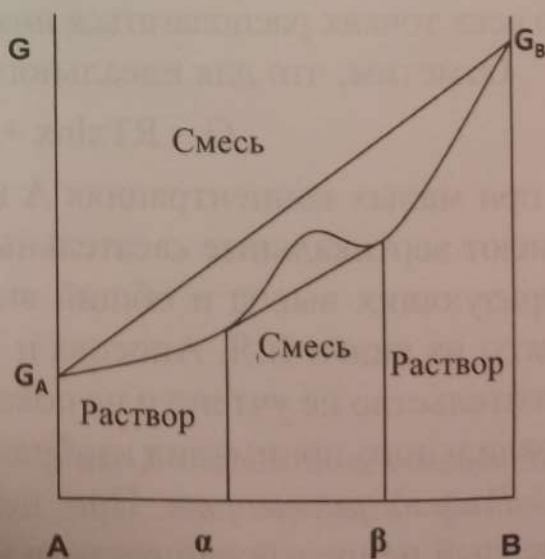


Рис. 4. Схема, поясняющая распад непрерывных растворов

температуру начала распада твердого раствора. При дальнейшем понижении температуры от T_1 к T_3 область ограниченной растворимости компонентов будет расширяться. Вид такой диаграммы показан на рис. 5. Следует отметить, что возможна и другая ситуация, когда распад раствора на два происходит не при понижении температуры, а при ее повышении. Тогда будет наблюдаться нижняя критическая точка. Кроме того возможно и появление двух критических точек: верхней и нижней. В этом случае область распада на диаграмме $T(x)$ ограничена замкнутой кривой.

Система с эвтектикой. Это случай, когда компоненты в любых соотношениях полностью растворимы в жидкой фазе и совершенно не растворяются в твердой. При высокой температуре устойчива жидкая фаза и ее кривая $G(T)$ расположена ниже прямой термодинамического потенциала смеси твердых фаз. При низкой температуре ситуация обратная. Поэтому при понижении температуры обе линии

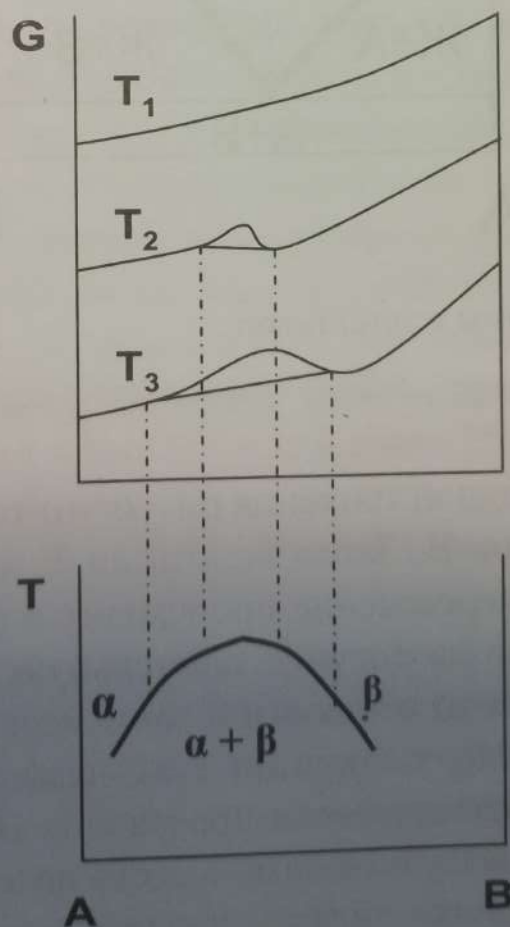


Рис. 5. К выводу диаграммы с распадом непрерывного раствора

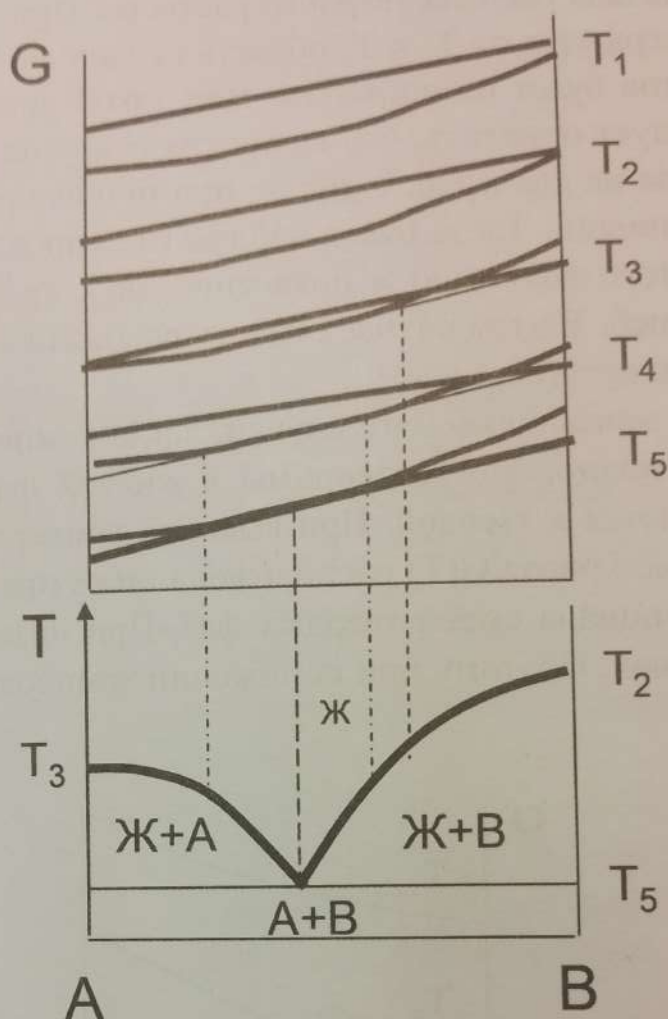


Рис. 6. Вывод диаграммы с эвтектикой

сначала касаются в одной точке: на рис. 6 это точка T_2 — температура плавления кристаллов B. Затем вплоть до T_3 (температуры плавления кристаллов A) пересечение происходит в одной точке и можно провести показанную на рисунке касательную. В этой области температур между составом жидкости в точке касания и кристаллами B существует равновесие, т.е. кривая $T(x)$, называемая кривой ликвидуса, есть кривая растворимости кристаллов B. Ниже T_3 вплоть до T_5 пересечение линий термодинамического потенциала происходит в двух точках, и появляется область сосуществования кристаллов A и жидкости. При температуре T_5 линии термодинамического потенциала касаются друг друга и имеет место трехфазное — невариантное

равновесие ($f = 1 + 2 - 3 = 0$). Точка касания называется эвтектической точкой. При более низких температурах в системе существует только механическая смесь двух твердых фаз. Если при температуре эвтектики продолжать подводить или отводить тепло, температура в системе не будет меняться, пока все твердое не расплавится или жидкость не затвердеет.

Таким образом, на этой фазовой диаграмме имеются поля существования жидкости, жидкости и кристаллов и смеси двух твердых фаз. Легко проследить как процесс охлаждения расплава (или раствора) любого состава, так и процесс нагревания твердых фаз. Так, последняя капля жидкости при охлаждении и первая капля при нагревании твердого всегда будет иметь эвтектическую концентрацию. Используя правило рычага и зная состав системы, можно определить, сколько жидкости и кристаллов находится в равновесии при данной температуре.

Диаграммы с эвтектикой весьма распространены. В частности система $\text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ относится к этому типу, поскольку вода не входит в состав кристаллов соли. Ее эвтектическая температура – около -17°C , и в этой точке состав примерно равен 20 вес.% NaCl . Поэтому в гололед снег посыпают солью. Поскольку температура эвтектики существенно ниже температуры замерзания воды, лед начинает таять.

Твердые и жидкие растворы. Вывод этих диаграмм показан на рис. 7. Когда в высоко- и низкотемпературных фазах компоненты образуют раствор при любом составе исходной смеси, при охлаждении возможны три случая: (1) кривые $G(x)$ пересекаются в одной точке, (2 и 3) кривые пересекаются в двух точках, причем касание происходит в начале (2) или в конце (3) охлаждения. Других вариантов диаграмм быть не может. Кривая $T(x)$, характеризующая состав твердой фазы, находящейся в равновесии с жидкой (кривая ликвидуса), называется кривой солидуса.

Неограниченные твердые растворы образуются, если структура А и В одинакова, а атомные радиусы мало отличаются ($< 10\text{--}15\%$). Между жидкостью и газом всегда имеет место первый случай. Третий случай имеет место, в частности, для системы жидкость – газ в случае раствора воды (А) и этилового спирта (В). Точка М' называется азеотропной и соответствует 96 вес.% спирта.

Ограниченная растворимость компонентов в твердой фазе. Возможны два варианта пересечения кривых термодинамического потен-

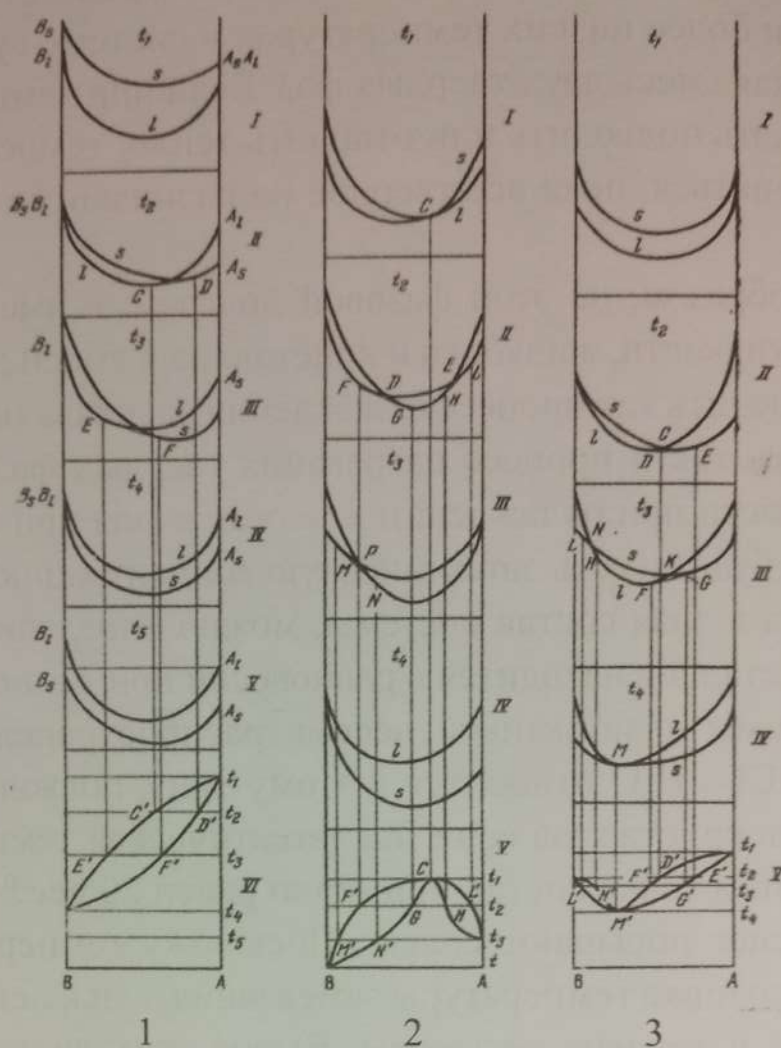


Рис. 7. Три случая фазовых диаграмм с образованием твердых растворов

циала жидкой и твердой фаз: трехфазное равновесие наступает, когда G жидкости пересекает G твердого в двух точках (рис. 8 справа) или в одной (рис. 8 слева).

Введем понятие равновесного коэффициента распределения примеси между твердой и жидкой фазами: $k_0 = C_T/C_{ж}$, где C_T и $C_{ж}$ — концентрация примеси в твердой и жидкой фазе. При малом содержании примеси (меньше нескольких процентов) соответствующие участки кривых ликвидуса и солидуса можно аппроксимировать прямыми линиями. Это означает, что величина k_0 является постоянной и не зависит от концентрации примеси (разумеется лишь там, где принятая аппроксимация справедлива). Величина k_0 может быть как меньше, так и больше единицы. Так, концентрация примеси A в кристаллах B на приведенных рисунках меньше, чем в жидкости; концентрация

Рис. 8. Ограни

примеси B в
больше, чем
В неравн
зависит от р
Полимер
иот полиме
ни образую
случая. На р
перехода, на
Образова
иные (C) п
представляет
на рис. 10

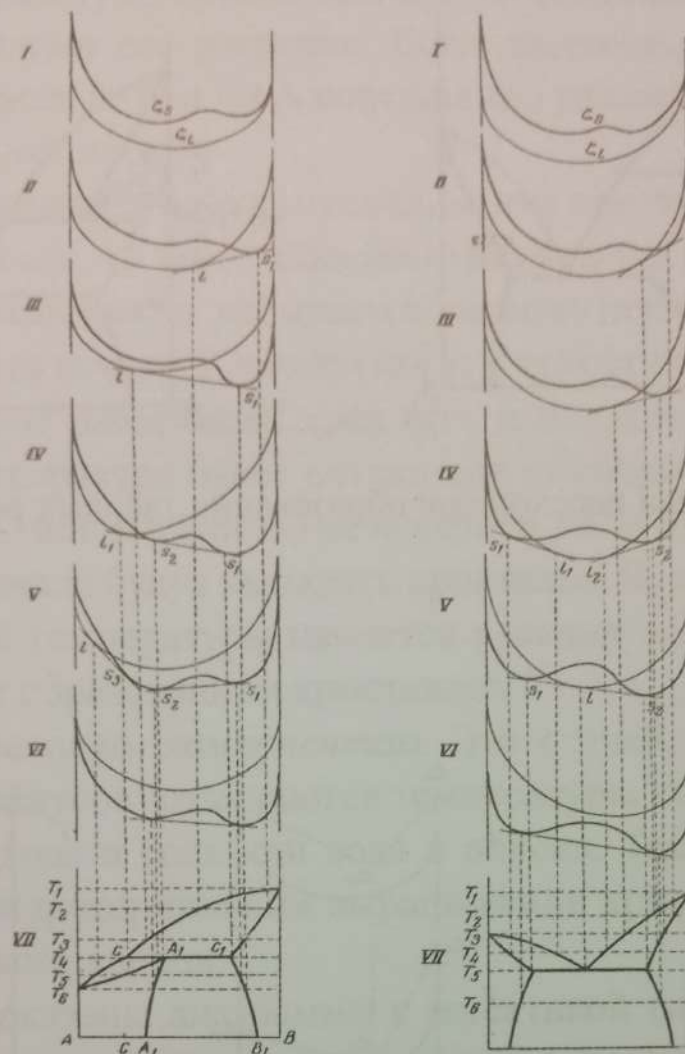


Рис. 8. Ограниченная растворимость компонентов в твердой фазе

примеси В в кристаллах А на правом рисунке меньше, а на левом больше, чем ее содержание в жидкой фазе.

В неравновесных условиях коэффициент распределения примеси зависит от ряда факторов и отличается от k_0 .

Полиморфные переходы. Если кристаллы компонента А испытывают полиморфный переход при температуре T_1 и обе модификации образуют твердые растворы с компонентом В, то возможны два случая. На рис. 9 слева компонент В повышает температуру фазового перехода, на рис. 9 справа — понижает.

Образование химических соединений. Когда образующееся соединение (С) плавится без разложения, фазовая диаграмма такой системы представляет собой сумму двух диаграмм А+С и С+А, как это видно на рис. 10 слева. Такое плавление называется конгруэнтным.

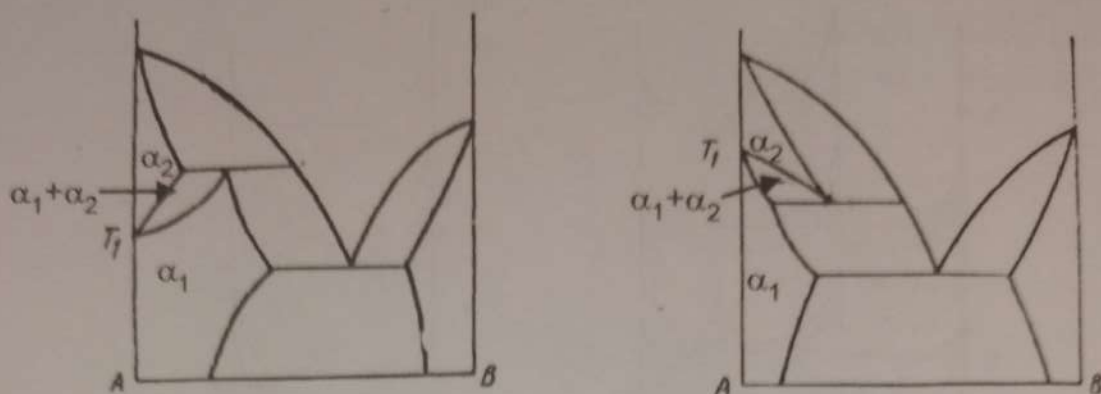


Рис. 9. Полиморфный переход при образовании твердых растворов

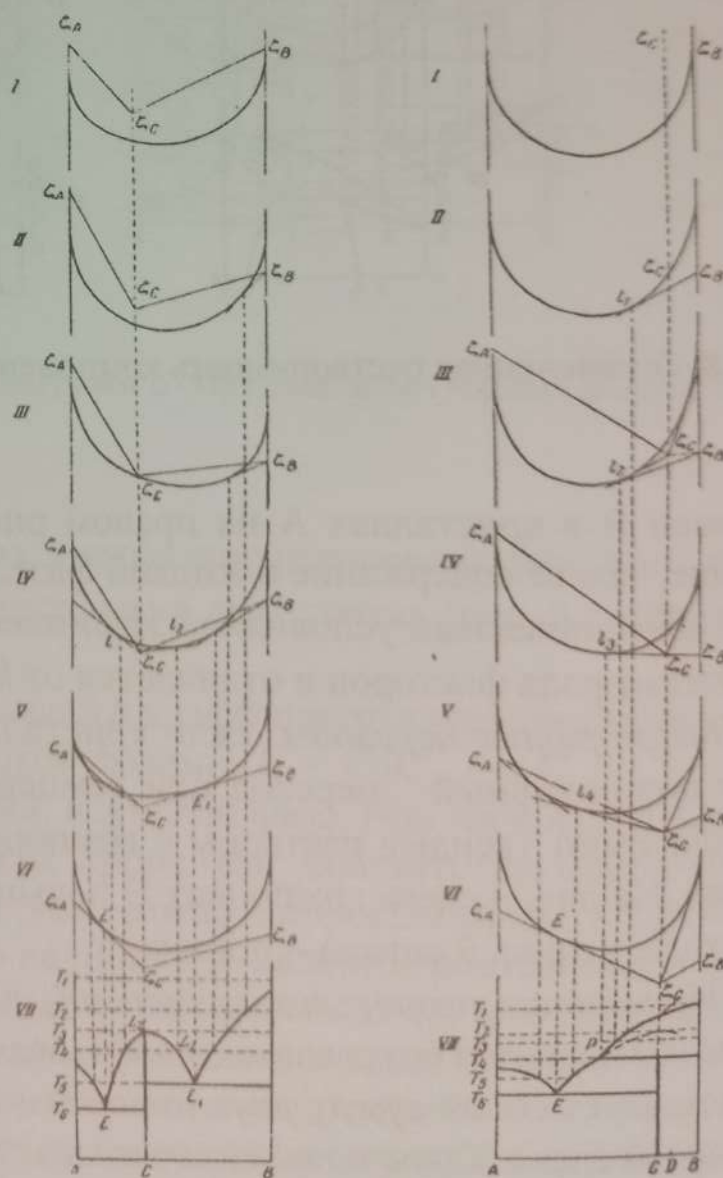


Рис. 10. Конгруэнтное и инконгруэнтное плавление соединения С

Кривизна максимума кривой ликвидуса соединения С зависит от степени диссоциации его расплава. Если диссоциации нет – состав расплава в системах А+С и С+А совершенно разный, и максимум является сингулярной точкой.

Если при нагревании двойного соединения оно разлагается на кристаллы В и жидкость, то такое плавление называется инконгруэнтным, а температура разложения называется перитектической (см. рис. 10 справа). В перитектической точке (как и в эвтектической) имеет место неинвариантное равновесие трех фаз, и несмотря на подвод или отвод тепла, температура будет оставаться постоянной, пока одна из фаз (кристаллы С или жидкость) не исчезнет. Если охлаждать расплав состава С, то сначала будут выпадать кристаллы В, а при достижении перитектической температуры начнется реакция между расплавом и кристаллами В с образованием кристаллов С.

Система с летучим компонентом. Это случай, когда сильно (на сотни и более градусов) отличаются температуры кипения компонентов. Например, вода и соль или вода и окисел. Такое имеет место в природе и при гидротермальном выращивании кристаллов, в частности, синтетического кварца.

На рис. 11 показаны диаграммы с эвтектикой типа вода–соль при постоянном давлении p_1 (слева) и $p_2 < p_1$ (справа). При уменьшении давления температура плавления меняется незначительно, а температура кипения существенно уменьшается. Поэтому кривые равновесия газа и жидкости перемещаются в область более низких температур и могут достигнуть кривой ликвидуса компонента А. Возникает трехфазное равновесие между твердым А, жидкостью состава С и газовой фазой состава Р при температуре A''' (см. диаграмму справа). Такая же ситуация имеет место при температуре A^{IV} (точки R и Q). В промежутке между этими температурами твердая фаза находится в равновесии с газом. Жидкость состава С содержит много летучего компонента, и в ней велики внутренние напряжения, поэтому при охлаждении она вскипает. Это явление называется ретроградным кипением. Таким образом, если нагревать твердую смесь компонентов А (соль) и В (лед), при некоторой температуре появится капля раствора эвтектического состава (Е). После полного плавления льда раствор соли будет нагреваться дальше и при температуре A^{IV} начнет кипеть. В образующемся паре будет присутствовать компонент А. Когда жид-

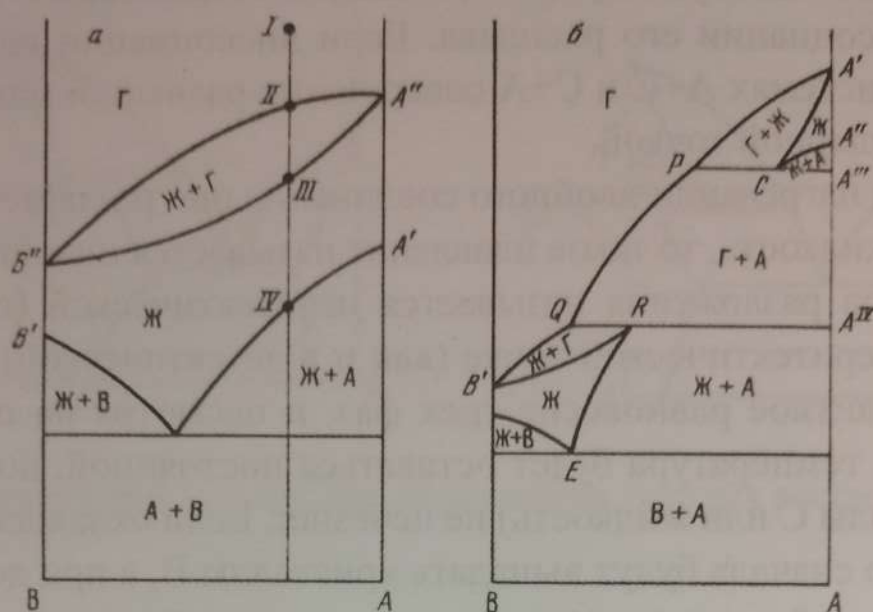


Рис. 11. Система с летучим компонентом В при разном давлении

кость выкипит, температура продолжит расти и содержание А в газовой фазе будет увеличиваться. При температуре A''' вновь появится жидкость.

Построив подобные диаграммы при разных давлениях, можно получить полную pT -диаграмму. Заметим здесь, что трехфазная кривая (Ж+Г+А) в координатах pT должна иметь экстремум. Действительно, $dp/dT = Q/T\Delta v$. Величина Δv всегда больше нуля, так как газ имеет большой объем. Теплота же процесса превращения жидкости в газ и твердую фазу зависит от состава жидкости и газа $Q = N_A Q_{\text{плавления}} - N_B Q_{\text{кипения}}$, здесь N_A и N_B — количества компонентов в жидкости. Без большой погрешности можно считать, что газ почти целиком состоит из летучего компонента. Поэтому для жидкости некоторого состава Q и dp/dT равны нулю.

Полная диаграмма состояния и ее проекции показаны на рис. 12.

При еще большей разнице в летучести компонентов (например, в системе кварц–вода) критическая кривая, соединяющая в двухкомпонентной системе критические точки однокомпонентных систем, пересекает в нижней (Р) и верхней (Q) точках поверхность сосуществования жидкой, твердой и газообразной фаз. Последняя будет разделена на две части, между которыми располагается область флюидов. Верх-

Рис. 12. Трехфазная кривая (Ж+Г+А) и ее проекции

нюю критическую точку, но не критическую, а температуру в автоклаве 234°C, а параметры критической точки

Общие замечания: Р. Т. — критическая температура, Р. Т. — критическое давление

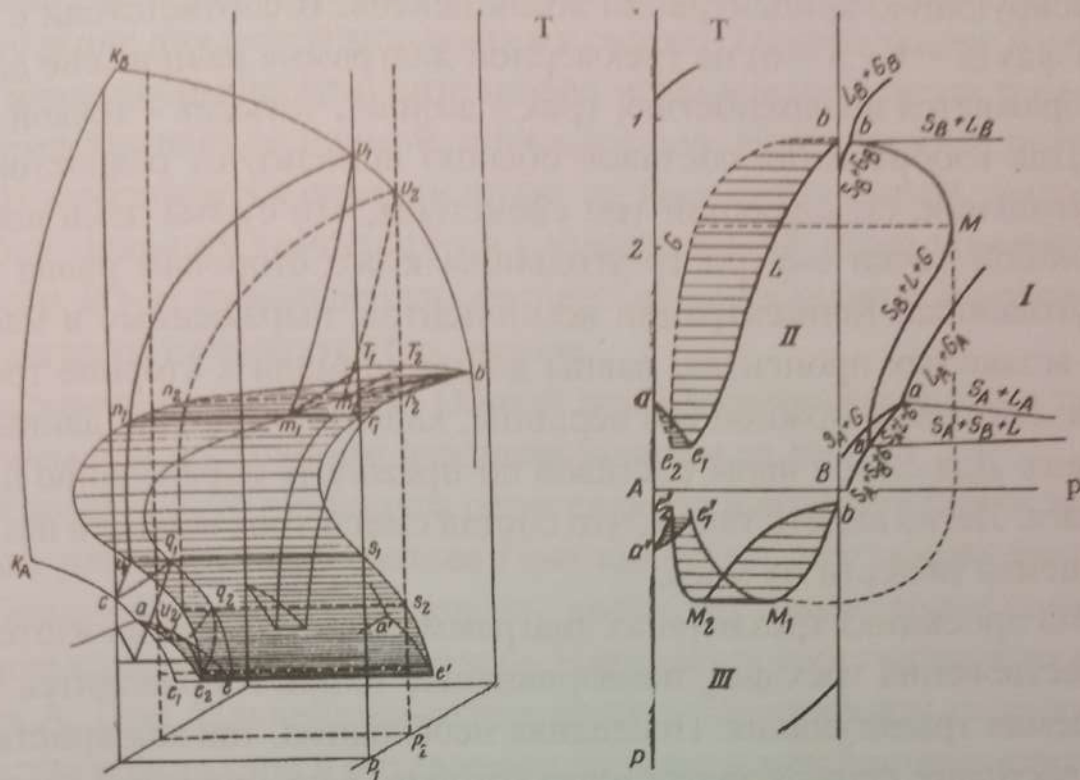


Рис. 12. Трехмерная диаграмма двойной системы с летучим компонентом (А) и ее проекции на координатные плоскости

ную критическую точку экспериментально часто не удается обнаружить, но несомненный признак ее существования – явление ретроградной растворимости твердой фазы в жидкой, когда при повышении температуры увеличение растворимости сменяется ее уменьшением. В автоклаве растворимость кварца в воде начинает снижаться выше 234°C , а параметры критической точки (Р) практически совпадают с параметрами критической точки воды. Определить положение верхней критической точки пока не удалось.

Трехкомпонентные системы

Общие замечания. Такая система характеризуется пятью параметрами: p , T , v , x_1 и x_2 , четыре из которых являются независимыми. Проще всего рассматривать трехмерные сечения фазовой диаграммы при постоянном давлении и использовать проекции на плоскость,

фиксирующую концентрации компонентов. В соответствии с правилом фаз ($f = 1 + 3 - n$) на трехмерной диаграмме равновесие двух фаз изображается поверхностью, трех – линией, четырех – точкой.

Для изображения составов обычно используют равносторонний треугольник, обладающий тем свойством, что сумма длин нормалей из любой точки внутри треугольника к его сторонам равна высоте треугольника. Концентрации компонентов, выраженные в массовых или молярных процентах, равны длине нормали к стороне треугольника, противоположной его вершине, характеризующей данный компонент. Для смеси пары составов по-прежнему справедливо правило рычага. Легко видеть также, что состав смеси трех веществ находится как центр тяжести их масс.

На проекциях трехмерных диаграмм наносятся линии изотерм, сосуществования трех фаз, инвариантные точки, и проводится так называемая триангуляция. Последняя необходима, так как кристаллизация расплава, фигуративная точка которого расположена в каком-либо треугольнике, должна закончиться в той инвариантной точке, где сходятся поля кристаллизации фаз, находящихся в вершинах этого треугольника. Поясним сказанное на примере образования двух двойных конгруэнтно плавящихся химических соединений D_1 и D_2 (рис. 13).

Правильный выбор между правой и левой схемами должен быть сделан экспериментально. Например, если при охлаждении расплава, фигуративная точка которого расположена на прямой BD_2 , кристаллизуется смесь В и D_2 , правильна левая схема, в противном случае – правая.

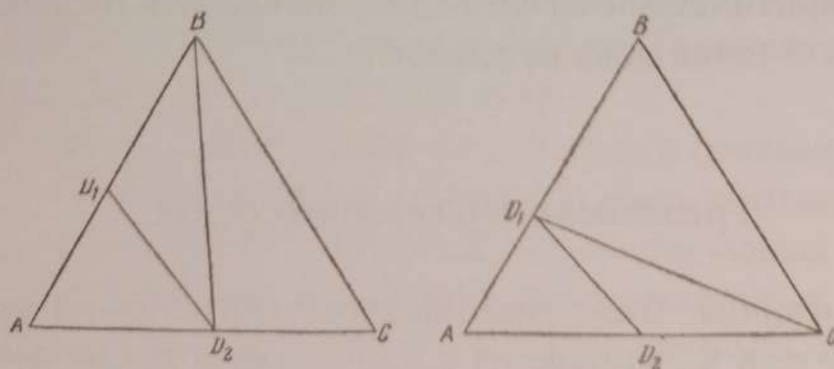


Рис. 13. Возможные варианты триангуляции при образовании двух двойных соединений

Вывод различных возможных фазовых диаграмм аналогичен описанному выше для двухкомпонентных систем. Однако теперь изображение термодинамического потенциала механической смеси трех фаз будет представлено не прямой, а плоскостью. Непрерывный раствор этих фаз изображается поверхностью, во всех своих точках выгнутой в сторону меньших температур и расположенной ниже упомянутой плоскости. Из-за громоздкости соответствующих рисунков основные типы диаграмм приводятся без вывода.

Диаграмма с эвтектикой. Общий вид трехмерного сечения такой диаграммы при постоянном давлении показан на рис. 14.

Три поверхности ликвидуса пересекаются в инвариантной эвтектической точке. Расплав состава l (на проекции диаграммы этот состав обозначен точкой), охлаждаясь, достигает поверхности сосуществования кристаллов A и жидкости. Начинается кристаллизация компонента A . При дальнейшем охлаждении (обозначенном стрелками) количество кристаллов и оставшейся жидкости можно определить по правилу рычага на двумерной диаграмме. Достигнув пересечения с поверхностью кристаллизации компонента C , из расплава начинается совместная кристаллизация A и C . Состав расплава теперь изменяется по кривой упомянутого пересечения. В эвтектической точке при постоянной температуре вплоть до исчезновения расплава происходит кристаллизация трех компонентов.

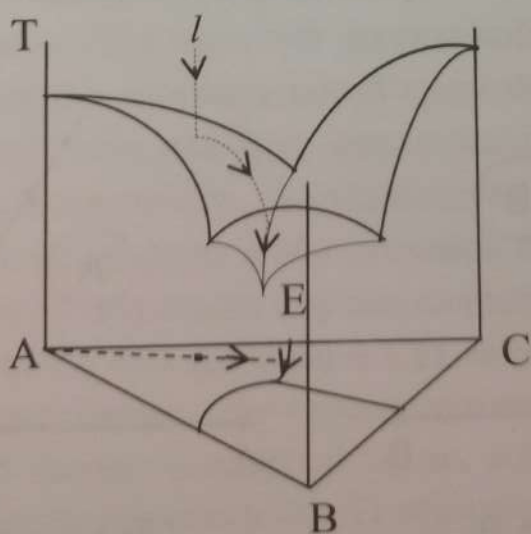
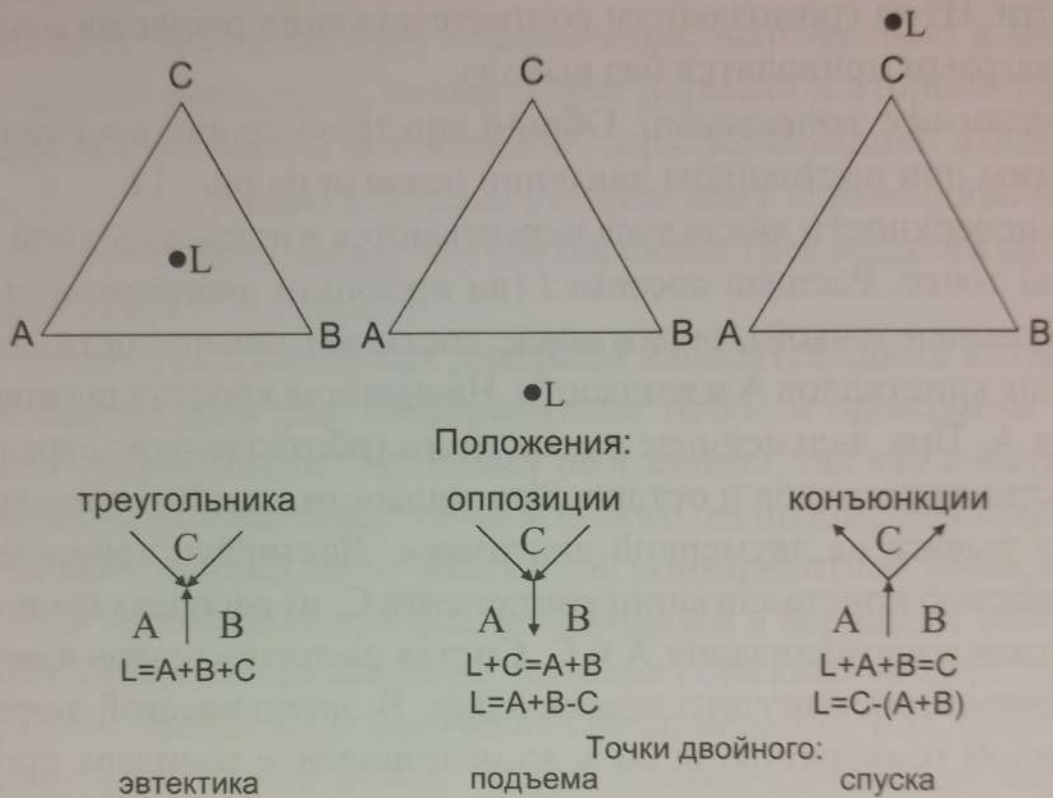


Рис. 14. Трехмерное сечение тройной диаграммы с эвтектикой при постоянном давлении

Двойные и тройные соединения. Примеры диаграмм с такими соединениями показаны ниже. Но сначала необходимо пояснить, какие возможны типы нонвариантных точек, обозначенных на схемах буквой L. Их три: один эвтектический и два перитектических, когда между жидкостью и одной или двумя твердыми фазами происходит реакция.



Кроме того, показанная на рис. 15 схема демонстрирует два типа кривых, описывающих сосуществование (равновесие) жидкости и

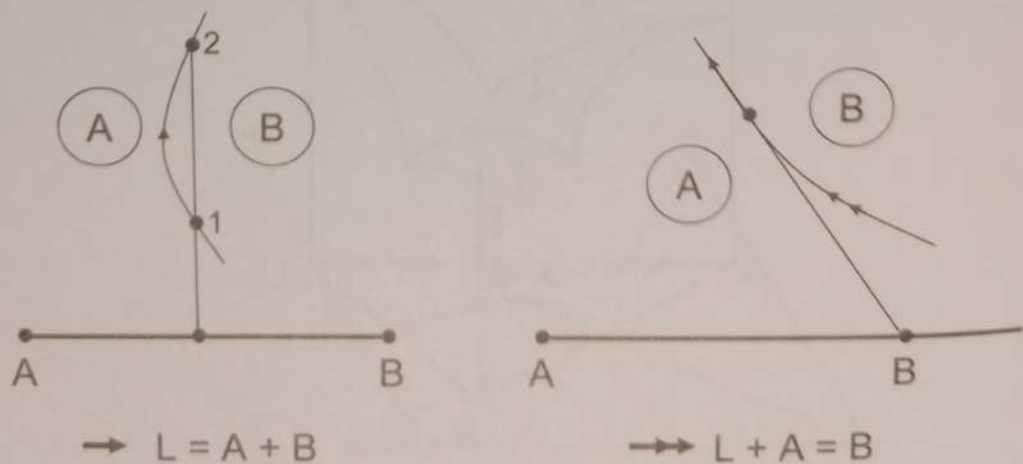


Рис. 15. Схемы кривых равновесия жидкости и двух твердых фаз: конгруэнтной (слева) и инконгруэнтной (справа)

двух твердых фаз. В первом случае при понижении температуры, которое обозначается одной стрелкой на кривой, происходит кристаллизация двух фаз, во втором – идет реакция между жидкостью и одной из твердых фаз. В последнем случае направление понижения температуры на кривой или ее участке обозначается двумя стрелками. На левом рисунке показан процесс кристаллизации жидкости при ее охлаждении от точки 1 до точки 2. Кривая разделяет поля кристаллизации веществ А и В, состав которых обозначен точками на прямой внизу схемы. Так как исходный и конечный состав жидкости известен, то проведя между точками 1 и 2 прямую до пересечения с линией АВ, определяем состав выделившихся твердых фаз. Если точки 1 и 2 расположены близко друг к другу, то состав выделяющихся при данной температуре фаз определится по пересечению касательной к кривой состава жидкости с линией АВ. Если касательная пересекает ось составов в точке В или правее нее, то жидкость взаимодействует с А и образуется В. Этот участок кривой называется перитектическим.

Теперь можно рассмотреть возможные типы диаграмм (рис. 16).

На рис. 16 I показан случай, когда в двухкомпонентной системе АВ вещество А испытывает полиморфный переход. В трехкомпонентной системе область кристаллизации модификации $A\alpha$ ограничена линией К'К.

Рис. 16 II – случай образования конгруэнтно плавящегося двойного соединения D. Линия CD называется сингулярной секущей. В сечении температура – состав она представляет собой диаграмму двухкомпонентной системы CD с простой эвтектикой в точке E'. Отметим, что существует правило соединительной прямой: если прямая, соединяющая составы двух твердых фаз, пересекает линию или продолжение линии составов жидкости, разделяющую поля кристаллизации этих фаз, то температура падает в обе стороны от точки пересечения.

На рис. 16 III и 16 IV показаны случаи плавящегося с разложением двойного соединения D. Теперь линия CD является квазибинарным сечением. Если рассматривать двухкомпонентную диаграмму CD, то в ней соединение D может появиться лишь в самом конце кристаллизации, причем наряду с фазами С и D образуется фаза А. В первом случае на диаграмме имеется перитектическая инвариантная точка Р, во втором – эта точка является эвтектической (E_1). На рис. 16 V и 16 VI показаны другие варианты фазовых диаграмм с двойным ин-

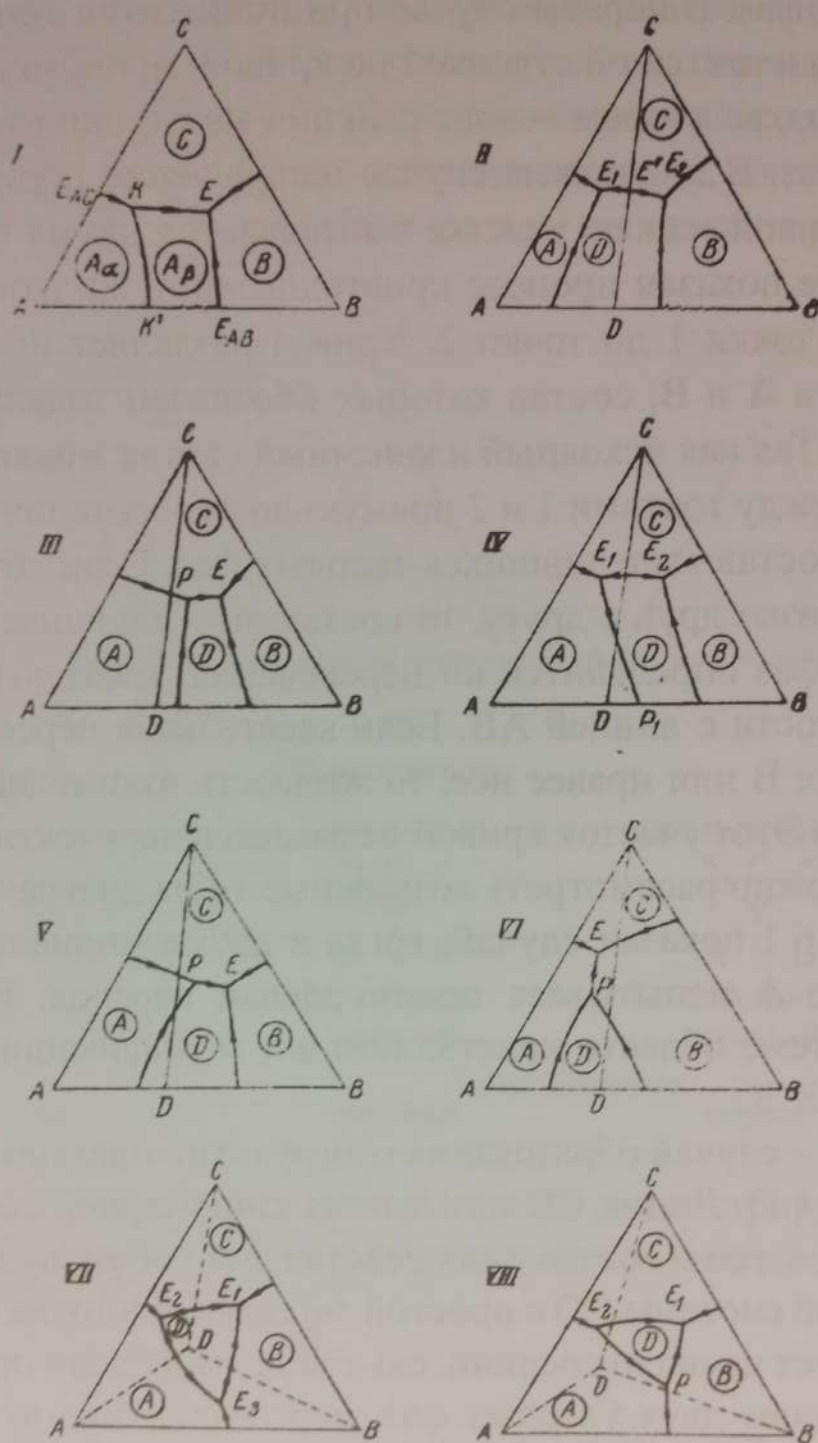


Рис. 16. Типы трехкомпонентных диаграмм с двойными и тройными соединениями

конгруэнтно плавящимся соединением с перитектическими точками в положении оппозиции (точки двойного подъема).

Рис. 16 VII – случай образования тройного соединения, плавящегося без разложения. Такая диаграмма может быть получена простым соединением трех диаграмм эвтектического типа: ABD, ACD и BCD.

На рис. 16 VIII – диаграмма системы с тройным инконгруэнтно плавящимся соединением с нонвариантной точкой в положении оппозиции к треугольнику ADB.

Изотермы растворимости. Ниже приведены некоторые типы таких диаграмм. На рис. 17 слева – поля кристаллизации в растворителе А соединений В и С, отмеченных линиями (они называются конодами), соединяющими кривые растворимости с составом этих соединений. Это двухфазные области. Точка е, называемая эвтоникой, характеризует состав раствора, насыщенного как В, так и С. Фигуративные точки составов внутри треугольника ВеС лежат в области сосуществования трех фаз. Слева – однофазная область ненасыщенных растворов.

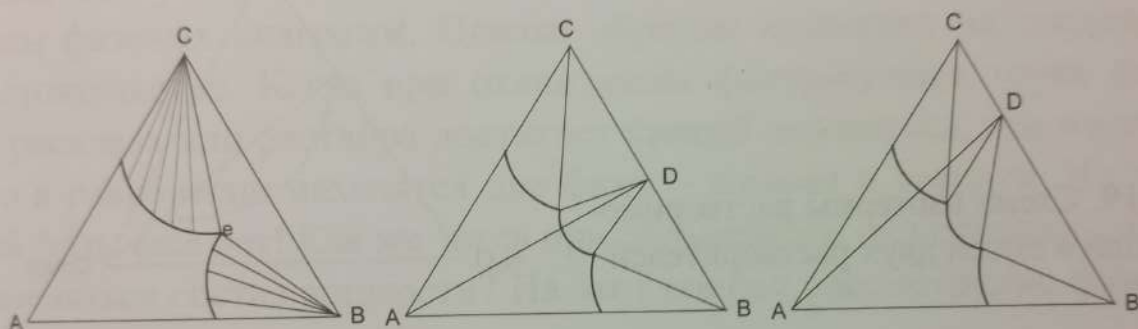


Рис. 17. Типичные изотермы растворимости

Два следующих рисунка – случаи образования между В и С двойного соединения D, которое растворяется без разложения (схема в середине) или при растворении разлагается с образованием кристаллов С (схема справа). Если взять ненасыщенный раствор, состав которого лежит на прямой AD, и при постоянной температуре испарять растворитель, то при полном испарении в первом случае останутся только кристаллы D, а во втором – смесь кристаллов С и D.

Ниже (рис. 18) показано схематическое изображение кривой растворимости кристалла, содержащего третий компонент, типичное для нестехиометрических растворов. Известно правило: если изотерма растворимости имеет сингулярный минимум, то это доказывает отсутствие образования твердых растворов, т.е. кристалл всегда имеет стехиометрический состав, независимо от того, из раствора какой стехиометрии он кристаллизовался.

В заключение поясним процесс кристаллизации соли из смешанного растворителя, в данном примере из смеси воды и спирта. Опи-

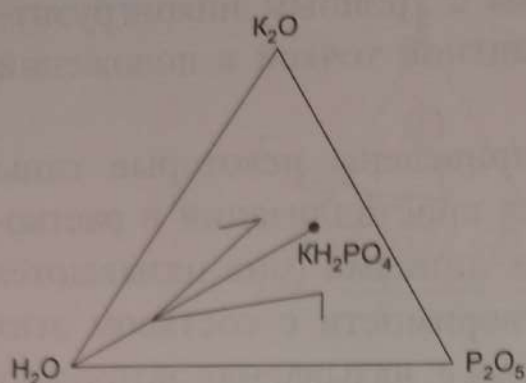
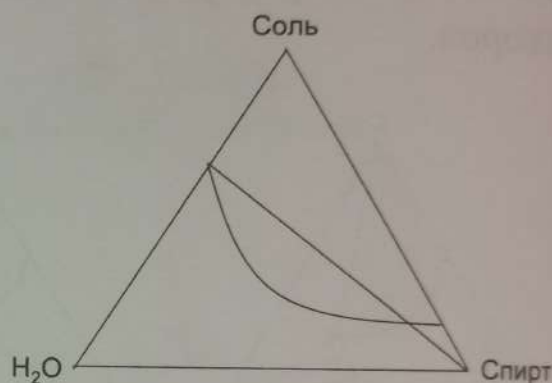


Рис. 18. Сингулярный минимум на изотерме растворимости

Рис. 19. Схема изотермы растворимости соли в смеси двух растворителей



шем, что будет происходить, если в насыщенный при данной температуре раствор соли в воде добавлять спирт. Сначала растворимость соли уменьшается, и фигуративная точка на прямой, соединяющей состав насыщенного водного раствора и спирта, попадает в область пересыщенных растворов, из которых выделяются кристаллы соли. Концентрация соли в растворе все время уменьшается. Количество выпавших кристаллов увеличивается, достигает максимума, и затем уже выделившаяся соль растворяется. При большем количестве добавленного спирта вся соль растворится, и раствор становится ненасыщенным (рис. 19).