

Національний технічний університет
«Харківський політехнічний інститут»



Навчально-науковий інститут
Хімічних технологій та інженерії



Фізична хімія

Лекція 10

Діаграми стану двохкомпонентних систем. Тверді розчини

Харків 2020

ЗМІСТ

1. Термічний аналіз двокомпонентних систем
2. Побудова діаграми стану двокомпонентної системи за кривими охолодження.
3. Системи з евтектикою
4. Системи з конгруентно плавкою хімічною сполукою
5. Системи з інконгруентно-плавкою хімічною сполукою
6. Системи з твердими розчинами
7. Системи з необмеженою розчинністю компонентів у рідкому та твердому станах
8. Діаграми стану з обмеженою розчинністю компонентів у твердому стані.
9. Діаграми стану 3-компонентних конденсованих систем

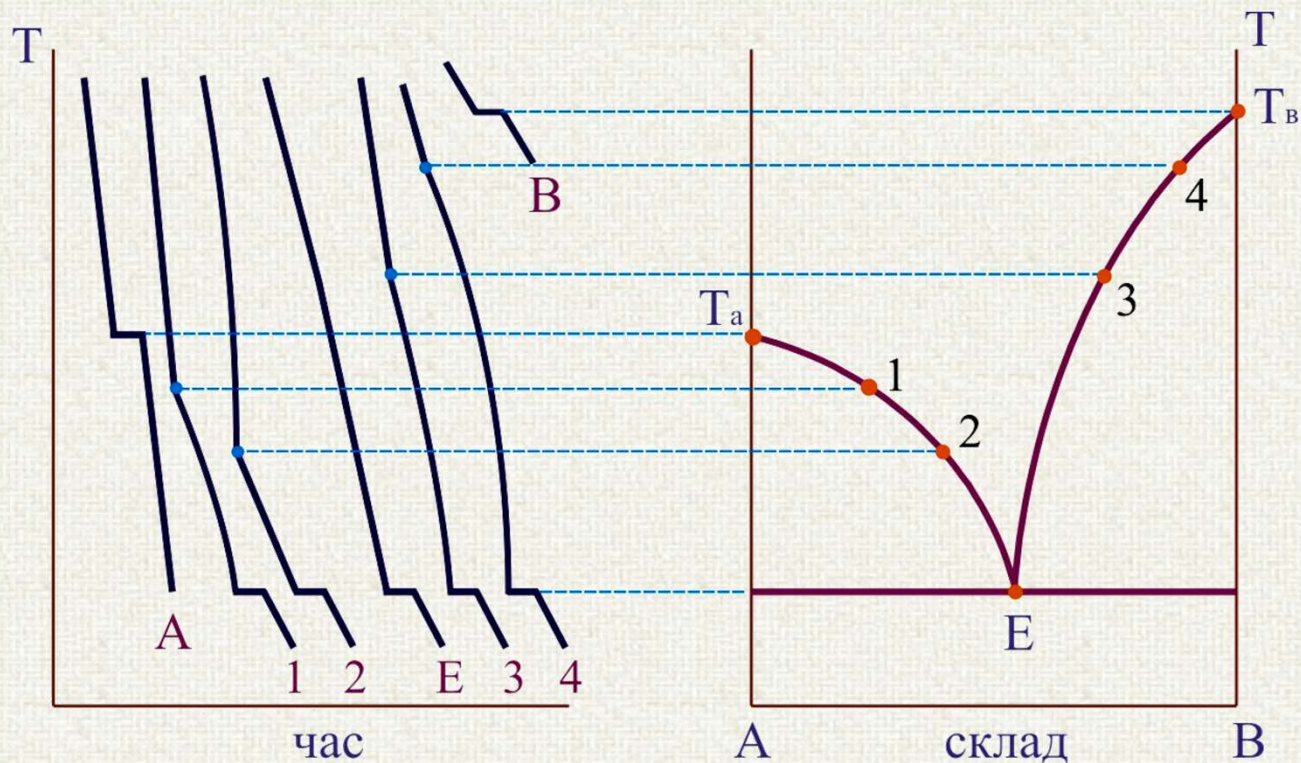
Термічний аналіз ДВОХКОМПОНЕНТНИХ СИСТЕМ

Двокомпонентні системи: фізико-хімічний аналіз

- Властивості двокомпонентних систем можна описати трьома незалежними змінними, наприклад, P , T і X_1 . Мольна частка іншого компонента X_2 залежна, оскільки $X_1 + X_2 = 1$, тому стан двокомпонентної системи графічно зображується у тривимірному просторі.
- Вивчення двокомпонентних систем, що утворюють декілька фаз, здійснюють за допомогою фізико-хімічного аналізу, тобто встановленні залежностей між фізичними властивостями хімічної рівноважної системи й чинниками, що визначають рівновагу. Властивості, що вивчаються, : теплові, електричні, оптичні, механічні тощо.
- Найпоширенішим методом фізико-хімічного аналізу є термічний аналіз, що полягає у визначенні температури, при якій у рівноважній системі змінюється кількість фаз.

Побудова діаграми стану за допомогою термічного аналізу.

- Принцип побудови діаграми стану шляхом термічного аналізу - за допомогою кривих охолодження розплавів або розчинів різного складу.



Побудова діаграми стану двохкомпонентної системи
за кривими охолодження

Діаграми стану найпростіших ДВОКОМПОНЕНТНИХ СИСТЕМ

- До основних діаграм стану двокомпонентних систем із конденсованими фазами належать наступні **6 типів діаграм** рівноваги компонентів **A** та **B**:
 1. Компоненти необмежено розчиняються в рідкому стані, а в твердому не утворюють а ні розчинів, а ні хімічних сполук;
 2. Компоненти необмежено розчиняються один в одному як в рідкому, так і твердому стані і не утворюють між собою хімічних сполук;
 3. Компоненти мають обмежену розчинність в твердому стані;
 4. Компоненти утворюють міцні хімічні сполуки, стійкі аж до температури плавлення;
 5. Компоненти утворюють нестійку хімічну сполуку, яка розкладається нижче за температуру плавлення;
 6. Компоненти неповністю змішуються в рідкому стані.

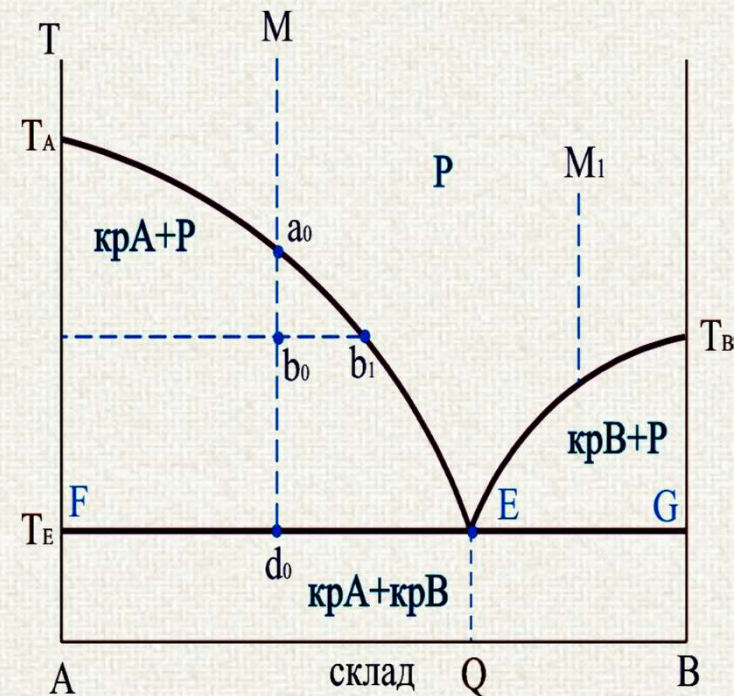
Діаграми стану найпростіших двокомпонентних систем

- До основних типів діаграм стану двокомпонентних систем із конденсованими фазами належать діаграми:
 - з евтектикою,
 - з конґруентно плавкими хімічними сполуками,
 - з інконґруентно плавкими хімічними сполуками,
 - з обмеженою розчинністю у твердій та рідкій фазах.
 - з необмеженою розчинністю у твердій та рідкій фазах.
- Із правила фаз випливає, що для двохкомпонентної системи з конденсованими фазами при постійному тиску кількість ступенів свободи дорівнює $C = 3 - \Phi$. При цьому кількість рівноважних фаз не може бути більше трьох (при $C=0$), а кількість ступенів свободи не може бути більше двох (при $\Phi = 1$).

Системи з евтектикою

Системи з евтектикою: визначення

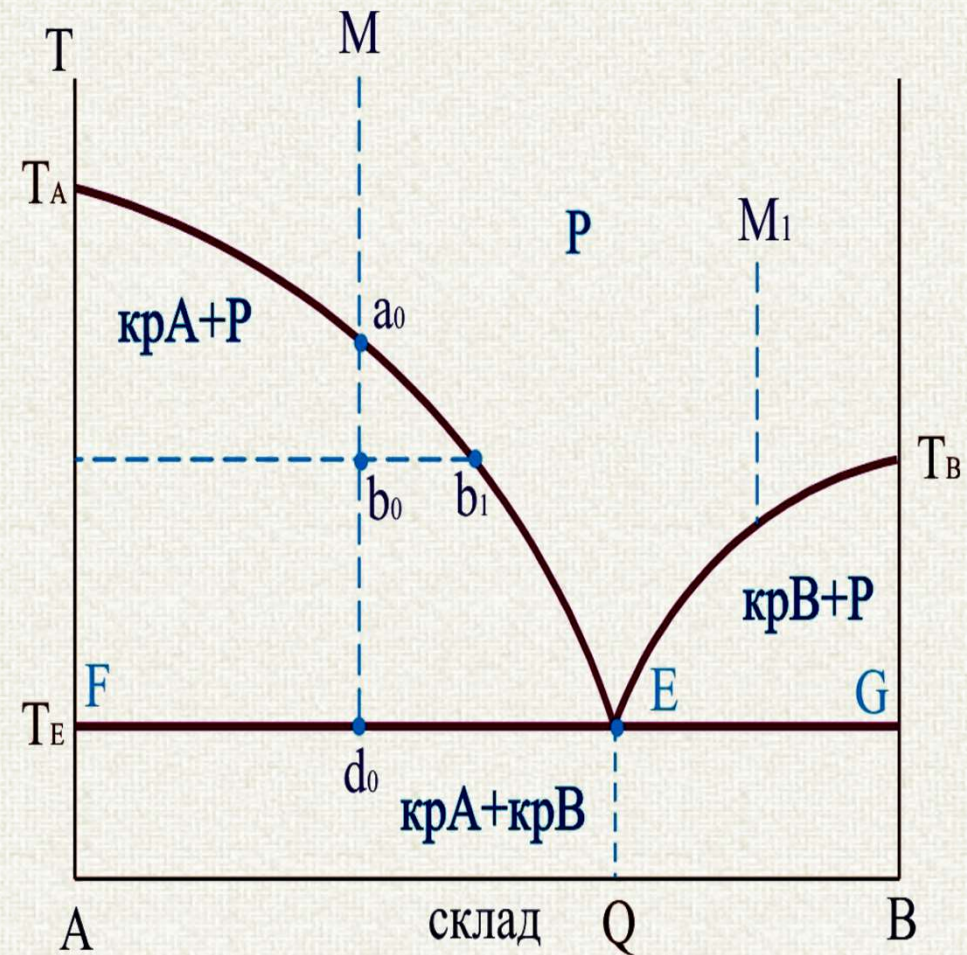
- Температури плавлення чистих компонентів А і В позначені точками T_A і T_B . Крива T_AET_B , що показує залежність температури кристалізації (плавлення) від складу розплаву, називається **лінією ліквідусу**.
- Точка Е показує температуру та склад розплаву, що перебуває в рівновазі одночасно з кристалами речовин А і В. Вона називається **точка евтектики**. Суміш кристалів А і В, що одночасно випадає при температурі T_E , називається **твердою евтектикою**. Остання складається з двох твердих фаз (кристалів А і В).
- Лінія FEG називається **лінією солідусу**. Нижче цієї лінії розміщена гетерогенна область кристалів А і В. На самій лінії солідусу система складається з трьох фаз – кристалів А і В та розплаву складу Q.
- Вище лінії ліквідусу міститься область розплаву, нижче лінії солідусу – суміш кристалів А і В. Точки всередині трикутників TAEF і TBEG відповідають гетерогенним системам, що складаються із розплаву і кристалів А або із розплаву і кристалів В відповідно.



Діаграма стану системи з евтектикою

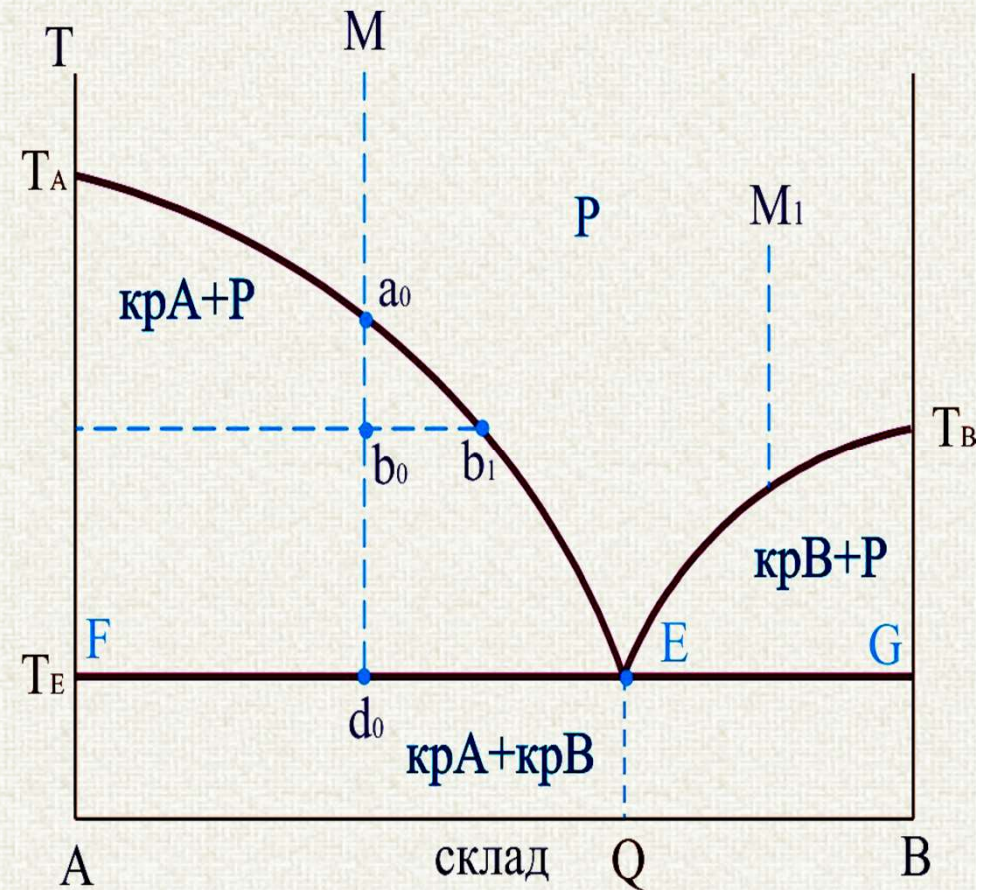
Системи з евтектикою (I)

- Розглянемо процес охолодження розплаву, що заданий фігуративною точкою M . У цій точці маємо біваріантну систему ($\Phi = 1$, $C = 3 - 1 = 2$), тобто можна змінювати довільно і температуру, і склад системи, а все одно система залишиться однофазною.
- Зі зниженням температури до точки a_0 починається випадіння перших кристалів речовини A . При цьому система стає двофазною та моноваріантною ($C = 3 - 2 = 1$). Це означає, що можна змінювати тільки один параметр (температуру або склад) так, щоб система залишалась двофазною. Зі зниженням температури, наприклад, склад розплаву буде змінюватися за кривою TAE .



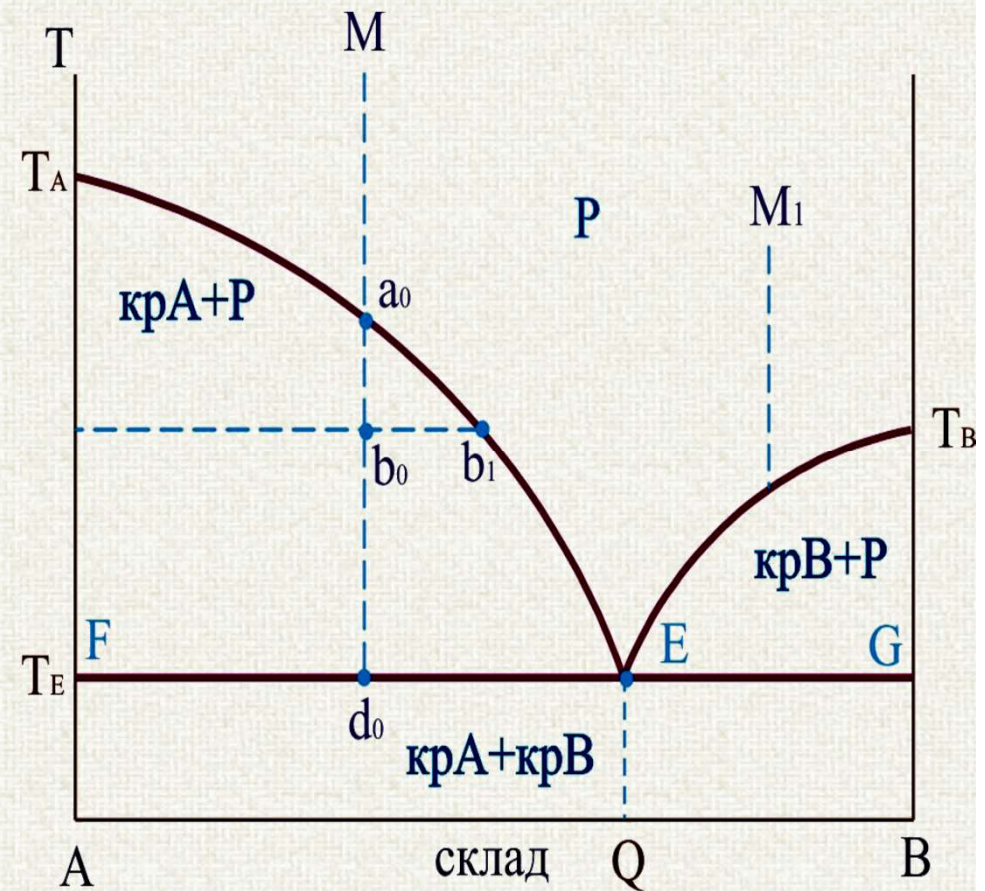
Системи з евтектикою (II)

- Якщо систему охолодити до температури, що відповідає точці v_0 , то в результаті виділення із розплаву деякої кількості кристалів речовини А розплав збагатиться компонентом В. Хоча у цій точці система залишається двофазною моноваріантною, склад розплаву визначається точкою v_1 .
- При температурі, що відповідає точці d_0 , із розплаву починають виділятися кристали компонента В і система стає трьохфазною, інваріантною. Значення $C = 0$ показує, що три дані фази (розплав та кристали компонентів А і В) можуть перебувати в рівновазі тільки за визначених умов, коли температура дорівнює евтектичній температурі T_E , а розплав має евтектичний склад Q (точка E). Ані температуру, ані склад розплаву не можна змінювати довільно, не змінюючи кількості фаз.



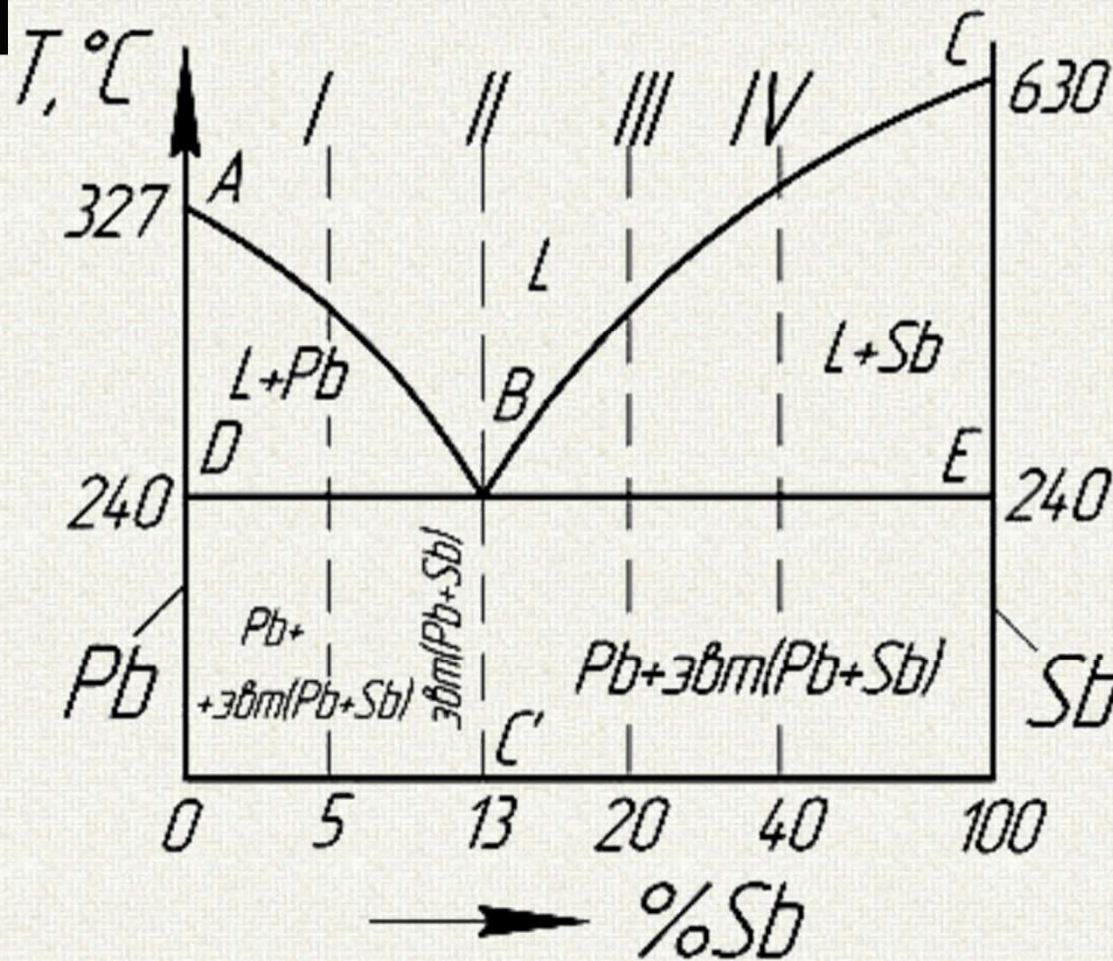
Системи з евтектикою (III)

- Процес кристалізації в точці d_0 при температурі T_E завершується повним застиганням рідкого розплаву. В системі залишаються дві тверді фази (кристали А і В) і кількість ступенів свободи дорівнює $C = 3 - 2 = 1$. Це означає, що температура може змінюватися довільно, оскільки склад фаз уже не є змінним.
- Якщо охолоджувати розплав, заданий фігуративною точкою M_1 , то на відміну від описаних процесів при досягненні лінії ліквідусу почнуть викристалізовуватися кристали компонента В.





Система свинець-стибій



Система хром-лютецій

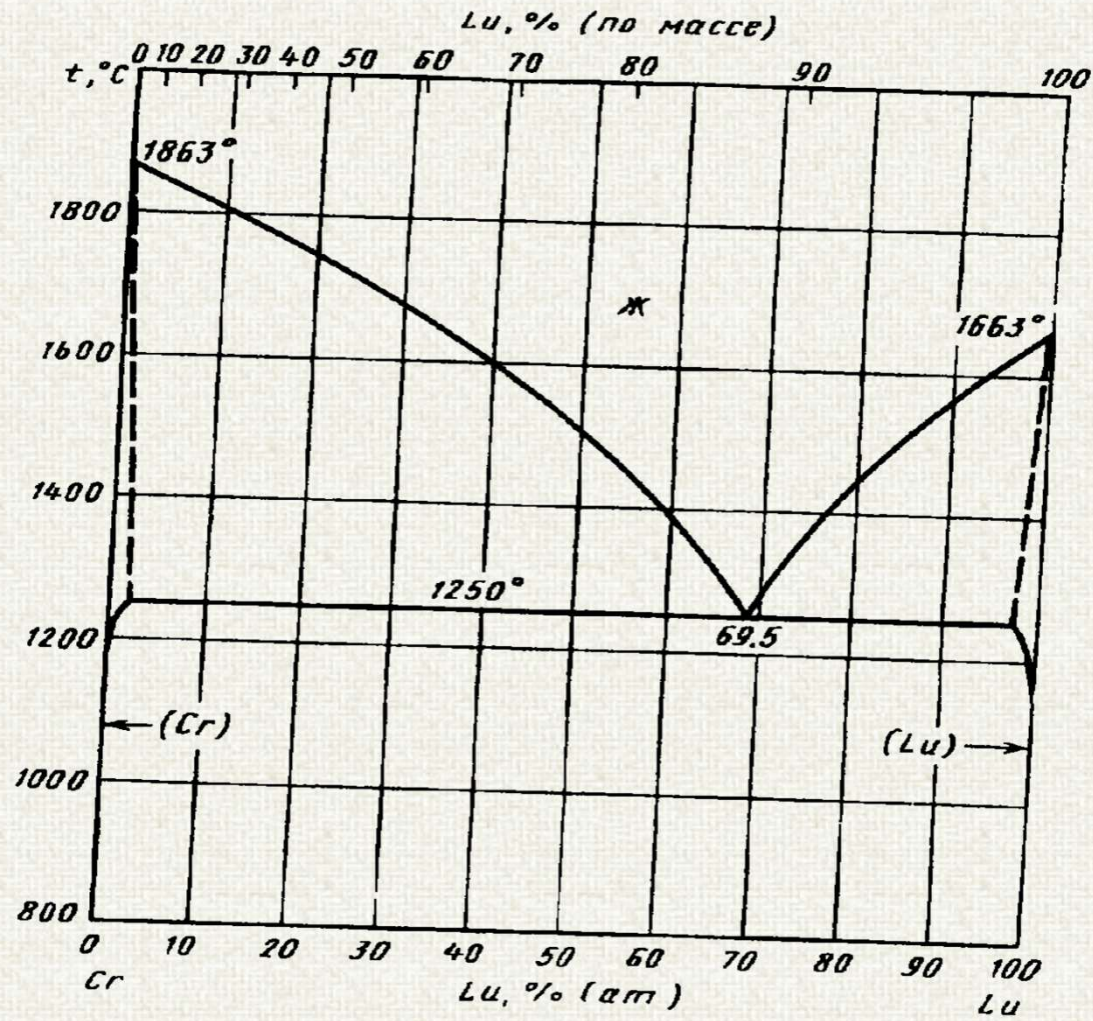


Хром: $t_{пл}$ - 1863 °C



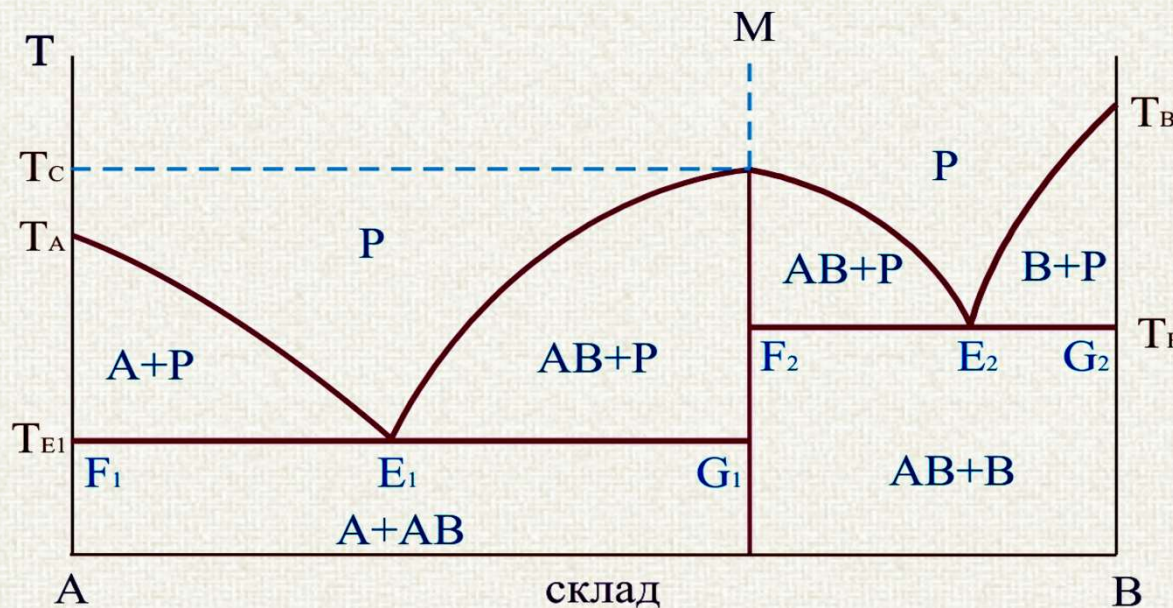
Лютецій : $t_{пл}$ - 1663 °C

Система хром-лютецій



Системи з конгруентно плавкою хімічною сполукою

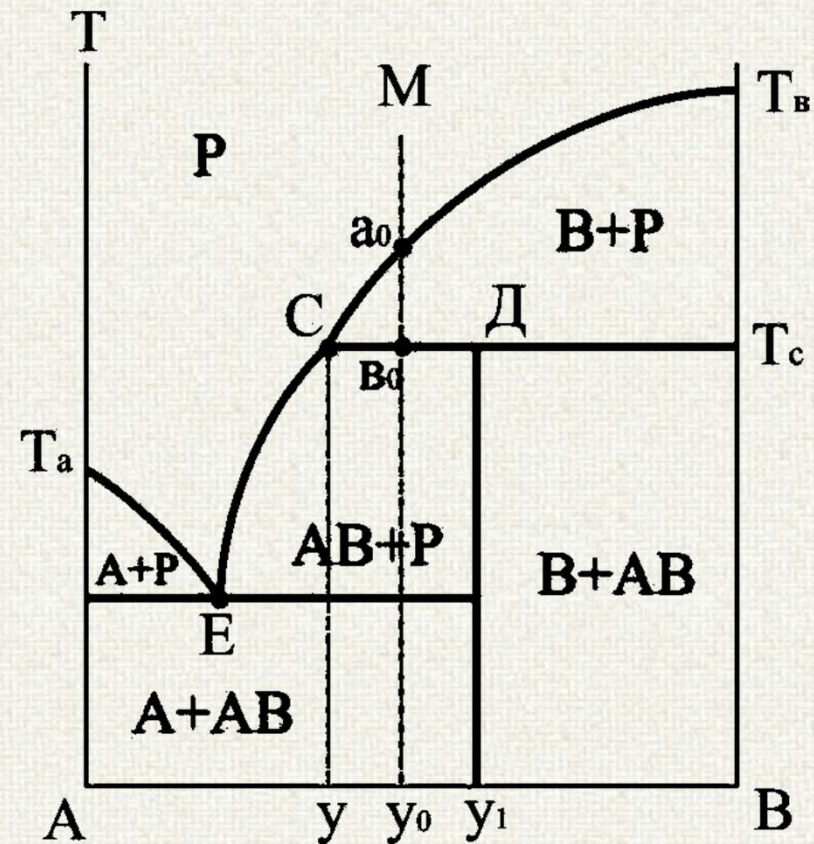
- При застиганні із розплаву кристалізуються хімічні сполуки, а система, як правило, залишається двокомпонентною. Ці сполуки можуть бути достатньо стійкими і плавляться як окрема речовина - тобто **конгруентно**. Компоненти А і В утворюють хімічну сполуку АВ. Цьому складу відповідає максимум на лінії ліквідусу. Діаграма розбивається на дві діаграми з евтектикою, тобто маємо дві різні діаграми: А – АВ і АВ – В. При охолодженні розплаву, що заданий фігуративною точкою М і відповідає складу конгруентно-плавкої хімічної сполуки АВ, кількість незалежних компонентів дорівнює одиниці, оскільки система може бути утворена із однієї хімічної сполуки АВ. При температурі T_C із розплаву випадають кристали АВ і кількість ступенів свободи дорівнює $C = 1 - 2 + 1 = 0$, тобто система інваріантна і кристалізується при постійній температурі.



Діаграма стану системи з конгруентноплавкою хімічною сполукою

Системи з інконгруентно-плавкою хімічною сполукою

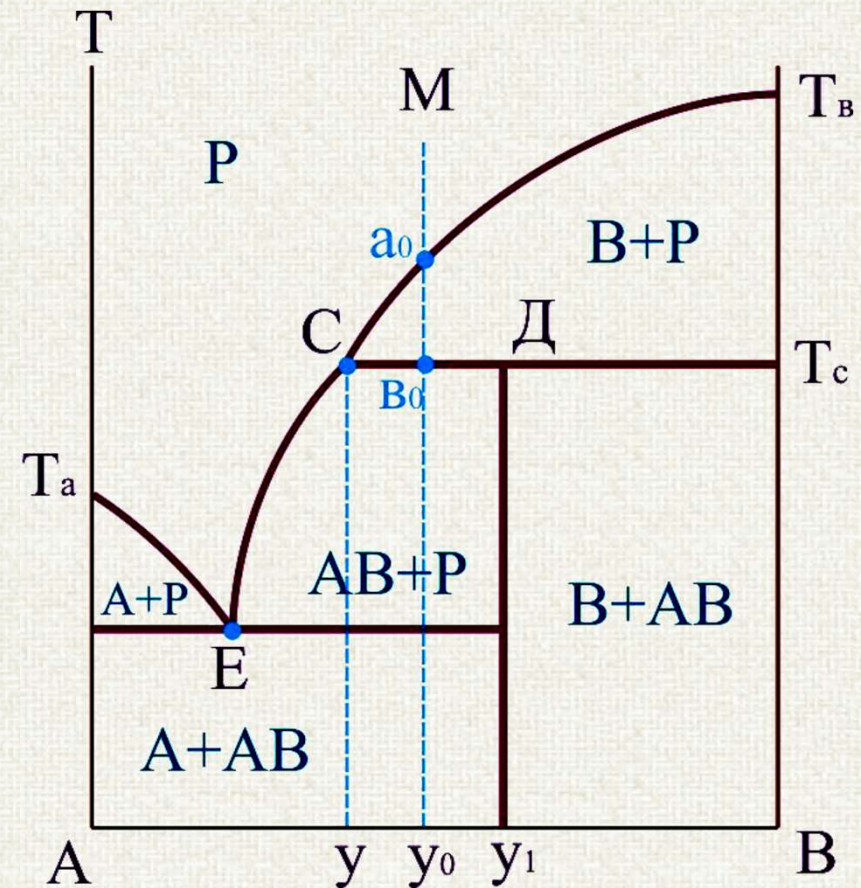
- Компоненти А і В можуть утворювати сполуку АВ, що плавиться **інконгруентно, тобто із розкладанням** - ця хімічна сполука АВ стійка тільки при температурі нижче T_c . При охолодженні розплаву складу М у точці a_0 , що розташована на лінії ліквідусу, почнеться виділення із розплаву кристалів компонента В. У інтервалі температур між точками a_0 і b_0 система є двофазною і моноваріантною: $C=3-2=1$.



Діаграма стану системи із сполукою, що плавиться інконгруентно

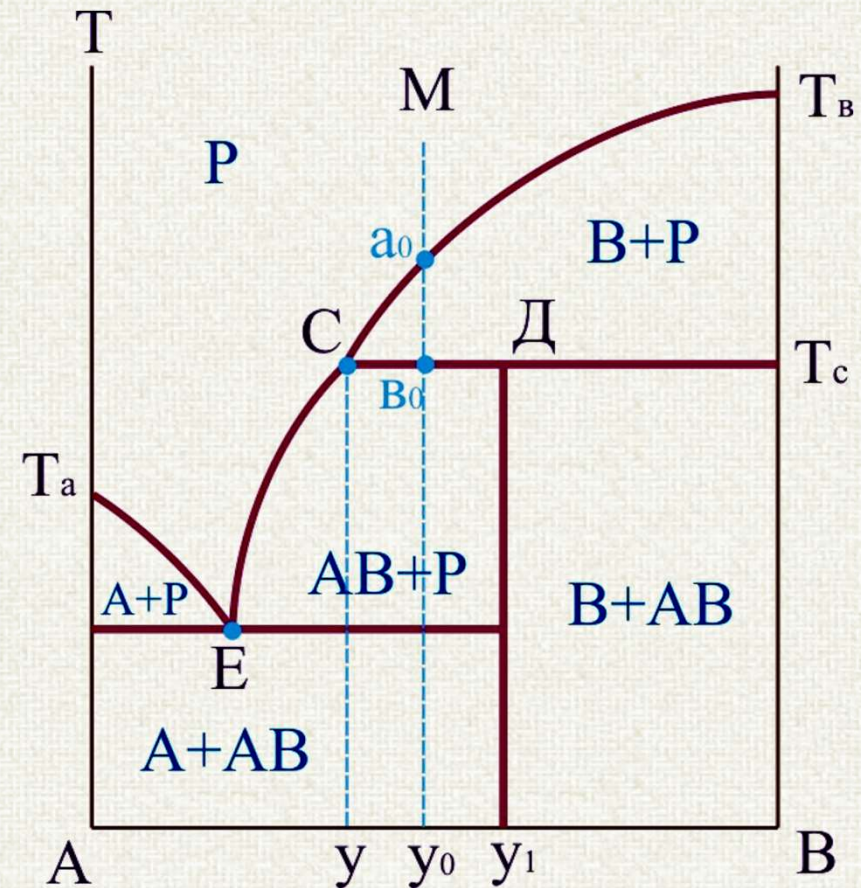
Системи з інконгруентно-плавкою хімічною сполукою: аналіз діаграми

- У точці v_0 при температурі T_C починається і продовжується кристалізація сполуки АВ, склад якої відповідає точці Y_1 , а в рівновазі перебувають три фази: розплав, кристали АВ і В. Кількість ступенів свободи дорівнює нулю: $C=3-3=0$, що свідчить про постійність температури T_C , складу розплаву (точка С) і складу хімічної сполуки Y_1 (точка Д). Щоб склад розплаву не змінювався, одночасно із кристалізацією АВ кристали В, що випали раніше, повинні розчинятися, підтримуючи постійним вміст компонента В у розплаві. Точка С – **точка перитектики**, у якій (так само, як і в евтектичній) у рівновазі перебувають розплав та дві тверді фази. Однак процеси при охолодженні трифазної системи істотно відрізняються. У евтектичній точці одночасно випадають дві тверді фази, а в перитектичній – одна тверда фаза випадає, а інша розчиняється.



Системи з інконгруентно-плавкою хімічною сполукою: аналіз діаграми

- Процес охолодження в точці v_0 закінчується розчиненням усіх кристалів В, що випали раніше. Залишається двофазна система, що складається із розплаву і кристалів АВ. Кількість ступенів свободи $C = 3 - 2 = 1$. При охолодженні двофазної системи з розплаву випадають кристали АВ. При цьому кожній температурі відповідає визначений склад розплаву (крива СЕ). Подальше охолодження розплаву описується діаграмою стану А – АВ з евтектикою.

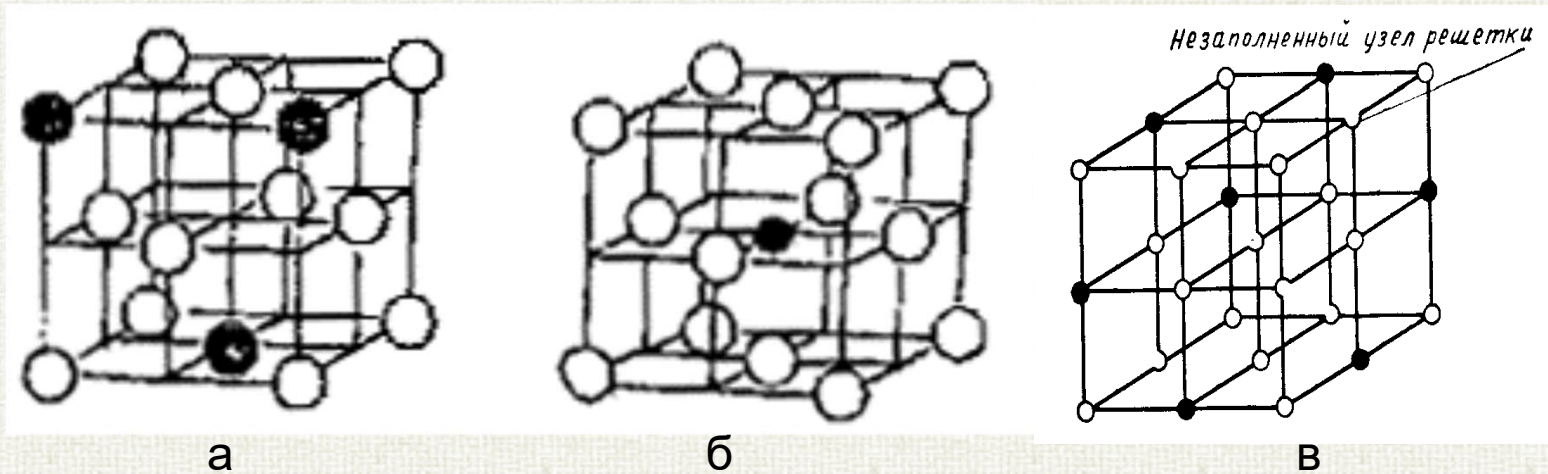
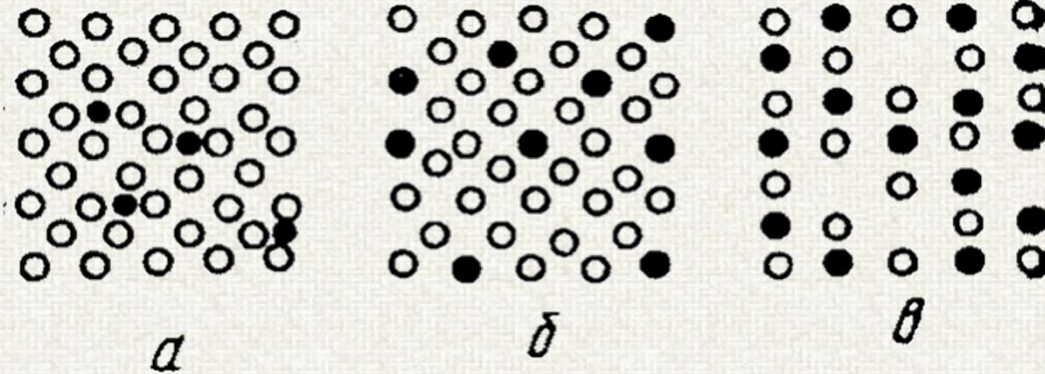


Системи з твердими розчинами

Визначення

- Розглянуті системи, в яких із розплаву, як правило, кристалізувалася тверда фаза визначеного складу: або чисті компоненти, або хімічні сполуки, не вичерпують всього розмаїття - часто з розплаву випадає **тверда фаза змінного складу – тверді розчини**. **Твердими розчинами** називають однорідні системи змінного складу, що складаються з двох і більше компонентів. Термін "тверді розчини" запропоновано Я. Вант-Гоффом в 1890.
- Тверді розчини можуть утворюватися двома шляхами: або атоми другого компонента містяться в міжвузлях кристалічної ґратки першого компонента, або можуть заміщати атоми першого компонента у вузлах кристалічної ґратки. Перший тип розчинів називають **твердими розчинами проникнення (впровадження)**, другий – **твердими розчинами заміщення**.
- Існує і третій тип твердих розчинів - **тверді розчини вирахування**, в кристалічних ґратках яких частина вузлів не зайнята атомами того або іншого сорту, тобто частина атомів якби видалена з кристалічної ґратки, і замість них в ґратці залишаються вакансії.

Системи з твердими розчинами

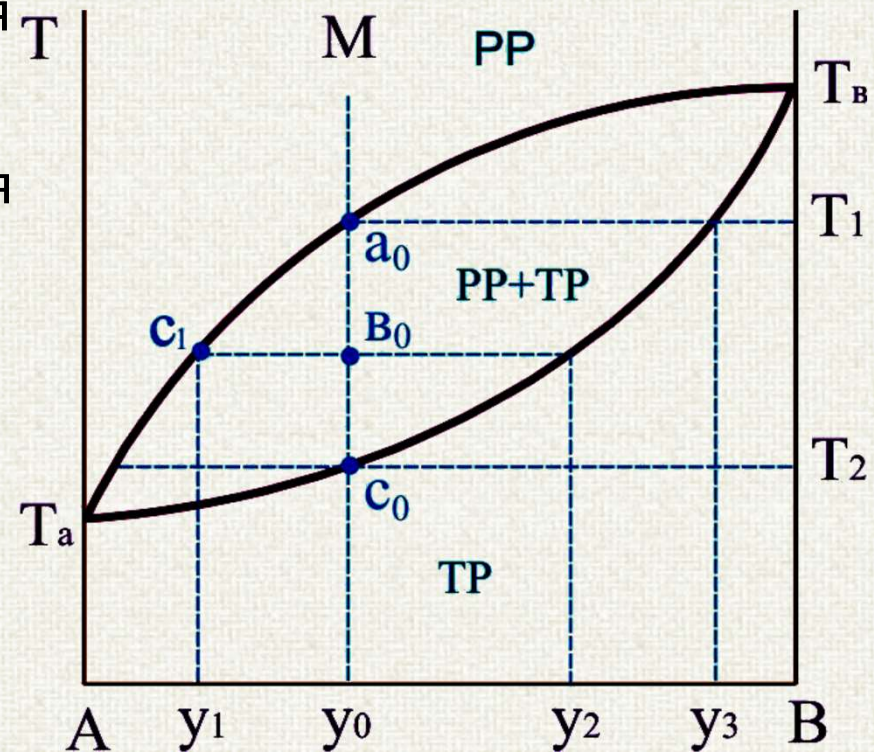


Кристалічні ґратки твердого розчину заміщення (а),
впровадження (б) і вирахування (в) : ○ і ● - компоненти сплаву

Системи з необмеженою розчинністю

Системи з необмеженою розчинністю компонентів у рідкому та твердому станах

- Нижче лінії солідусу $T_A c_0 T_B$ міститься область існування твердих розчинів. Вище лінії ліквідусу $T_A c_1 T_B$ міститься область рідких розчинів. Між лініями ліквідусу та солідусу - область рівноважного співіснування рідких та твердих розчинів.
- При охолодженні розплаву, що відповідає фігуративній точці М, система є біваріантною ($C=3-1=2$). При температурі T_1 у точці a_0 починається кристалізація твердого розчину і утворюється двофазна система, що складається із розплаву складу y_0 і твердого розчину складу y_3 .



Діаграма стану системи з необмеженою розчинністю компонентів у твердому стані

Системи з необмеженою розчинністю компонентів у рідкому і твердому стані (II)

- В інтервалі температур $T_1 - T_2$ кількість ступенів свободи системи дорівнює одиниці й кожній температурі відповідають визначені склади рідкого та твердого розчинів. Наприклад, система складу y_0 у фігуративній точці v_0 складається із двох фаз: рідкого розчину складу y_1 і твердого розчину складу y_2 .
- Маса фаз, що перебувають у рівновазі, можна знайти за правилом важеля:

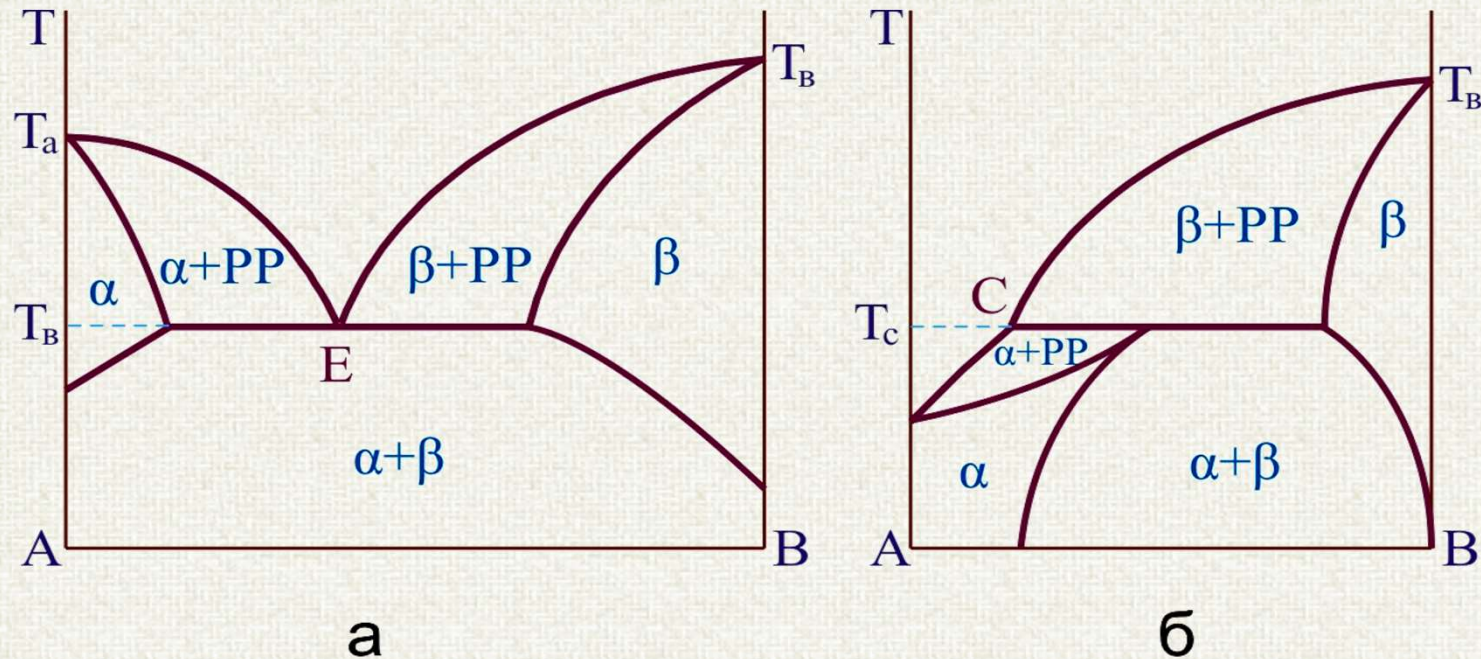
$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{y_2 - y_0}{y_0 - y_1} \quad \text{і} \quad m_1 + m_2 = m_0,$$

де m_0 – вихідна маса системи; m_1 і m_2 – маси рідкого та твердого розчинів.

- Повне затвердіння розплаву відбудеться при температурі T_2 . При цьому склад y_0 твердого розчину (точка c_0) відповідає складу y_0 вихідного розплаву (точка a_0). Відзначимо, що на діаграмі немає ні однієї точки, де в рівновазі перебували б три фази і кількість ступенів свободи дорівнювала б нулю.

Системи з обмеженою розчинністю

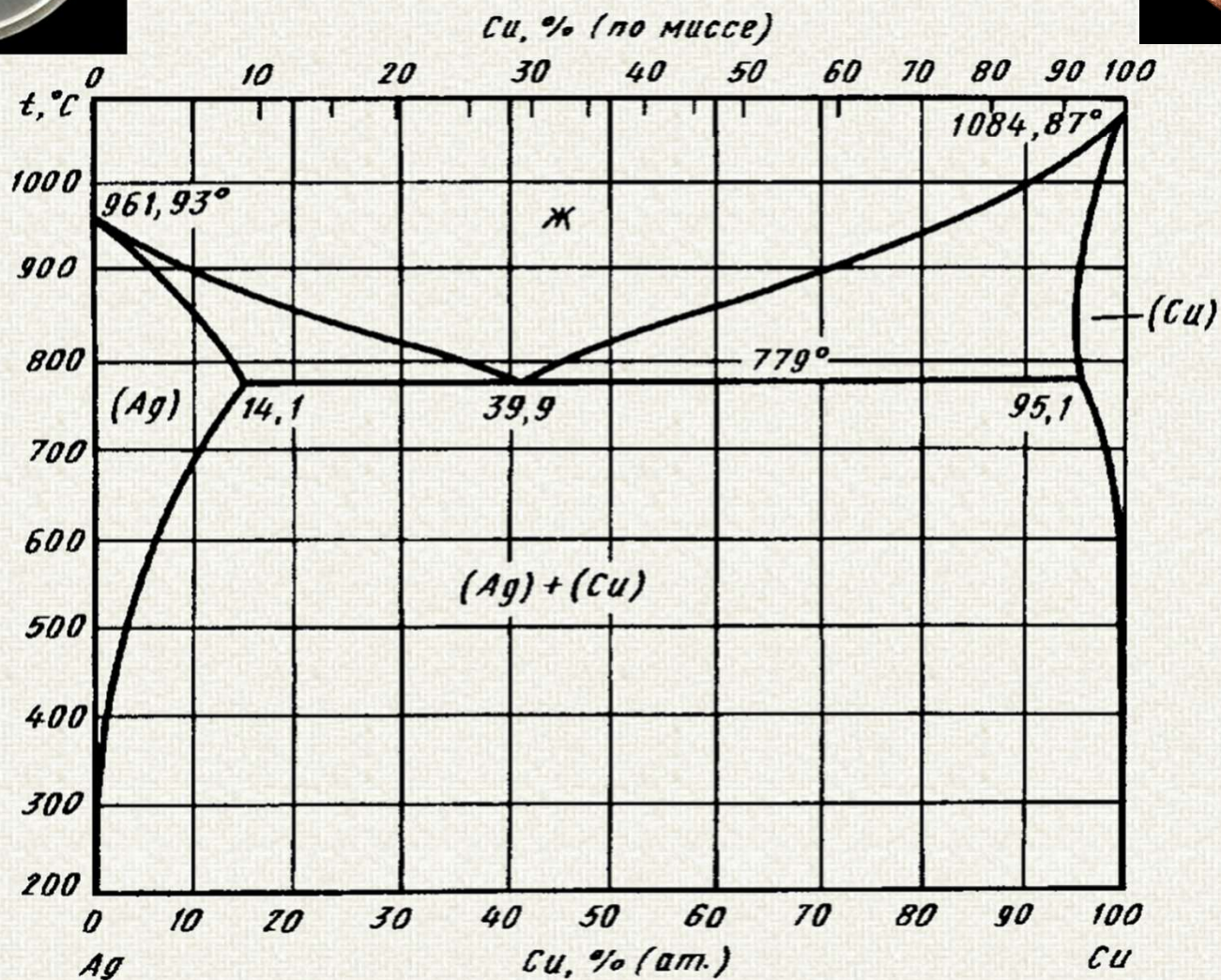
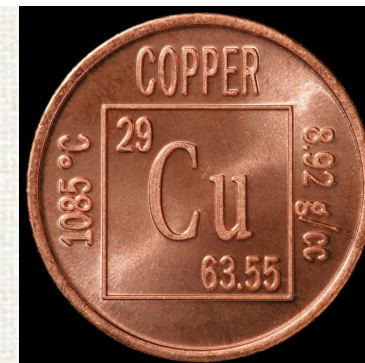
Діаграми стану з обмеженою розчинністю компонентів у твердому стані.



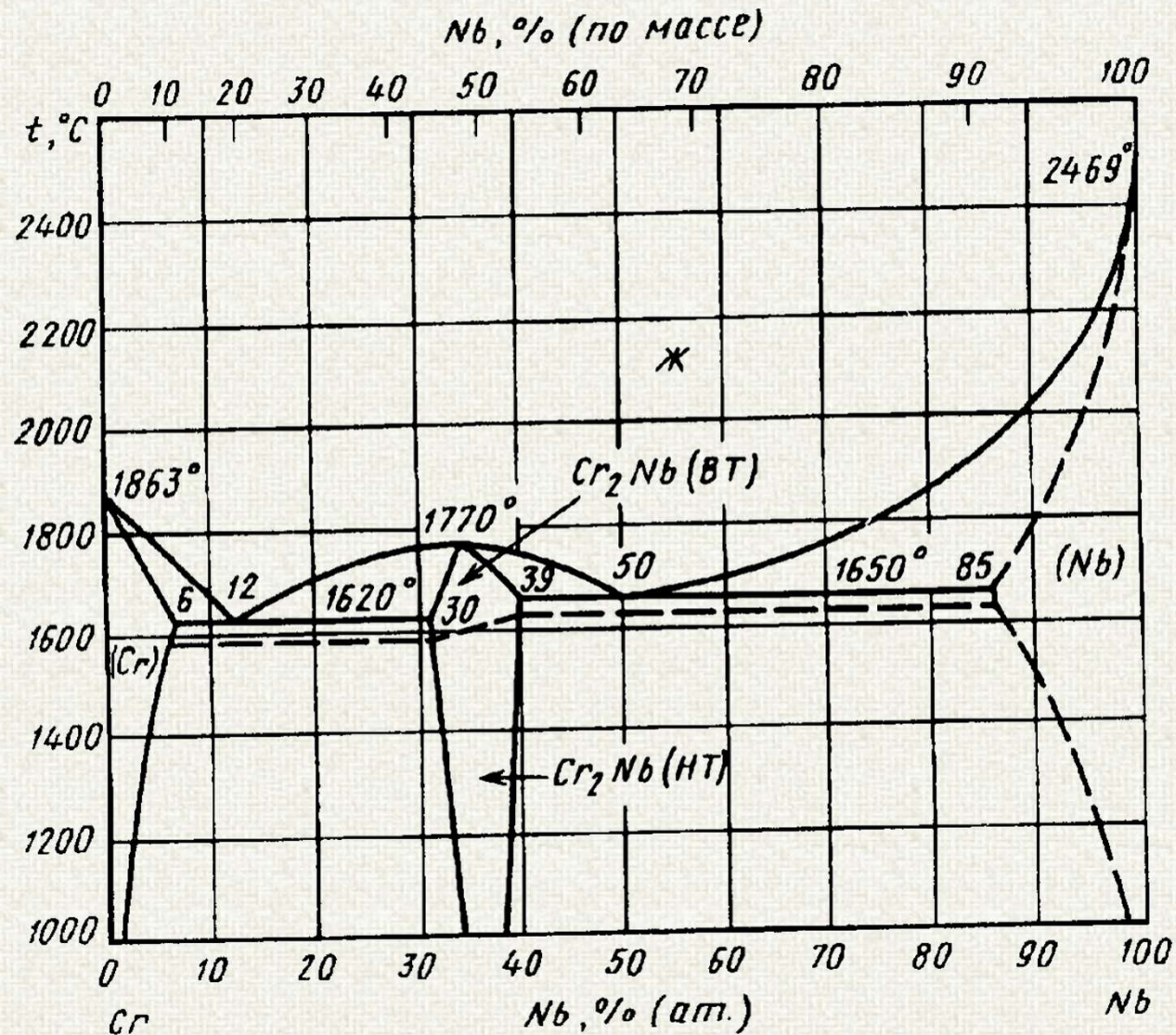
В обох випадках утворюються два типи твердих розчинів (α і β). У системі (а) тверді розчини α і β плавляться без розкладання, а у системі (б) твердий розчин існує лише при температурах, менших від T_C (різниця така сама, як і між системами з конгруентно та інконгруентно плавкими хімічними сполуками).



Система срібло - мідь



Система хром - ніобій



Залізо - молібден

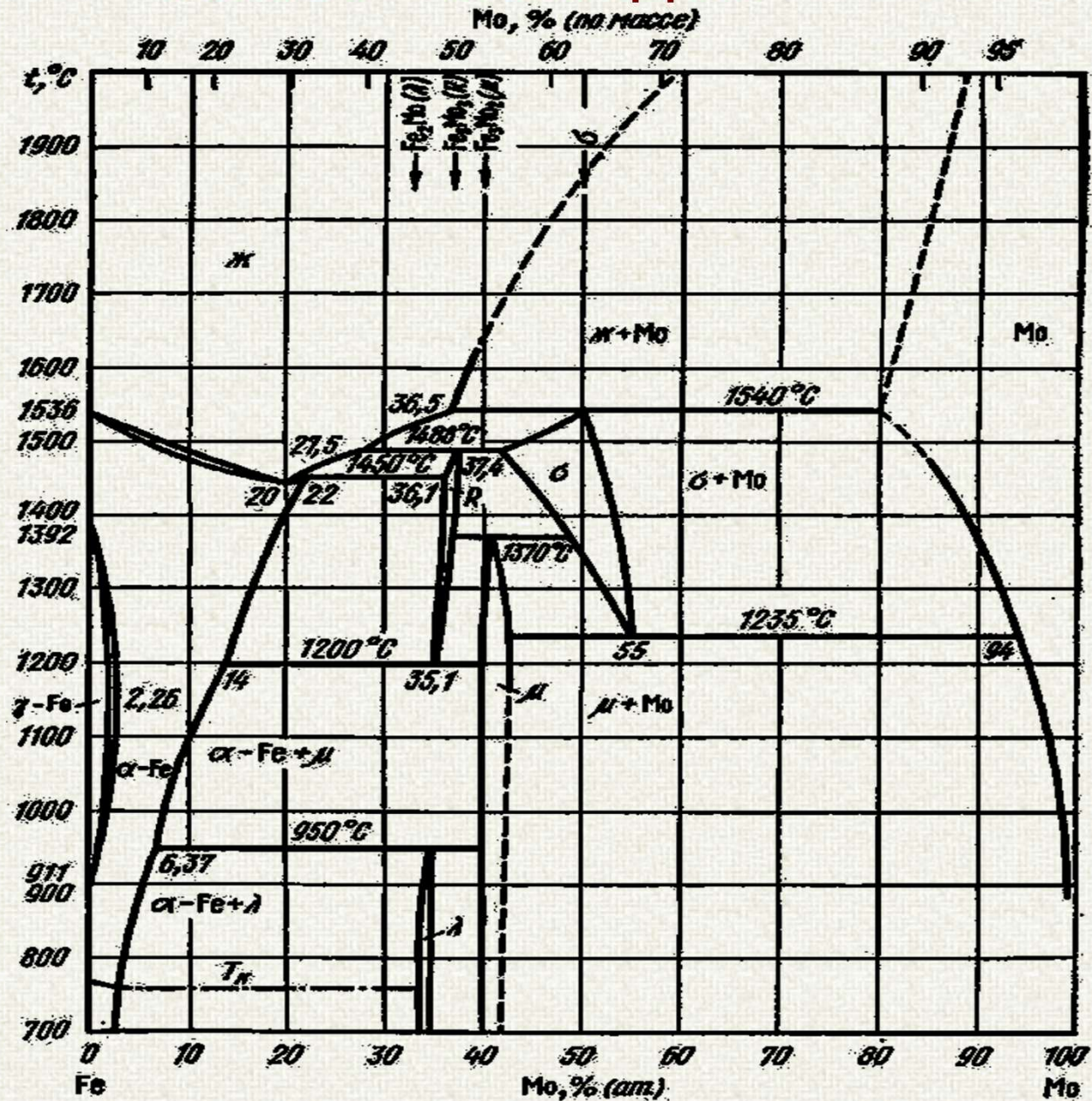


Залізо: $t_{пл}$ - 1536°C



Молібден : $t_{пл}$ - 2620°C

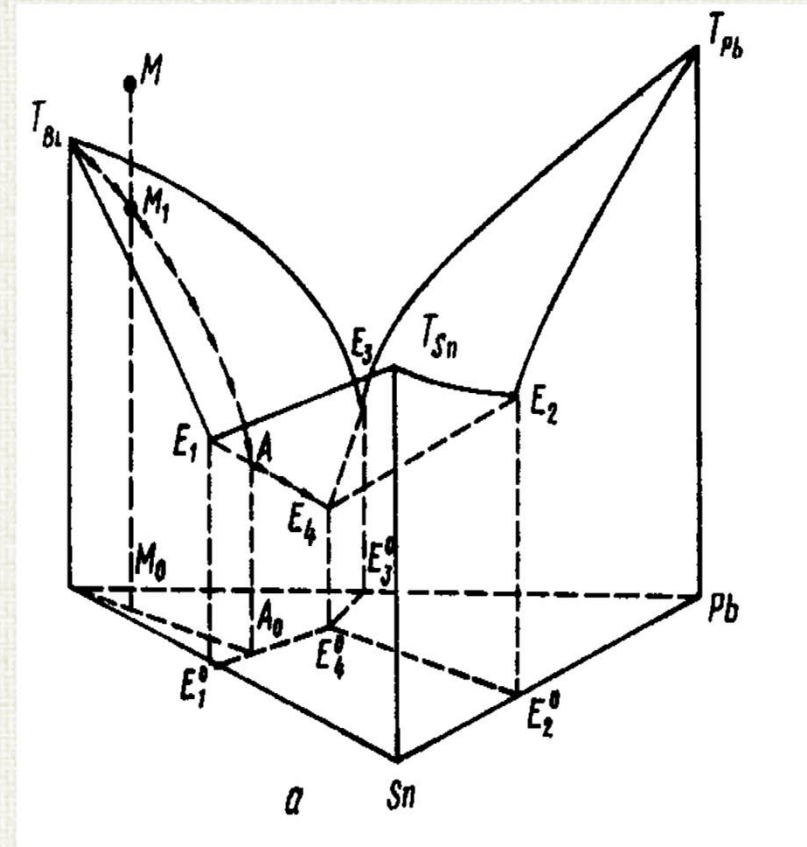
Залізо - молібден



3-х компонентні конденсовані системи

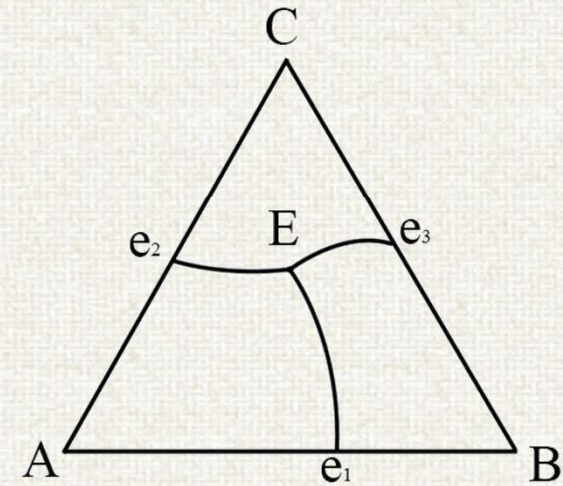
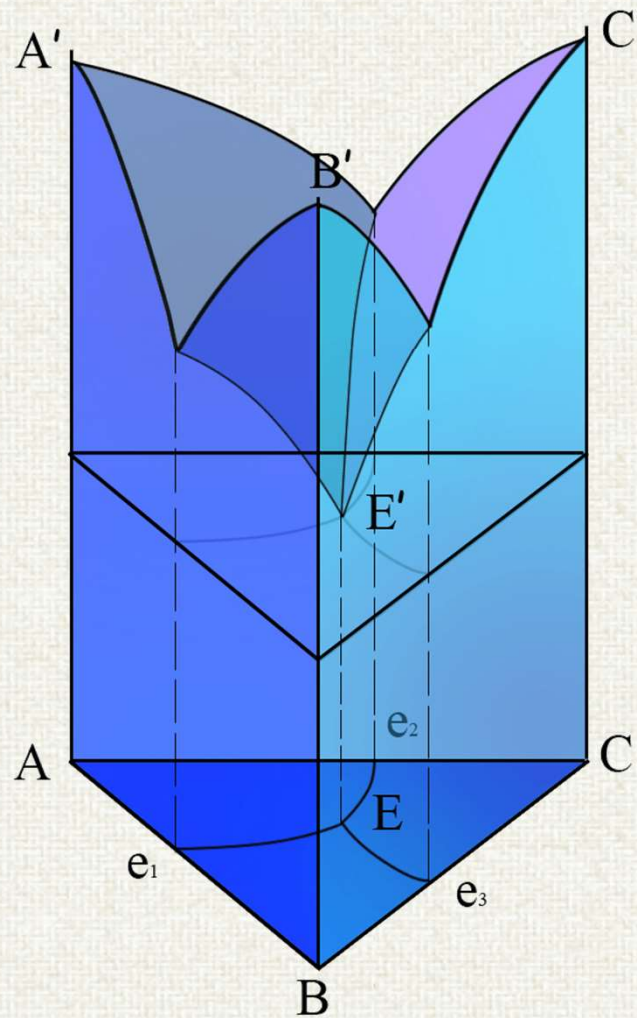
Діаграми стану 3-компонентних конденсованих систем

- У трикомпонентній системі змінними величинами є тиск, температура і дві концентрації. Звичайно дослідження трикомпонентних конденсованих систем ведуть при постійному тиску. Залежність властивостей системи від трьох змінних надають у вигляді просторової діаграми, що являє собою тригранну прямокутну призму. Основою призми є рівнобічний трикутник, що характеризує склад потрійної системи, а висотою – температура. Вершини рівнобіжного трикутника відповідають чистим речовинам А, В і С. Усі точки, розташовані усередині трикутника, відбивають склади трикомпонентних систем. Вміст кожного з компонентів у системі тим більше, чим ближче розташована точка до відповідної вершини.



Просторова діаграма стану системи олово – вісмут – свинець

Діаграми стану 3-компонентних конденсованих систем



Basilica Sagrada Familia



Діаграми стану 3-компонентних конденсованих систем. Принципи побудови

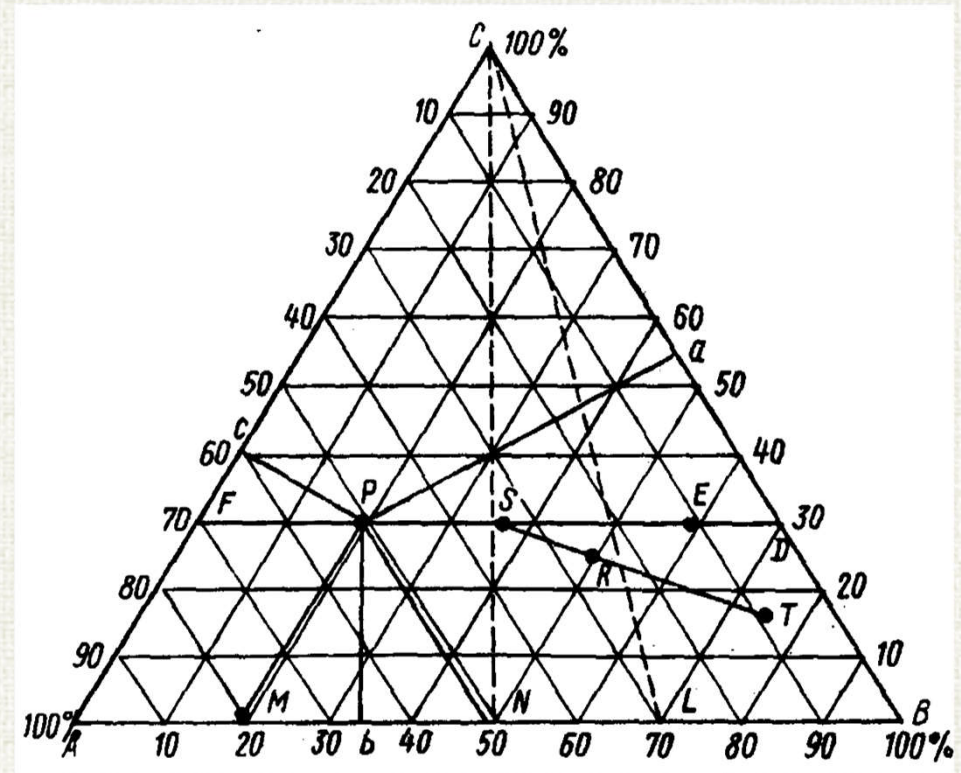
- Для визначення складу системи застосовують два основних способи - за допомогою трикутника концентрацій (**трикутник Гіббса-Розебома**).

Вершини відповідають чистим чистим компонентам А, В і С.

- За **способом Гіббса** з даної точки на кожну зі сторін опускають перпендикуляри, сума довжин яких, опущених з будь-якої точки усередині рівнобічного трикутника на його сторони, є величиною сталою. Вона дорівнює висоті трикутника, яку приймають за 100% (мольних або масових).

Вмісту даного компонента відповідає довжина перпендикуляра, опущеного на сторону, протилежну відповідній вершині трикутника.

Наприклад, точка **Р** трикутника Гіббса відповідає складу: А 50%, В 20%, С 30%.



Рівнобічний трикутник концентрацій

Діаграми стану 3-компонентних конденсованих систем. Принципи побудови

- За **способом Розебома** склад потрійної системи, представлений якоюсь точкою усередині трикутника концентрацій ABC, визначають по трьох відрізках на одній з його сторін. Для цього через дану точку проводять прямі, паралельні двом сторонам трикутника. При цьому третя сторона трикутника розбивається на три відрізки, по довжині яких судять про склад трикомпонентної системи в даній точці. Довжина сторони рівнобічного трикутника складає 100%. Наприклад, для точки **P** на відрізках **AM**, **MN** і **NB** на стороні **AB** дають відповідно вмісти компонентів **B**, **C** і **A**, які дорівнюють 20, 30 і 50 %.

