

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»



Навчально-науковий інститут
Хімічних технологій та інженерії



Фізична хімія

Лекція 11

Діаграми стану двохкомпонентних систем. Тверді розчини

Харків 2025

ЗМІСТ

1. Термічний аналіз двохкомпонентних 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

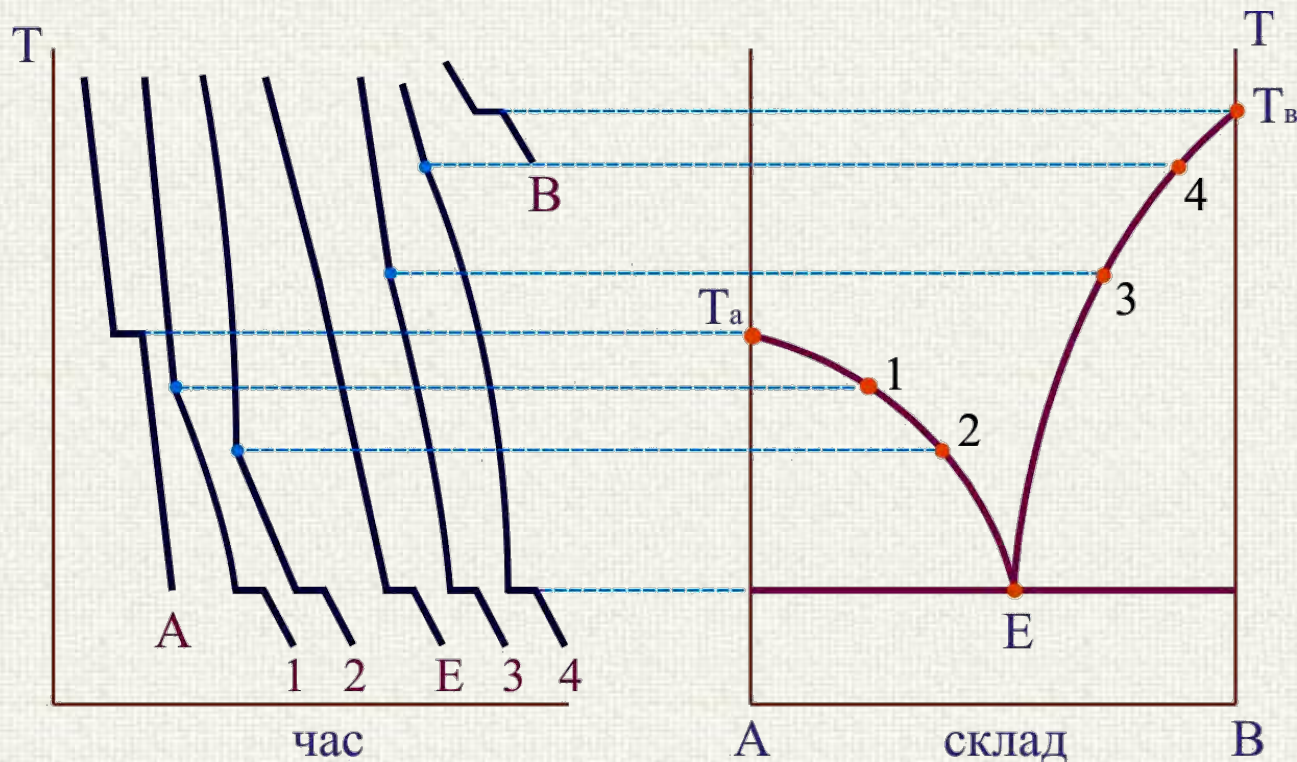
Термічний аналіз ДВОХКОМПОНЕНТНИХ СИСТЕМ

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.

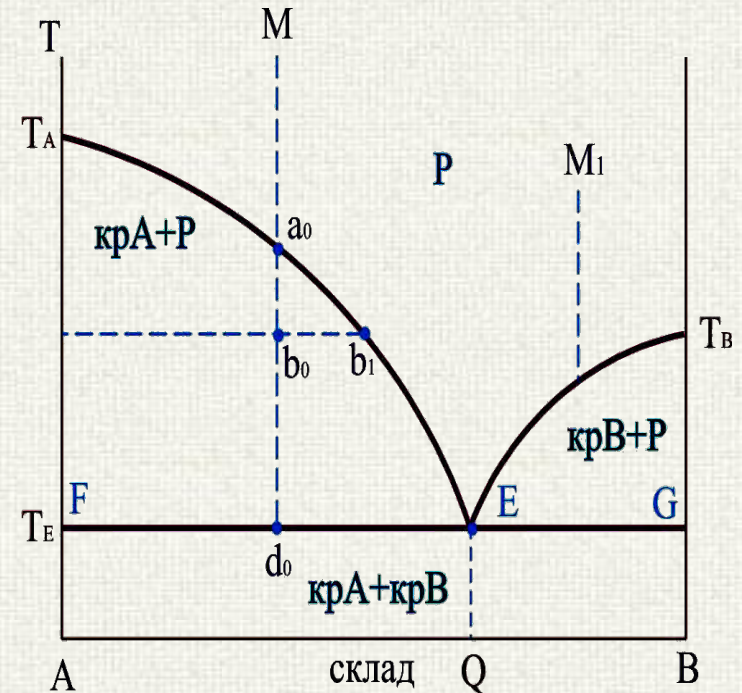
Діаграми стану найпростіших двокомпонентних систем

- 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 двокомпонентної 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

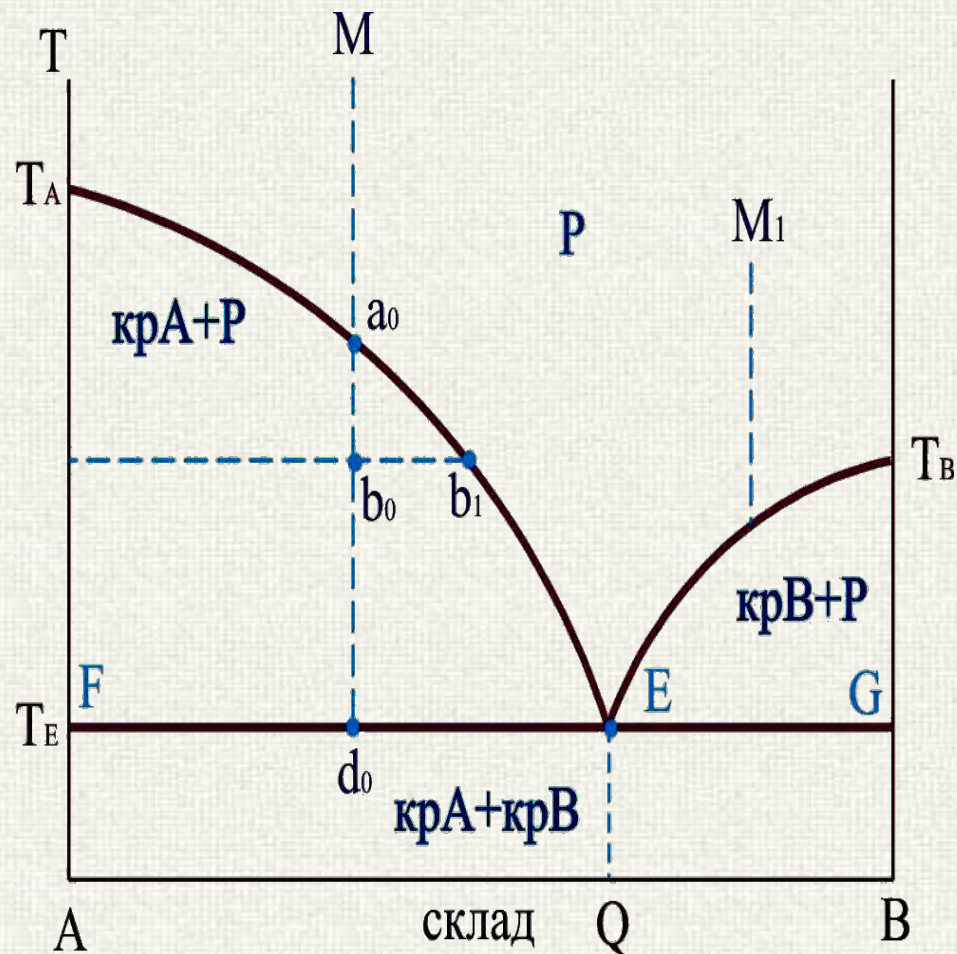
- Температури плавлення чистих компонентів А і В позначені точками T_A і T_B . Крива T_AET_B , що показує залежність температури кристалізації (плавлення) від складу розплаву, називається **лінією ліквідусу**.
- Точка Е показує температуру та склад розплаву, що перебуває в рівновазі одночасно з кристалами 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)

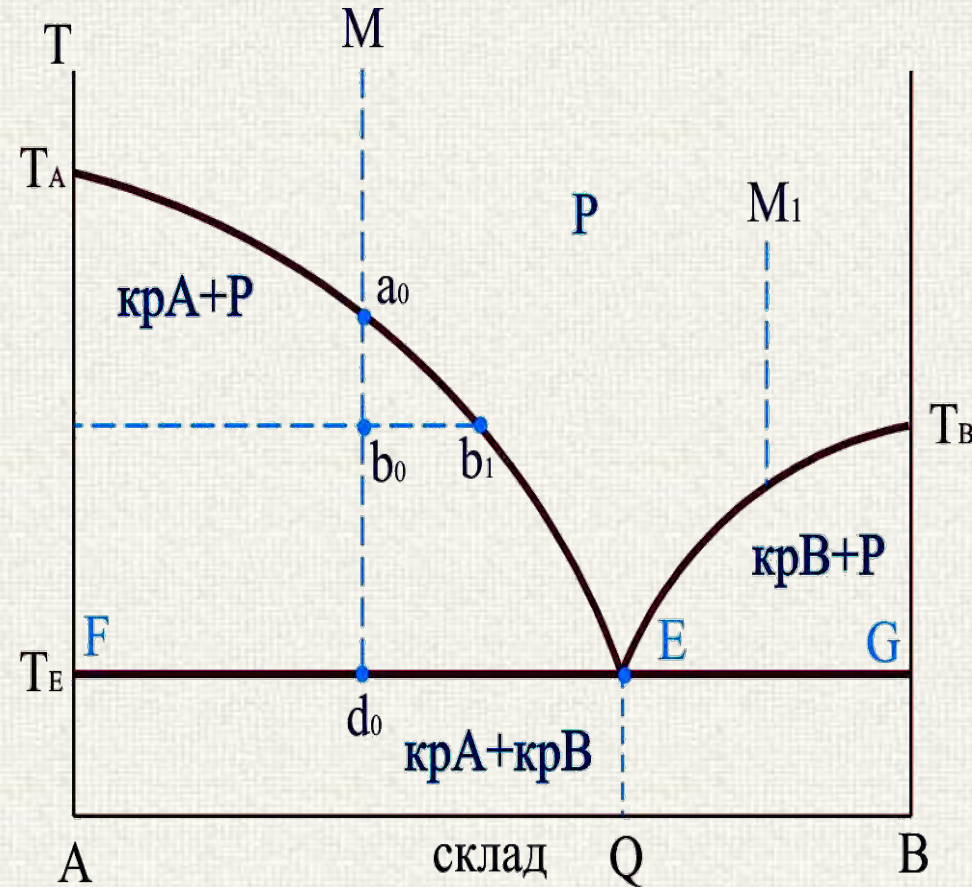
- Розглянемо процес охолодження розплаву, що заданий фігуративною точкою М. У цій точці маємо біваріантну систему ($\Phi = 1$, $C = 3 - 1 = 2$), тобто можна змінювати довільно і температуру, і склад системи, а все одно система залишиться однофазною.
- Зі зниженням температури до точки a_0 починається випадіння перших кристалів речовини А. 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 ТАЕ.



Системи з евтектикою (II)

- Якщо систему охолодити до температури, що відповідає точці b_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 b_1 .

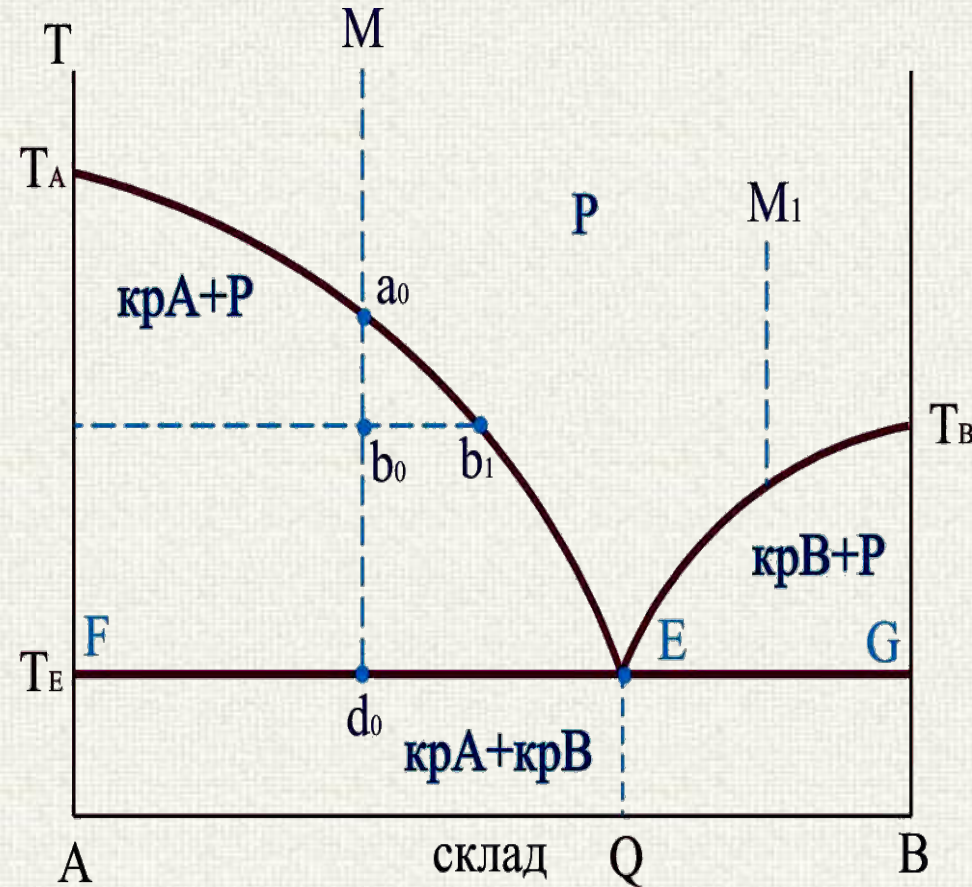
- При температурі, що відповідає точці d_0 , із розплаву починають виділятися кристали компонента В і система стає трьохфазною, інваріантною. Значення $C = 0$ показує, що три дані фази (розплав та кристали компонентів А і В) можуть перебувати в рівновазі тільки за визначених умов, коли температура дорівнює 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)

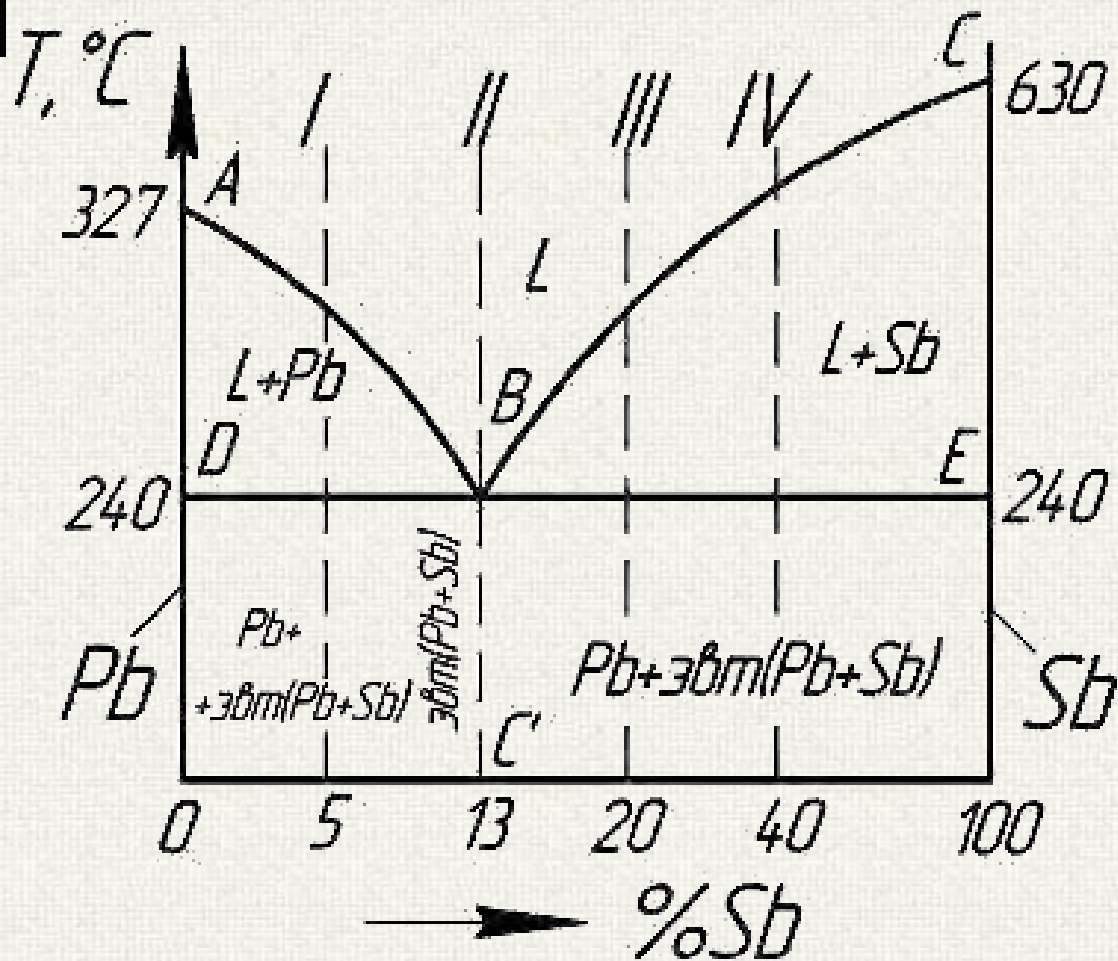
■ Процес кристалізації в точці d_0 при температурі T_E завершується повним застиганням рідкого розплаву. В системі залишаються дві тверді фази (кристали А і В) і кількість ступенів свободи дорівнює $C = 3 - 2 = 1$. Це означає, що температура може змінюватися довільно, оскільки склад фаз уже не є змінним.

■ 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

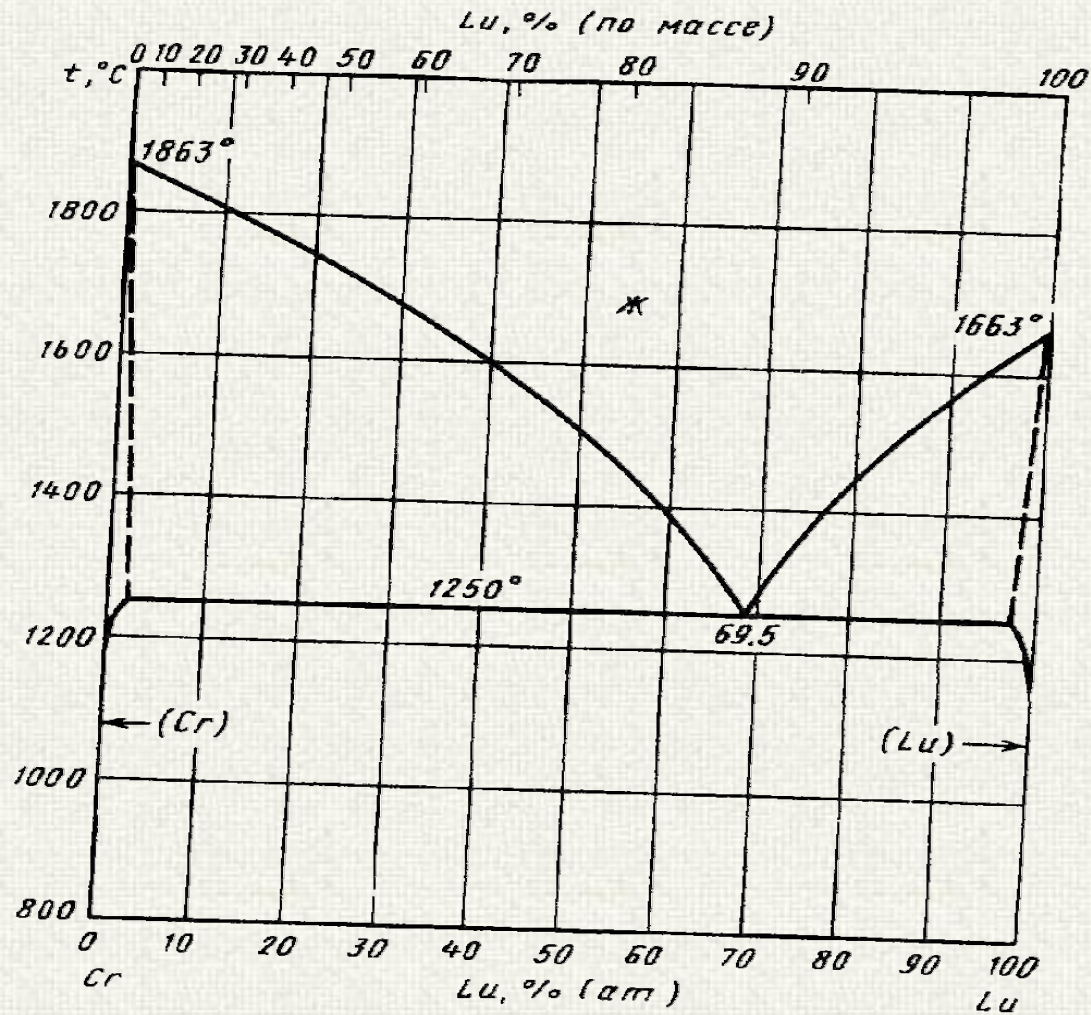


Хром: $t_{пл}$ - 1863 °C



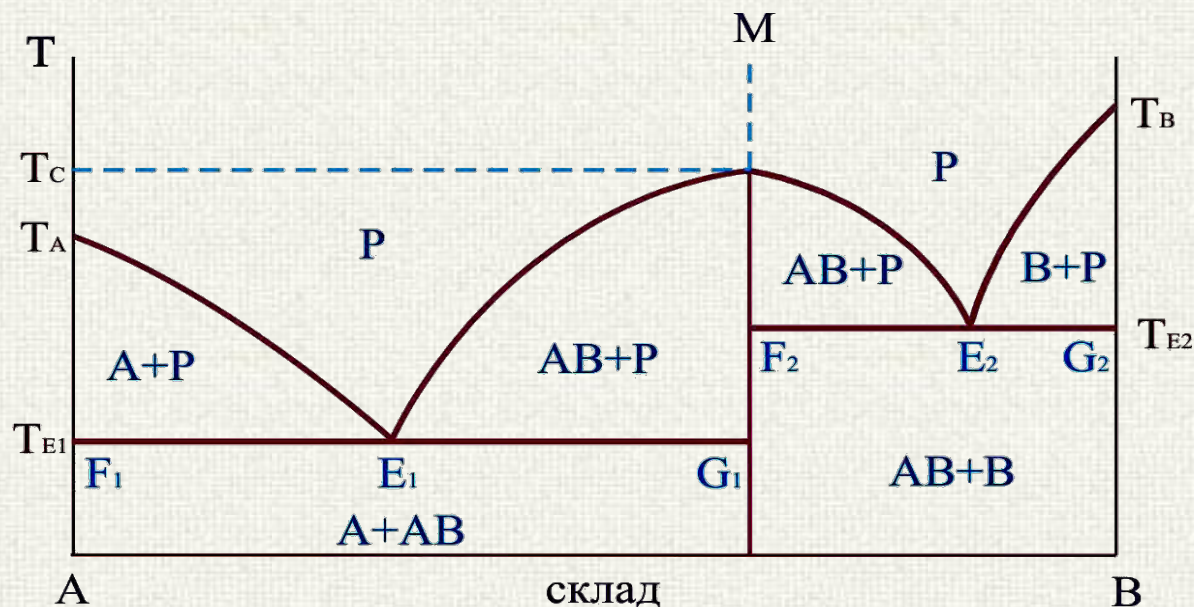
Лютецій : $t_{пл}$ - 1663 °C

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 фігуративної 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



Система срібло - самарій

