

# Взаимодействие в двухкомпонентных системах

Примитивные виды взаимодействия: без промежуточных



# Взаимодействие в двухкомпонентных системах

## Примитивные виды взаимодействия: без промежуточных фаз

Компоненты:  $A$ ,  $B$ . Должны быть переменные:  $P$ ,  $T$ ,  $x_A$ ,  $x_B$

Но можно обойтись набором трёх (а не четырех)

переменных:  $P$ ,  $T$ ,  $x_B$ , т.к.  $x_B = 1 - x_A$

Должна быть *трехмерная* диаграмма с осями  $P$ ,  $T$ ,  $x_B$ .

Зафиксируем первые две переменные:  $P = \text{const}$ ,  $T = \text{const}'$ .

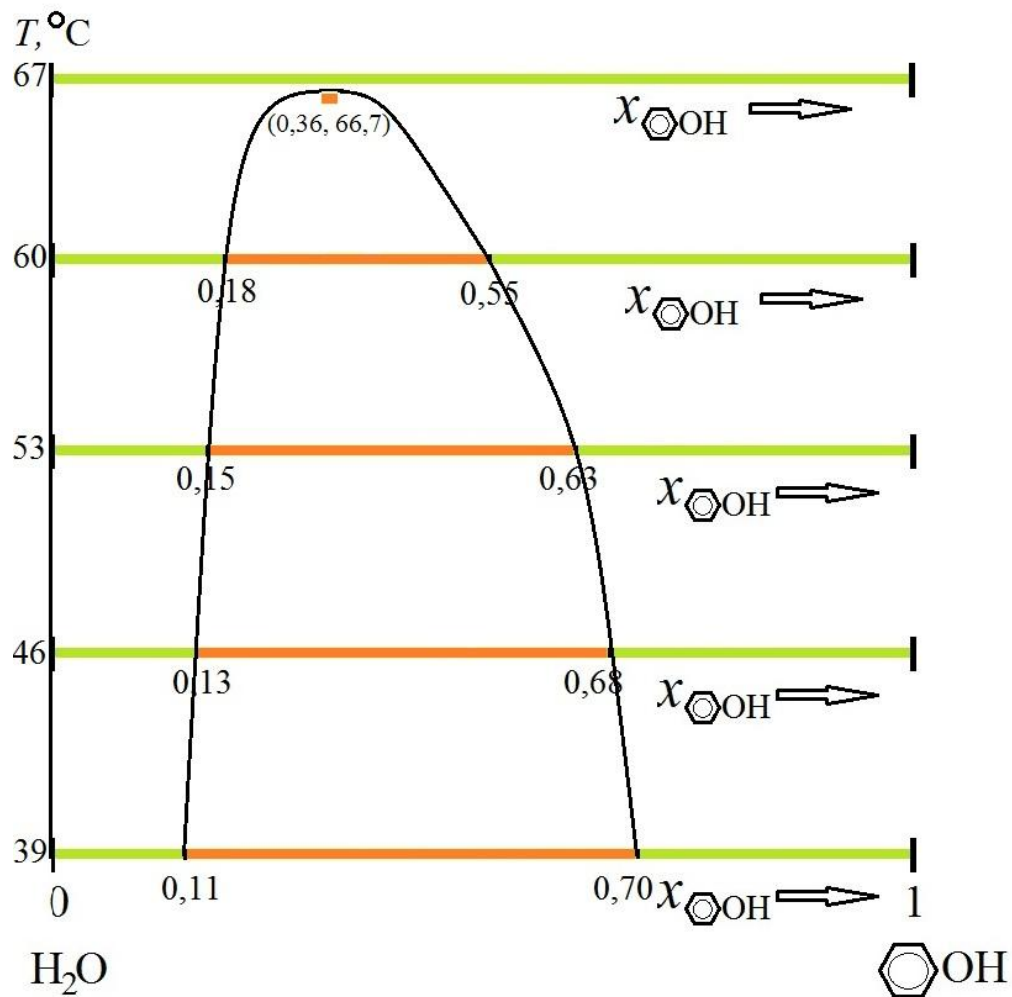
Пространство состояний в этом случае представлено числовым отрезком. Если происходит полное смешивание  $A$  и  $B$  при  $P = \text{const}$ ,  $T = \text{const}'$ , то весь этот числовой отрезок  $[0, 1]$  и представляет собой  $P, T$ -фиксированную области гомогенности.  $A$   $B$

А если смешение не является полным, то на фазовой диаграмме (и на  $P, T$  – фиксированном сечении этой диаграммы) появляются “пустые” области, лишённые физического смысла.



Взаимная растворимость в системе “вода – фенол” при различных *фиксированных* температурах. Давление в системе также фиксировано и равно 1 атм.

Взаимная растворимость в системе “вода – фенол” при различных *фиксированных* температурах. Давление в системе также фиксировано и равно 1 атм

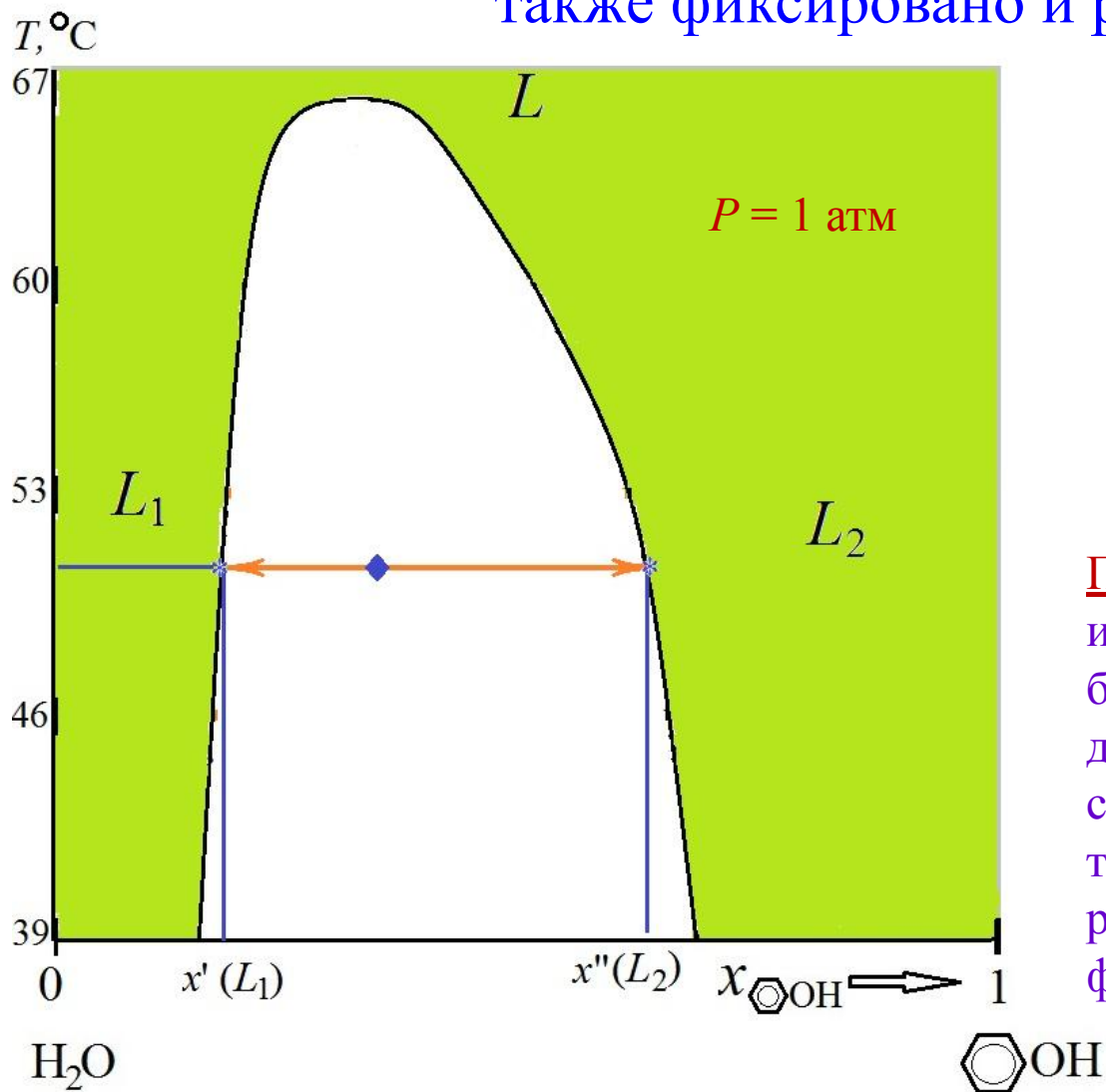


... а теперь поместим все концентрационные отрезки на ось температур...

... и соединим границы областей гомогенности, полученные при разных температурах плавными линиями..

← Получаем  $T$ - $x$  сечение бинарной диаграммы “вода – фенол” для  $P = 1$  атм

Взаимная растворимость в системе “вода – фенол” при различных *фиксированных* температурах. Давление в системе также фиксировано и равно 1 атм



... а теперь пометим область существования (область гомогенности) жидкой фазы (осуществим заливку зеленым цветом).

Полузаконный приём:  $P$  можно жестко и не фиксировать. Не слишком большие (десятки атм) варьирования давления мало сказываются на состоянии конденсированных (ж. и тв.) фаз! Именно **только** такие фазы и рассматриваем далее. Тогда правило фаз можно условно записывать как

$$\Phi + C = K + 1$$

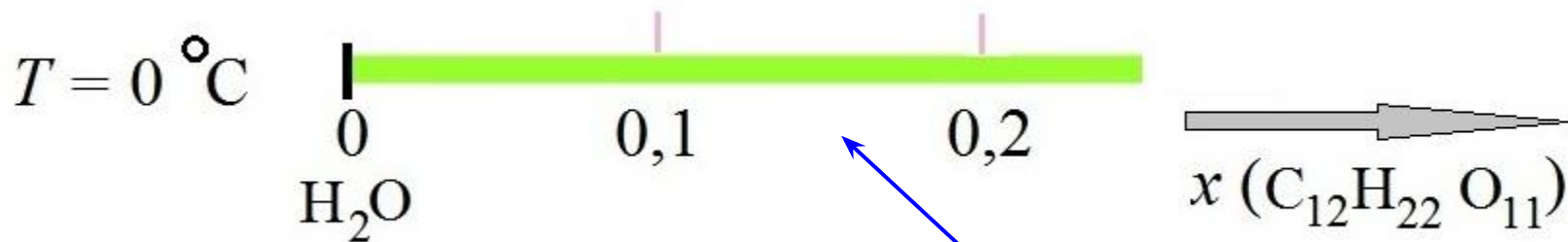
и говорить о  $T$ - $x$  диаграмме системы.

$T$ - $x$  сечение системы “ $\text{H}_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ ”

# Вариант примитивного взаимодействия двух компонентов: полное смешение в жидкой фазе...

... и полное расслоение в твердых фазах

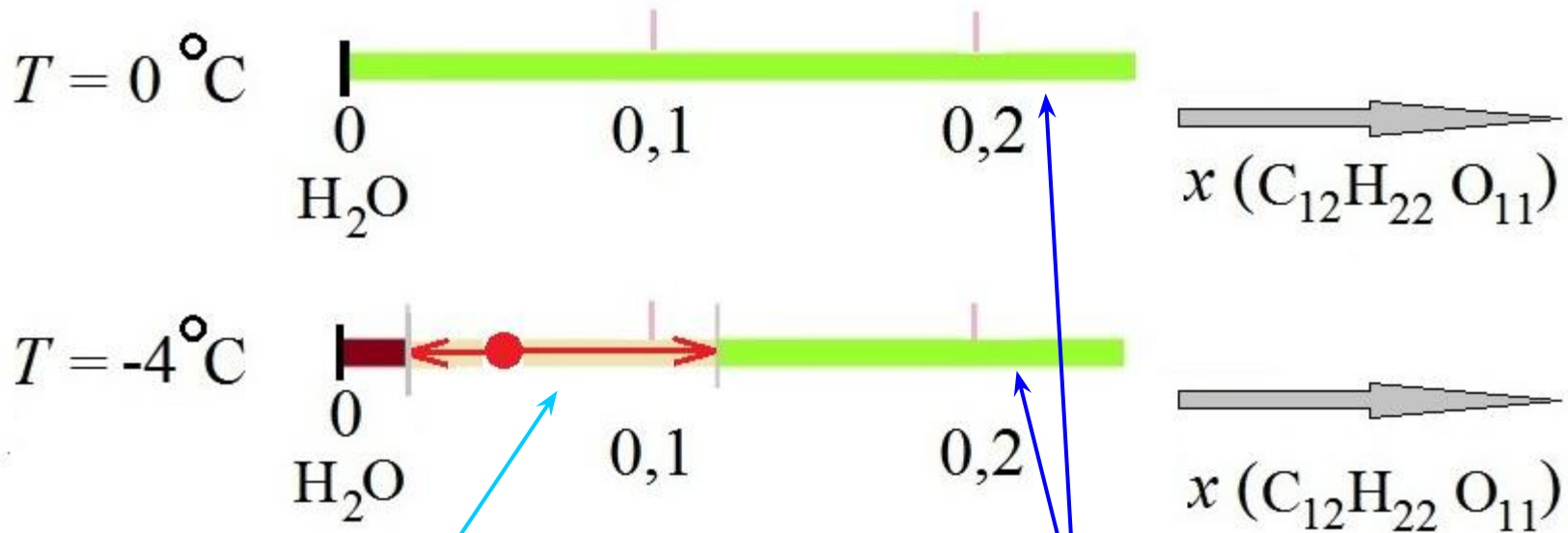
Построим изобарно – изотермическое сечение в системе “сахароза – вода” при температуре  $0^{\circ}\text{C}$  в области существования жидкого раствора (при низких концентрациях сахара).



Область гомогенности  
жидкого раствора сахара  
в воде (разб. раствор)

# Вариант примитивного взаимодействия: полное смешение в жидкой фазе и полное расслоение в твердой фазе (*продолжение*)

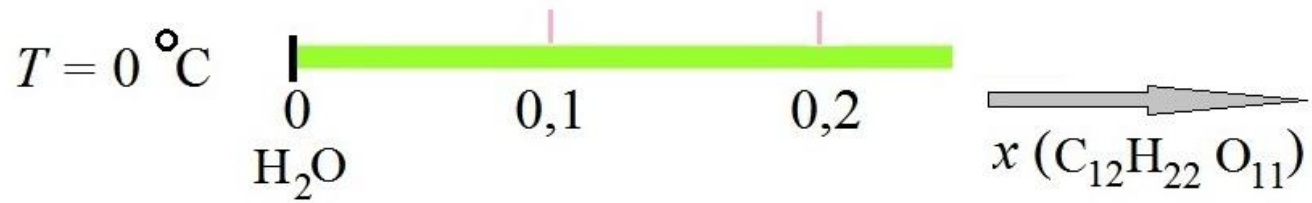
Добавим изобарно – изотермическое сечение в системе в системе “сахар – вода” при температуре, немного меньше  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ :  
появляется область расслоения за счет кристаллизации льда



Область расслоения:  
сосуществуют лёд и ж. раствор; любой состав в этой области расслаивается как показано красными стрелками

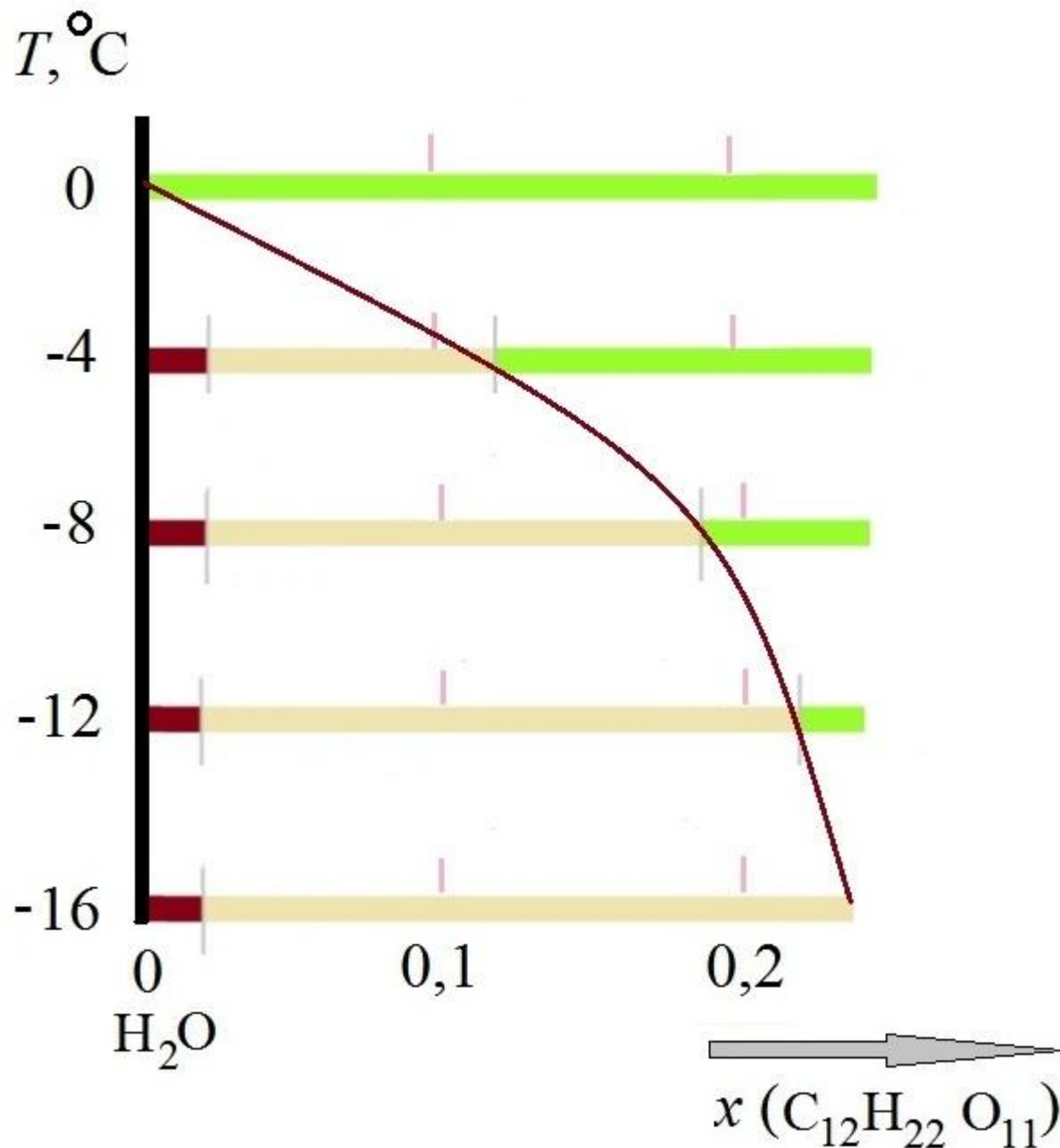
Область гомогенности жидкого раствора сахара в воде (разб. раствор)

... добавим и другие сечения при различных температурах,  $< 0^{\circ}\text{C}$ :  
сосуществующий раствор становится всё более концентрированным

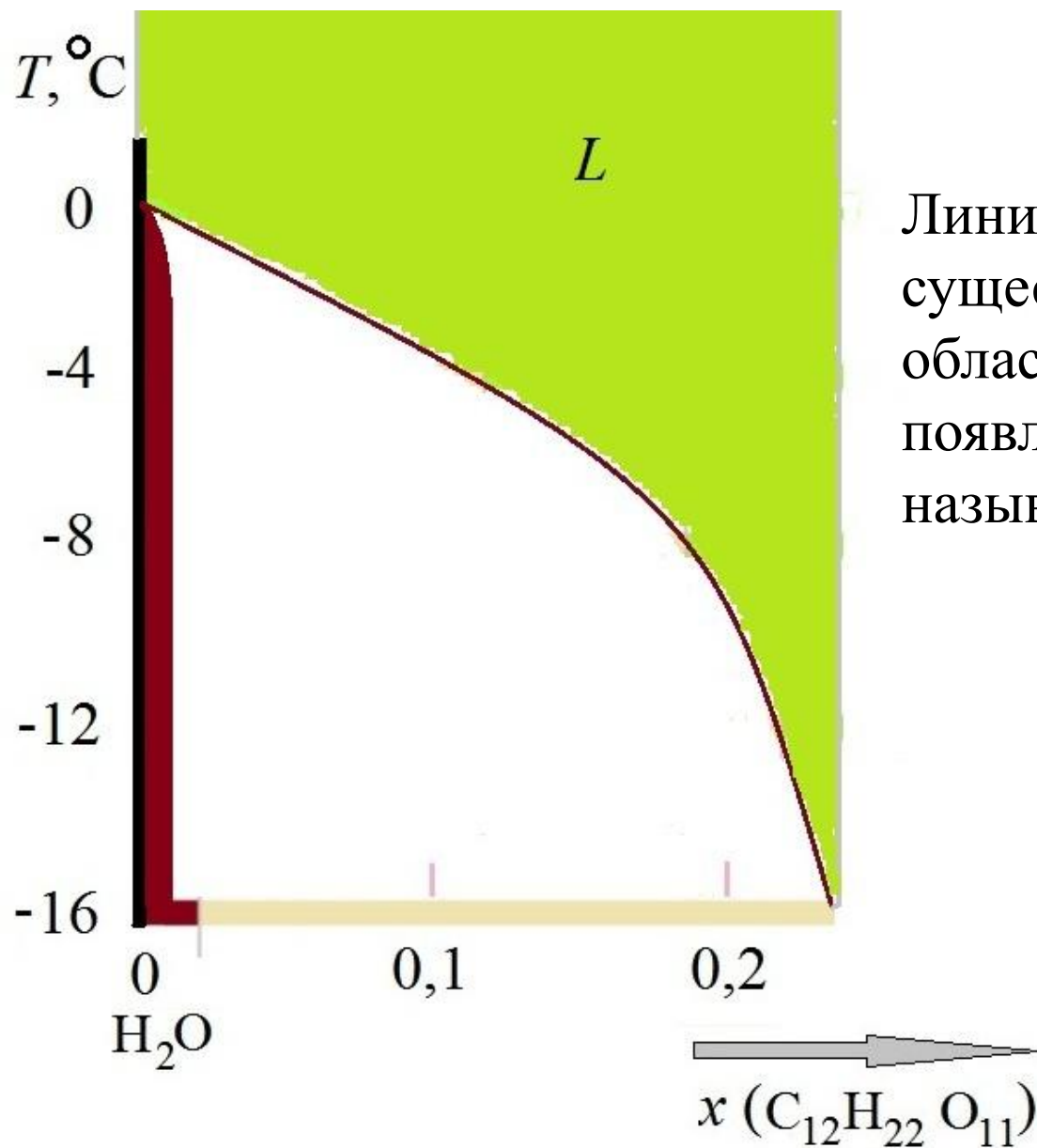




...соединим границы области существования жидкой фазы линией

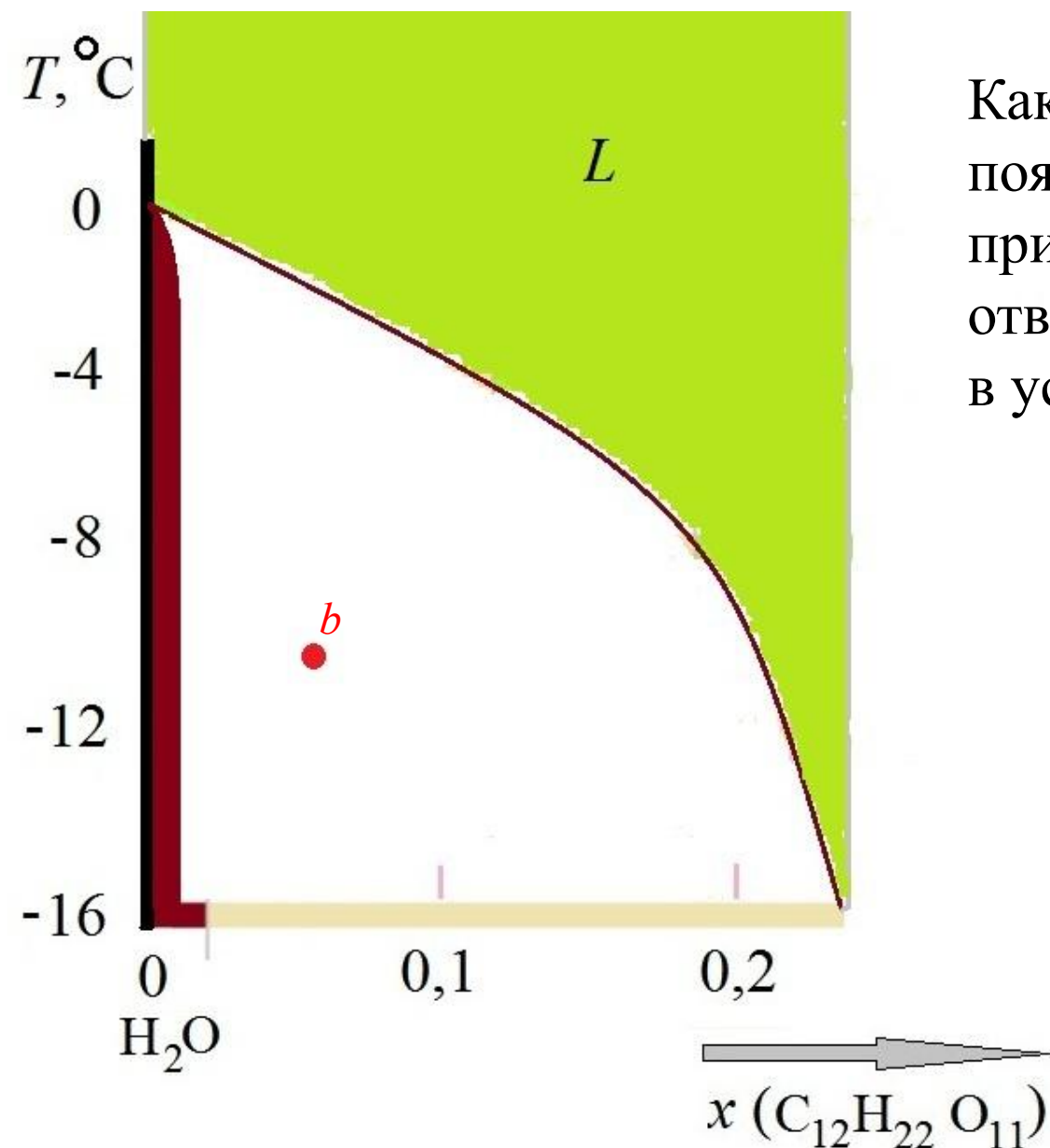


... жидкость  $L$  (раствор сахара в воде) существует в области, которая выделена зеленой заливкой



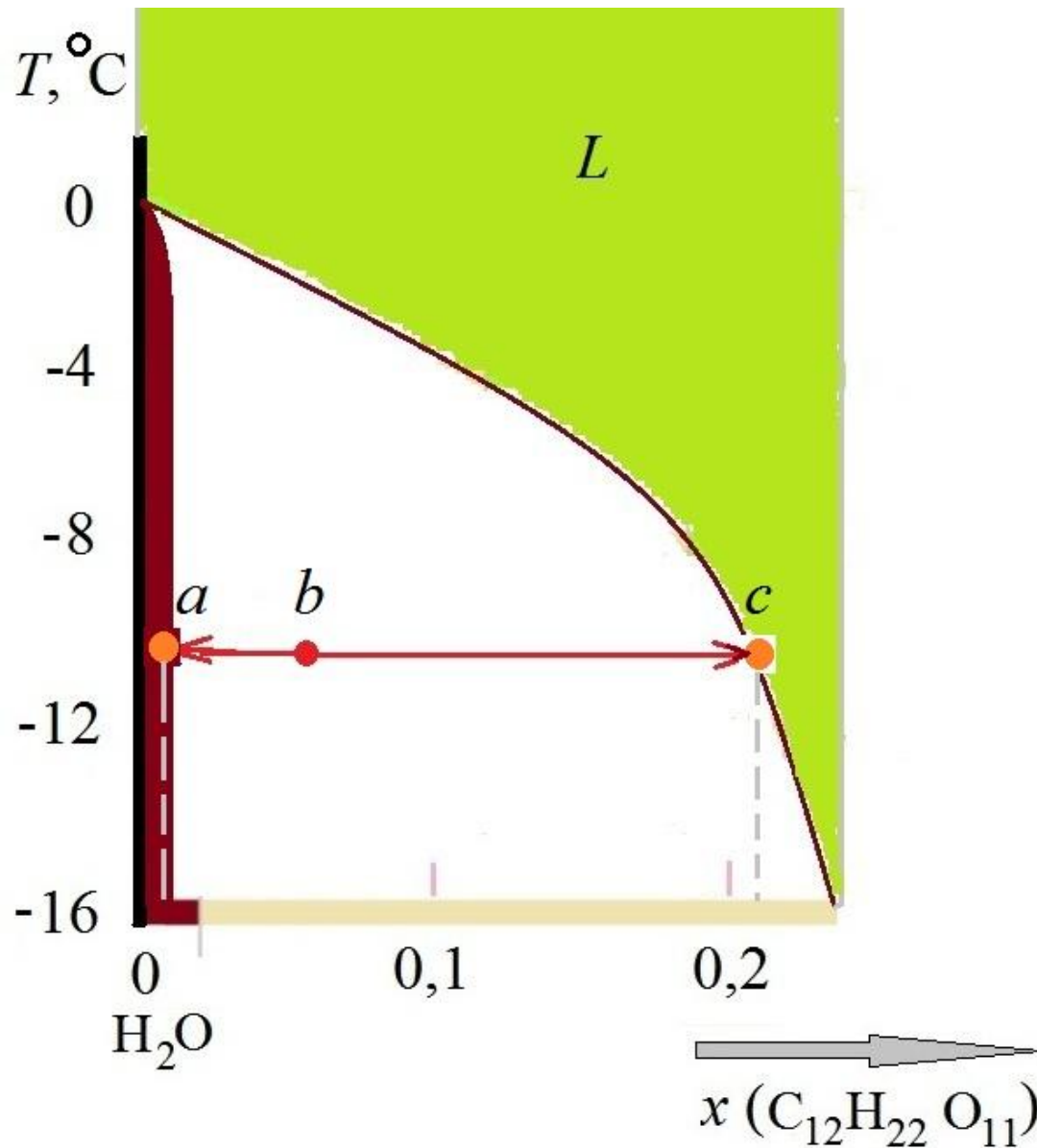
Линия, которая отделяет область существования жидкой фазы от области расслоения (в которой появляется твёрдая фаза) называется *линией ликвидуса*

...пусть имеется состав двух компонентов, который попадает в область расслоения (красная точка)



Какие фазы и какого состава появятся при попытке приготовить фазу состава, отвечающего **данной точке (b)** в условиях равновесия?

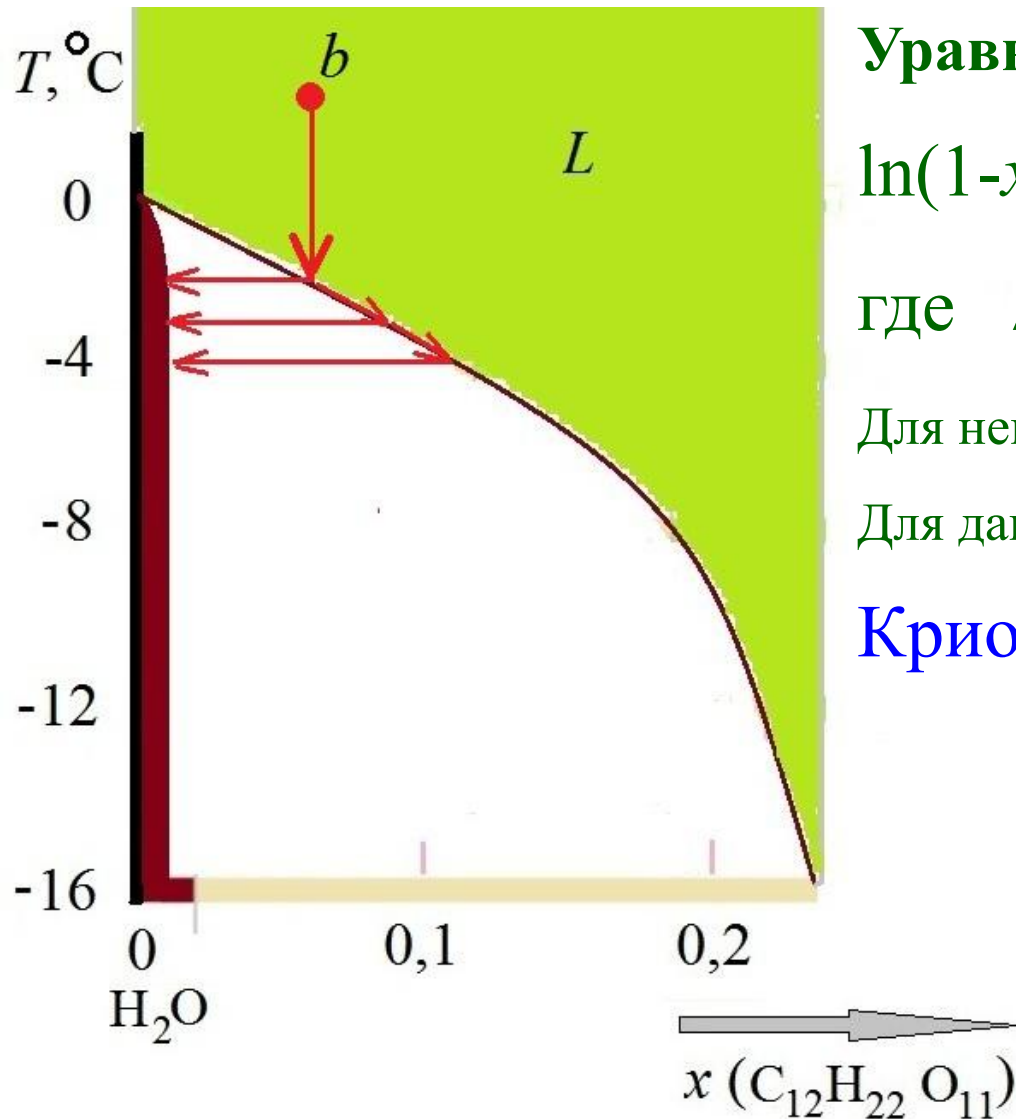
Для ответа на поставленный вопрос проведем горизонтальную линию (коноду)



Конода пересекает границы существования областей каждой из фаз в определенных точках (точки  $a$  и  $c$ ). Эти точки и будут отвечать составам сосуществующих фаз. Отношения количеств фаз определяется исходя из “правила рычага”:

$$(n_S/n_L) = (|ab|/|bc|)^{-1}$$

Что будет происходить с некоторым составом жидкой фазы при её охлаждении (например, охлаждаем раствор от условий, соотв. точке  $b$ )?



**Уравнение Шрёдера – Ле-Шателье:**

$$\ln(1-x_B) = -(\Delta H_{\text{пл.}} / RT_{\text{пл.}A}^2) \cdot \Delta T;$$

где  $\Delta T = (T_{\text{пл.}A} - T)$

Для неидеальных р-ров  $x_B$  надо менять на  $a_B$

Для данного примера  $A=\text{H}_2\text{O}$ ,  $B=\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$

**Криоскопическое приближение:**

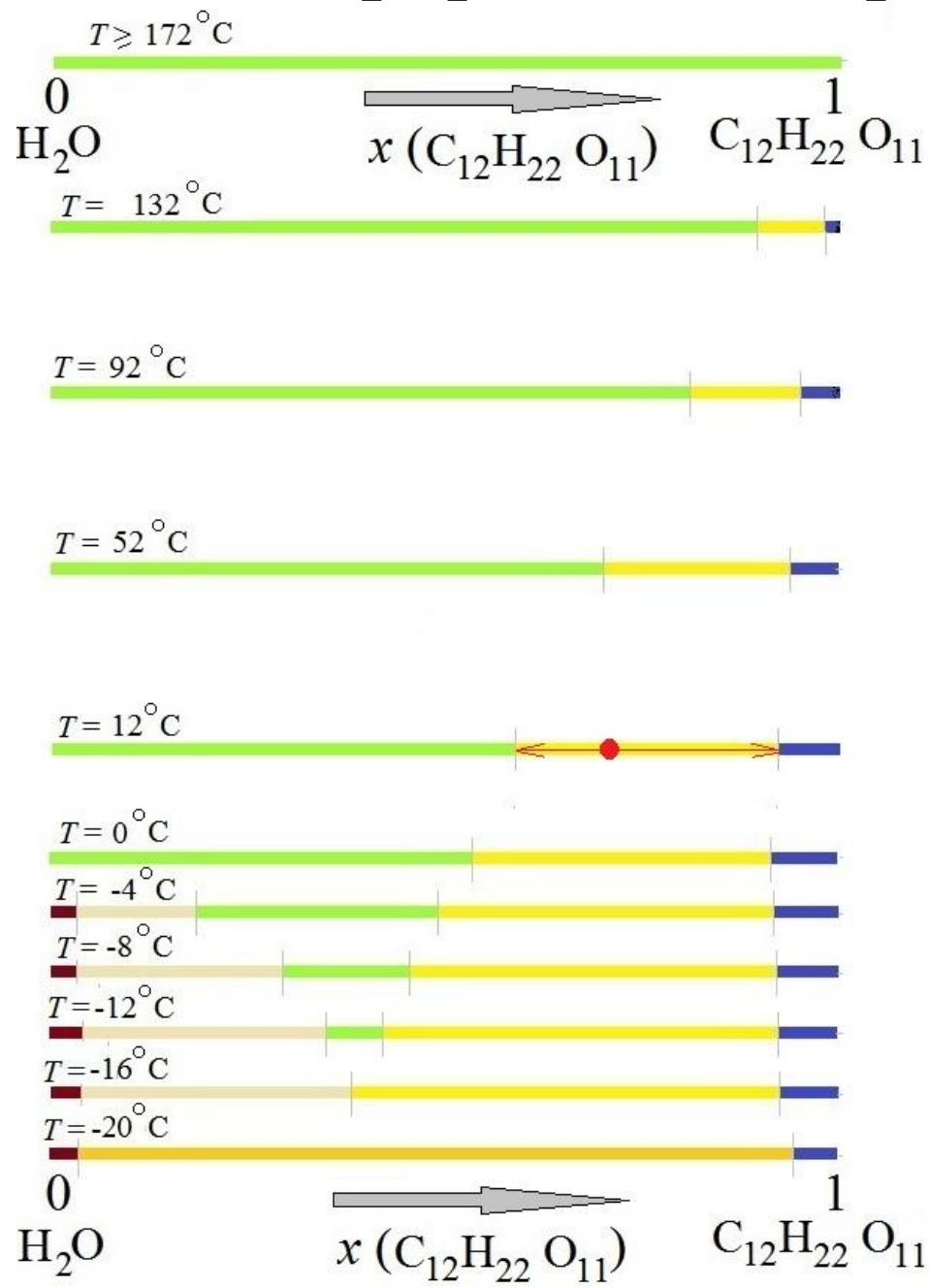
$$x_B = (\Delta H_{\text{пл.}} / RT_{\text{пл.}A}^2) \cdot \Delta T \Rightarrow$$

$$\Delta T = (RT_{\text{пл.}A}^2 / \Delta H_{\text{пл.}}) \cdot x_B$$

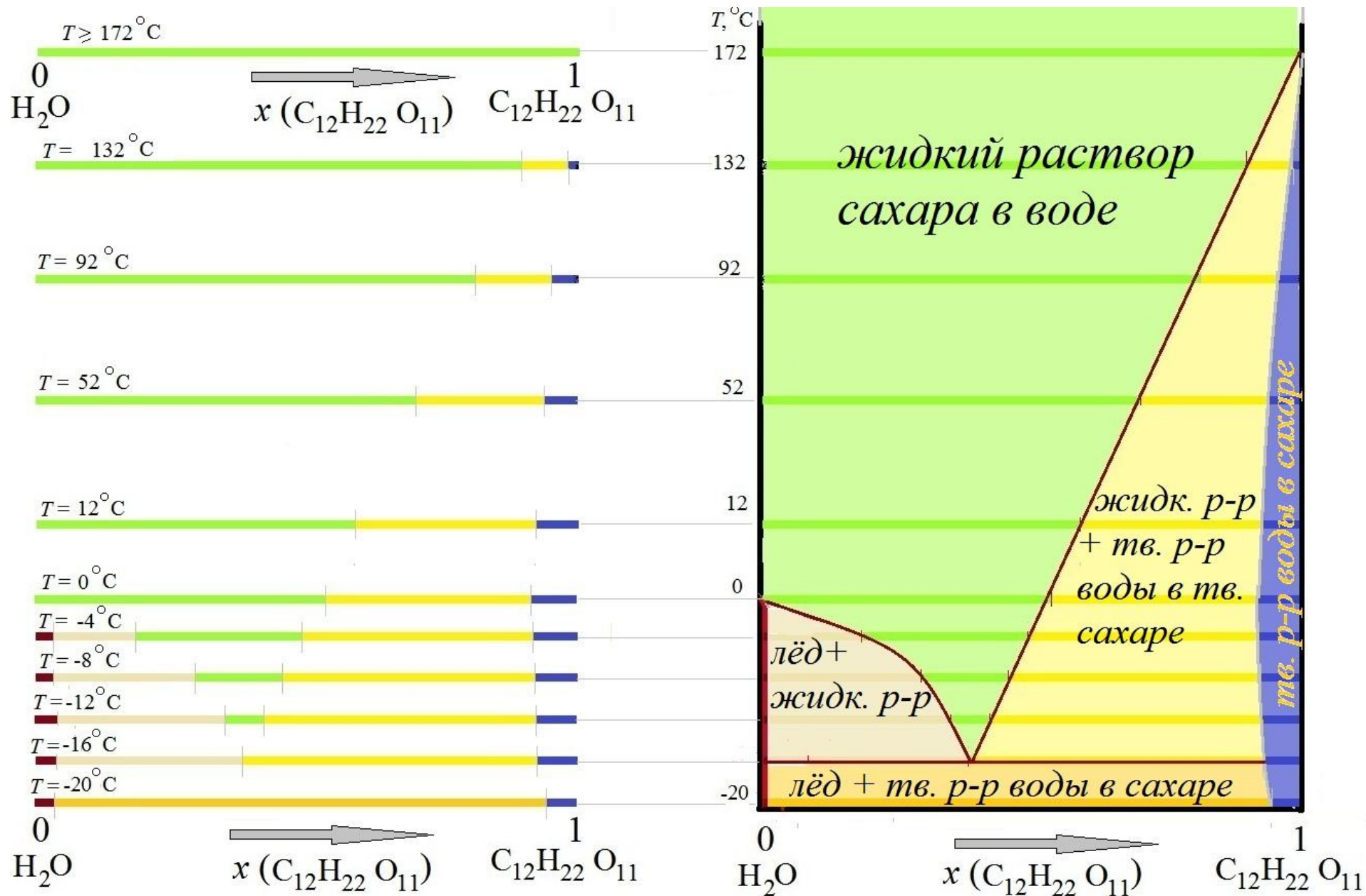
Уравнение Шрёдера – Ле-Шателье описывает линию ликвидуса... или (что то же самое) отвечает на вопрос: “Какой температуре соответствует первичная кристаллизация раствора”? **Кристаллизуется растворитель!**



# А как быть с концентрированными растворами?



# Эвтектическая $T$ - $x$ диаграмма





Как вычислить координаты эвтектической точки?

Решаем совместно уравнение Шредера – Ле-Шателье для обеих ветвей ликвидуса

$$\left[ \begin{array}{l} \ln(1-x_B) = -(\Delta H_{\text{пл.}A}/RT_{\text{пл.}A}^2) \cdot (T_{\text{пл.}A} - T) \\ \ln(x_B) = -(\Delta H_{\text{пл.}B}/RT_{\text{пл.}B}^2) \cdot (T_{\text{пл.}B} - T) \end{array} \right.$$

с неизвестными  $T$  и  $x_B$  (для реального раствора – с переменными  $T$  и  $a_B$ )

---

P.S. Еще некоторые важные моменты – применение правила фаз, построение кривых нагревания/охлаждения и некоторые др. – см. конспекты лекций (разбирается на доске с мелом).

# Эвтектические температуры водно-солевых (слева) и металлических систем (справа)

Система	Температура кристаллизации, °С	Массовая доля, % б/в соли	Состав твёрдой фазы
$\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	-1,9 (!)	-	Лёд + $\text{CaCO}_3$
$\text{NaHCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	-2,3	-	Лёд + $\text{NaHCO}_3$
$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	-2,1	-	Лёд + $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	-10,0	-	Лёд + $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
$\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	-2,9	-	Лёд + $\text{K}_2\text{SO}_4$
$\text{MgSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	-4,8	-	Лёд + $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	-8,2	3,86	Лёд + $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
$\text{CaSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	-15...-17 (!)	-	Лёд + $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
$\text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$	-11,1	19,5	Лёд + $\text{KCl}$
$\text{KBr} + \text{H}_2\text{O}$	-13	-	Лёд + $\text{KBr}$
$\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$	-21,1	22,4	Лёд + $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
$\text{NaBr} + \text{H}_2\text{O}$	-24	-	Лёд + $\text{NaBr}$
$\text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-35,5	-	Лёд + $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
$\text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-55	29,9	Лёд + $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
$\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 + \text{H}_2\text{O}$	-78	-	Лёд + $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
$\text{CaBr}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-81	-	Лёд + $\text{CaBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Массовая доля металла, %	$T_{\text{эвт}}$ , °С	примечание
Bi- 13,7 %, Pb- 44,8 %, Sn- 41,5 %	160	
Bi- 60 %, Cd- 40 %	144	
Pb- 42 %, Sn- 37 %	143	
Cd- 18,2 %, Pb- 30,6 %, Sn- 51,2 %	142	ПОСК 50-18
Bi- 57 %, Tl- 43 %	139	
Bi- 58 %, Sn- 42 %	136,5	
K- 90 %, Tl- 10 %	133	
Bi- 28,5 %, Pb- 43 %, Sn- 28,5 %	132	
Bi- 56 %, Sn- 40 %, Zn- 4 %	130	
Bi- 43 %, Pb- 43 %, Sn- 13 %	128	
Bi- 56,5 %, Sn- 43,5 %	125	
Bi- 56 %, Pb- 44 %	125	
Sn- 52 %, In- 48 %	125	ПОИИ 52
Bi- 55,5 %, Pb- 44,5 %	124	
Bi- 50 %, Pb- 31 %, Sn- 19 %	94,5	Сплав Розе
Bi- 50 %, Pb- 31,2 %, Sn- 18,8 %	94	Сплав <a href="#">Ньютона</a>
Bi- 53,2 %, Cd- 7,1 %, Pb- 39,7 %	89,5	
Na- 96,7 %, Au- 3,3 %	80	
Na- 80 %, Hg- 20 %	80	
Bi- 35,3 %, Cd- 9,5 %, Pb- 35,1 %, Sn- 20,1 %	80	
Bi- 58 %, In- 17 %, Sn- 25 %	79	<a href="#">Сплав Филдса</a>
Bi- 50,1 %, Pb- 24,9 %, Sn- 14,2 %, Cd- 10,8 %	65,5	<a href="#">Сплав Вуда</a>
Na- 99 %, Tl- 1 %	64	
Bi- 49,4 %, In- 21 %, Pb- 18 %, Sn- 11,6 %	57	
Ga- 95 %, Zn- 5 %	25	
Ga- 92 %, Sn- 8 %	20	
Ga- 76 %, In- 24 %	15	
Ga- 67 %, In- 29 %, Zn- 4 %	13	
Ga- 62 %, In- 25 %, Sn- 13 %	4,85	
Ga- 61 %, In- 25 %, Sn- 13 %, Zn- 1 %	3	Русский сплав
Pb 91,8 %, Na- 8,2 %	-4,5	

В пустыне есть свои удивительные объекты...



В нашем случае (диаграммы эвтектического типа) такой объект – **ФД с ретроградным солидусом...**

# Пример эвтектической $T-x$ диаграммы (Cd-Zn) с ретроградным солидусом (ограничивает область гомогенности тв. р-ра на основе Zn)

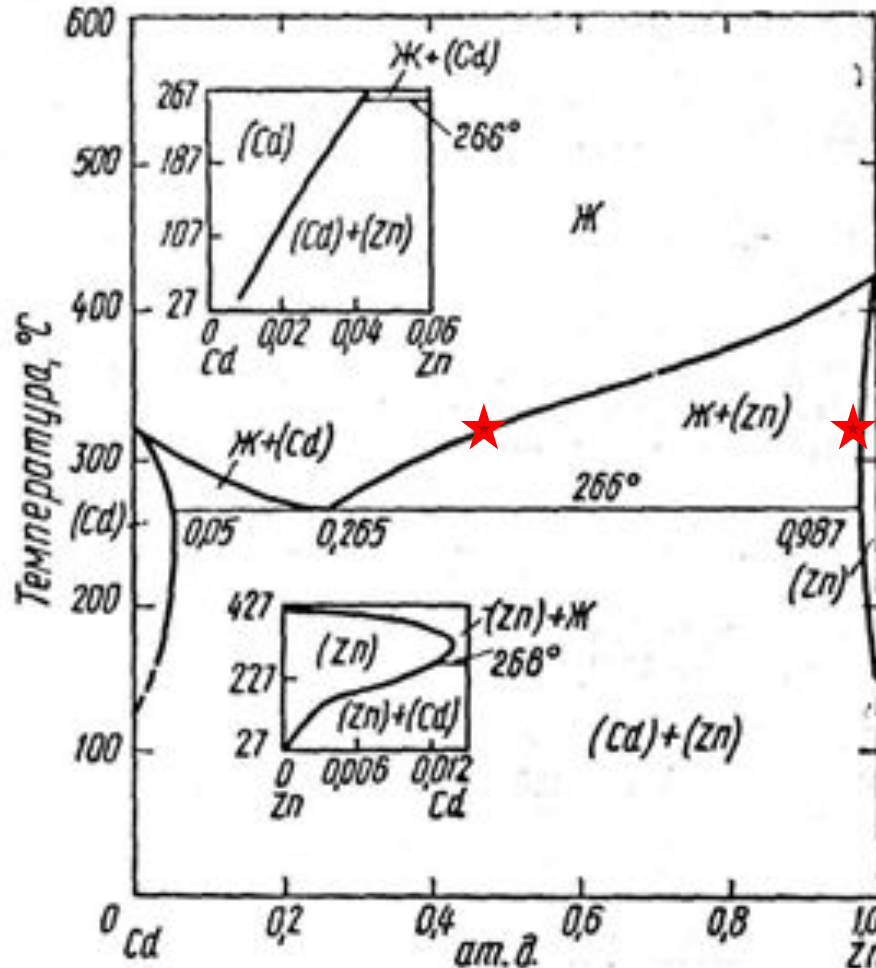


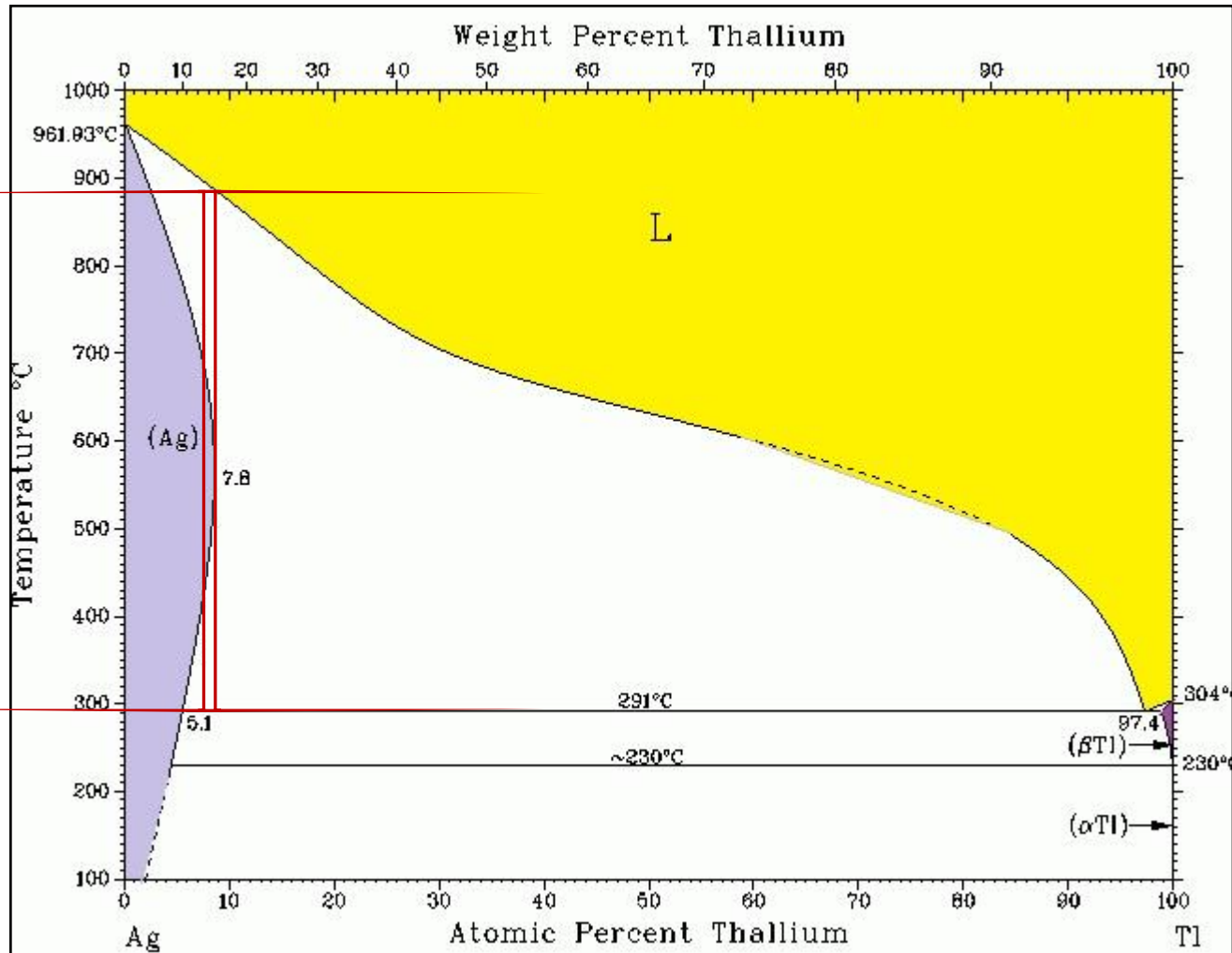
рис. 551. Диаграмма состояния системы Zn—Cd [4, 79].

! На линии ликвидуса (со стороны ретроградной растворимости) часто встречается перегиб, близкий по температуре максимальной растворимости примеси в твердой фазе

**Кажущийся парадокс:** для диаграмм такого типа возможны такие диапазоны температур и составов, в которых увеличение температуры приводит к кристаллизации, а уменьшение  $T$  — к плавлению (см. следующий слайд — область, выделенную стрелками  $\uparrow$ ).



Еще один пример ретроградной растворимости (ретроградного солидуса) в диаграмме эвтектического типа

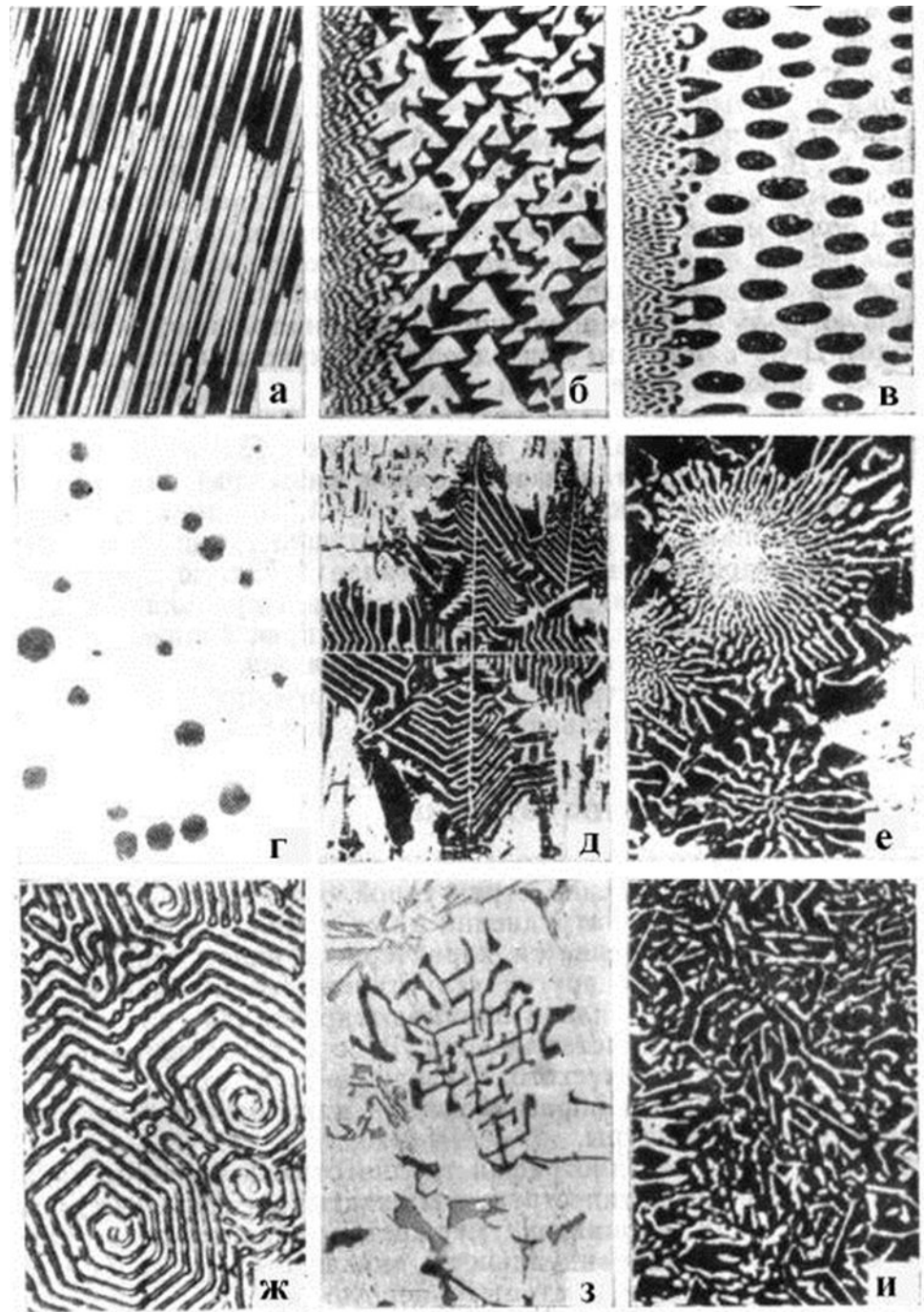


# Особые примеры структур эвтектических сплавов

Спиральная эвтектика системы  $Zn-MgZn_2$ . Примеры этой и других гетероструктур эвтектических сплавов см. на рис. справа.

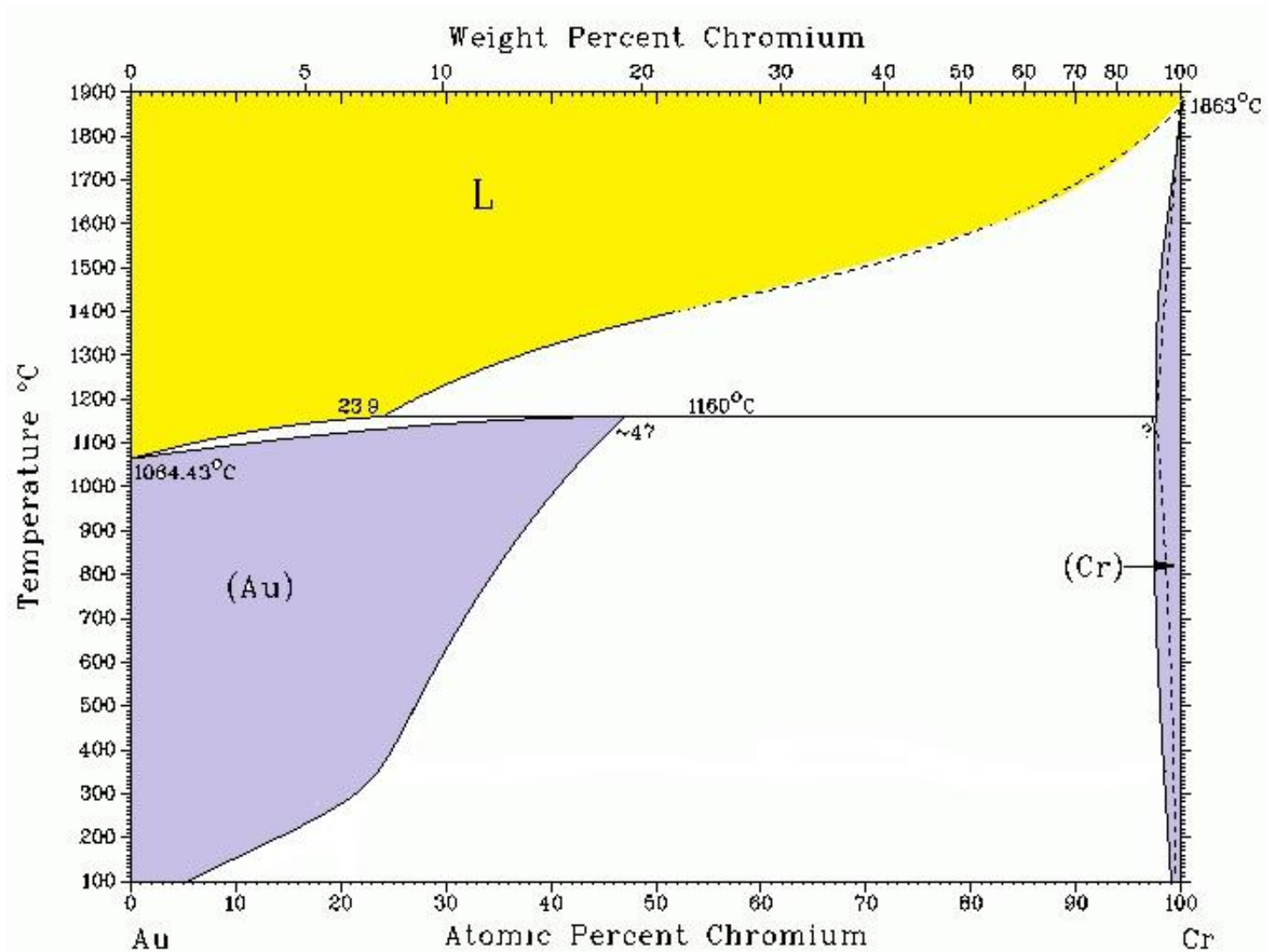
Микроструктура эвтектик. По работе Тарана и Мазура, 1978.

*a* -  $Sb+Zn_4Sb_3$ , ув.х200; *б* -  $Sb + Cu_2Sb$ , ув. х 400; *в* -  $Fe+Fe_3C$ , ув. х 400; *г* -  $Fe+C$ , ув. х 150; *д* -  $Fe+W_6C$ , ув.х 250; *е* -  $Fe+MoC$ , ув. х 500; *ж* -  $Zn+MgZn_2$ , ув. х1000; *з* -  $Al+FeAlSi$ , ув. х 500; *и* -  $Pb + Sb$ , ув. х 200.

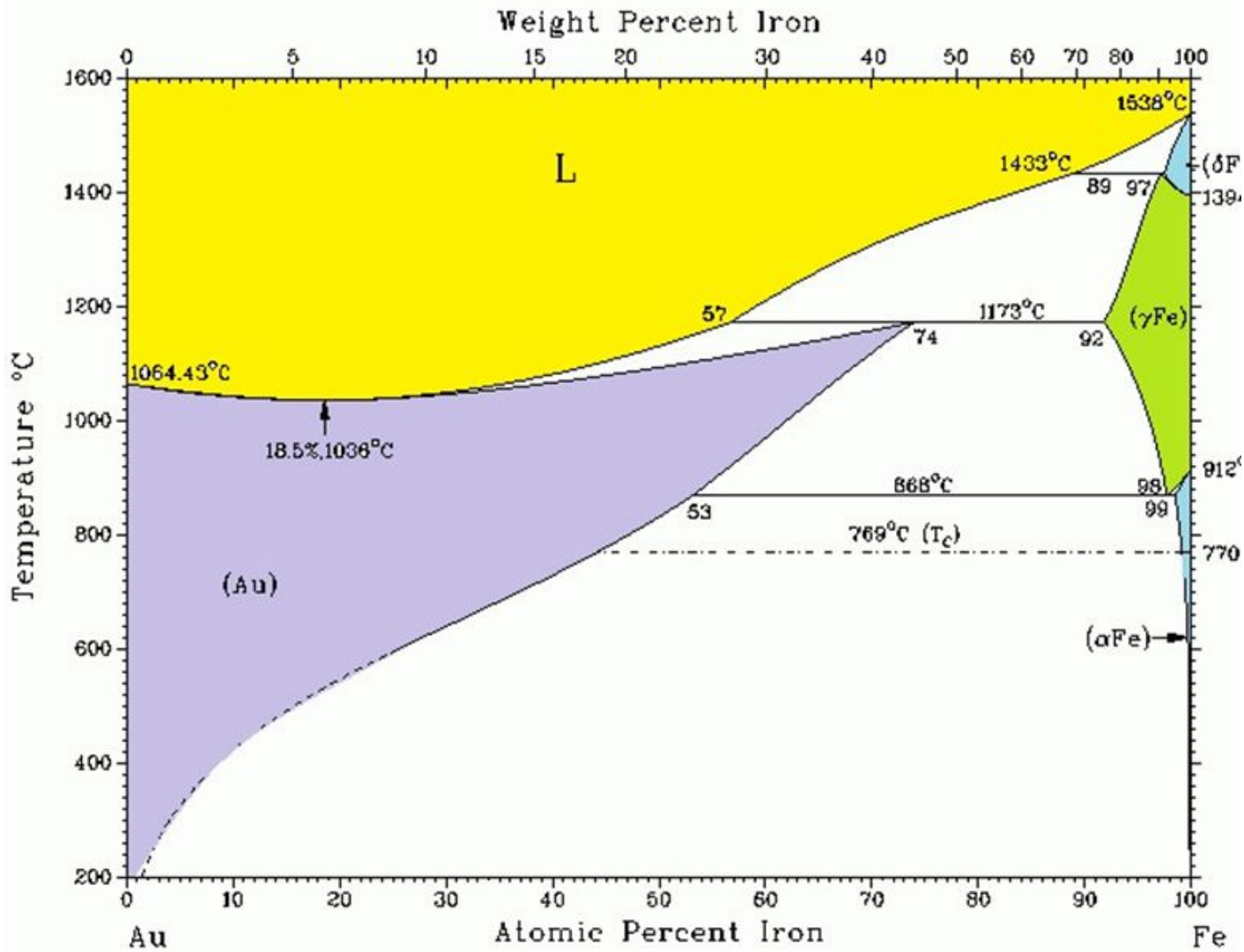


“Несколько менее примитивный” тип взаимодействия:

перитектический тип образования ограниченных твердых растворов

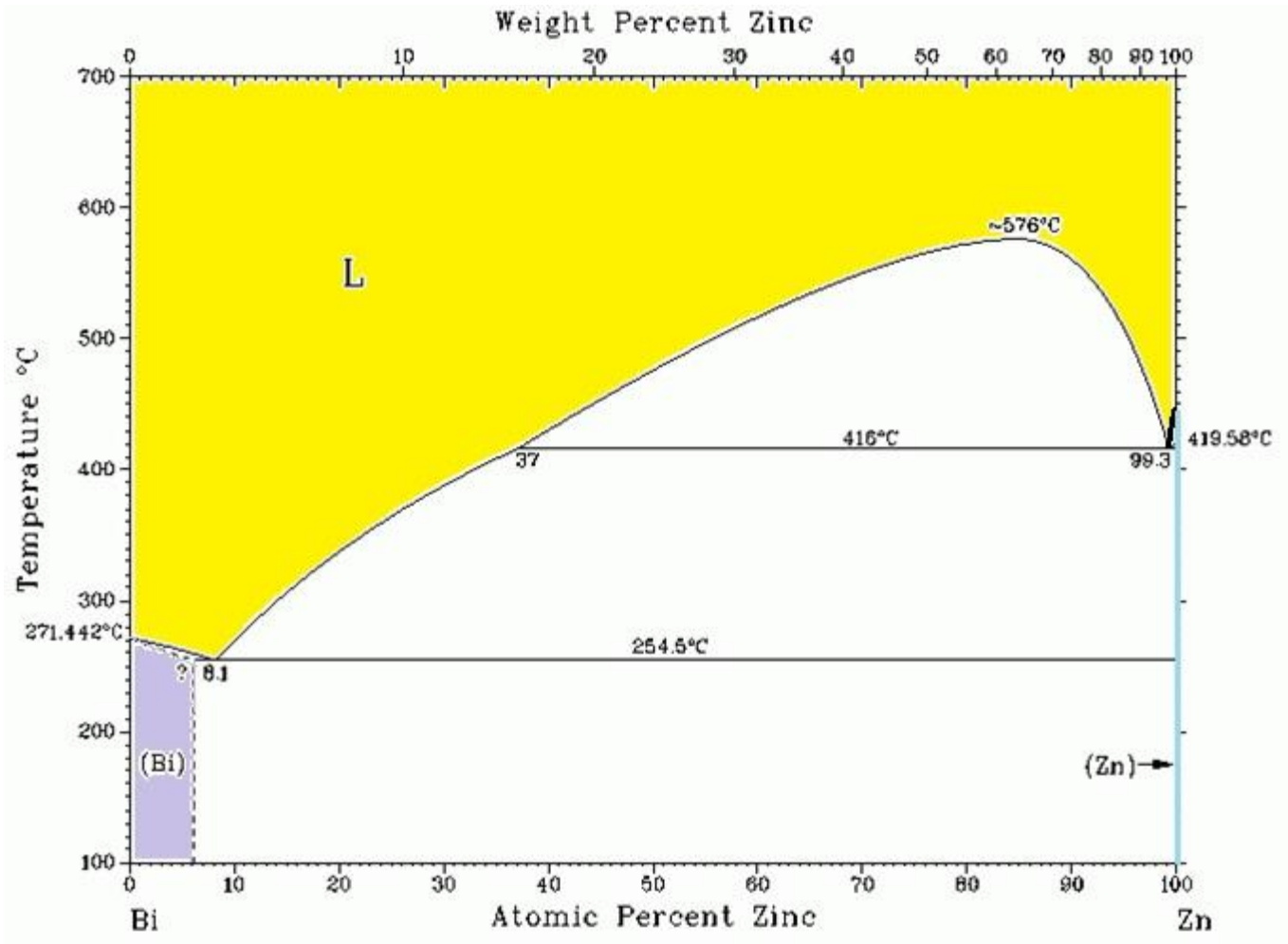


перитектический тип образования ограниченных твердых растворов  
еще один пример (на полиморфизм железа можно пока не обращать внимания)

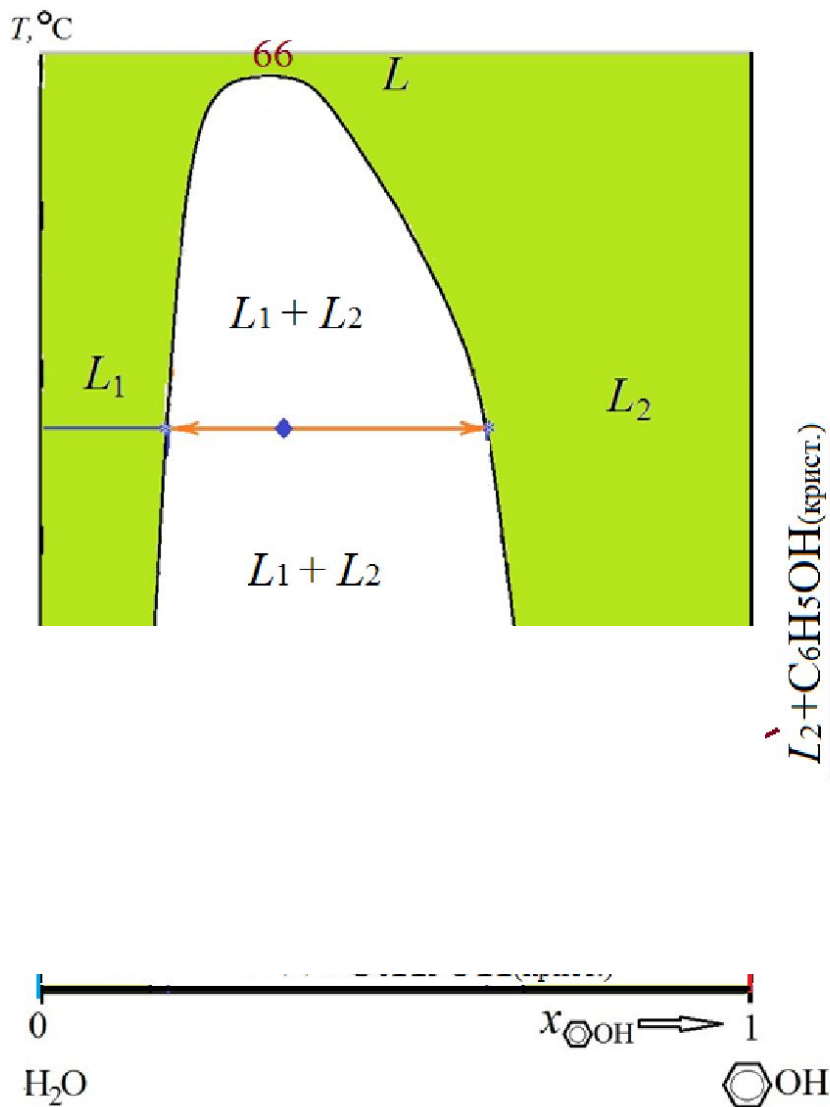




Один из наиболее примитивных типов взаимодействия: монотектический тип (более примитивный, чем эвтектический)



Один из наиболее примитивных типов взаимодействия: монотектический тип (более примитивный, чем эвтектический)



Система «фенол- вода»,  
включающая превращения в  
твердой фазе  
(немного упрощенная  
диаграмма)