

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: $P = \text{const}$, $T = \text{const}'$.

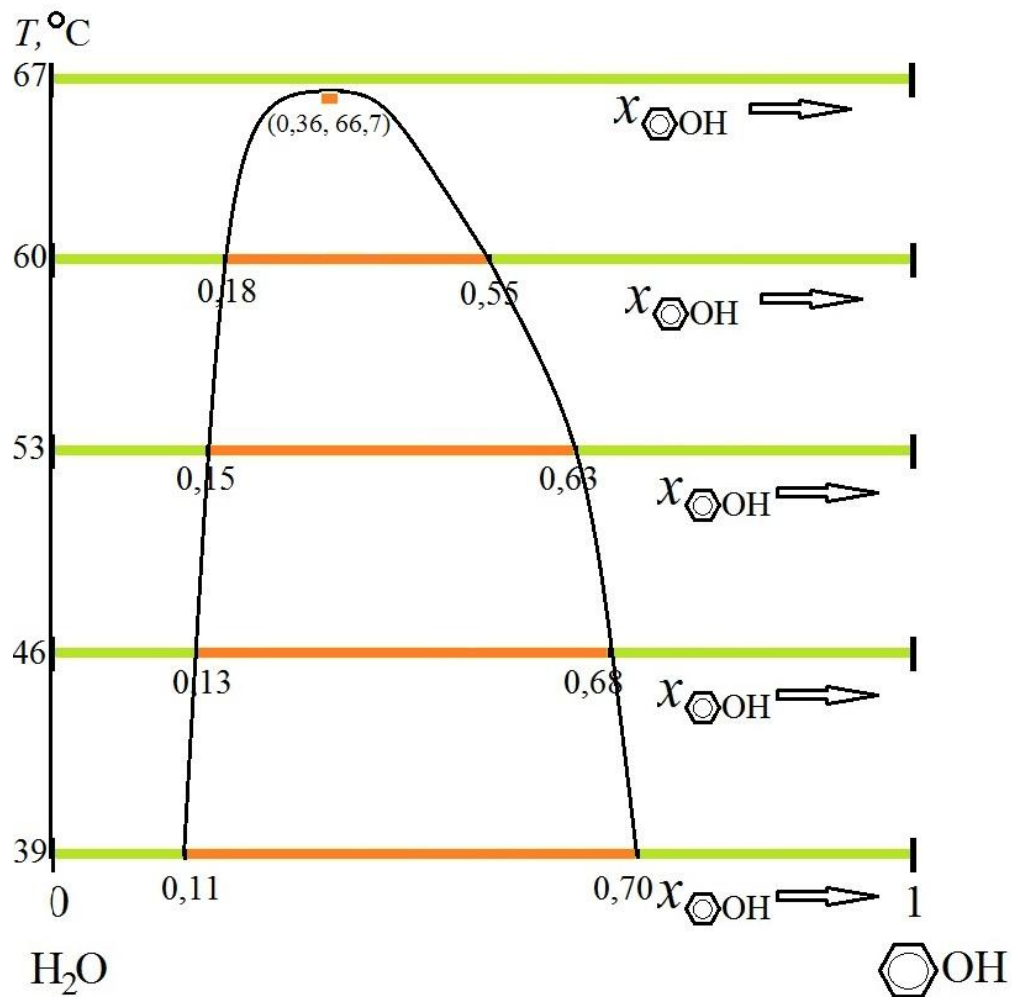
Пространство состояний в этом случае представлено числовым отрезком. Если происходит полное смешивание A и B при $P = \text{const}$, $T = \text{const}'$, то весь этот числовой отрезок $[0, 1]$ и представляет собой P, T – фиксированную области гомогенности. A B

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

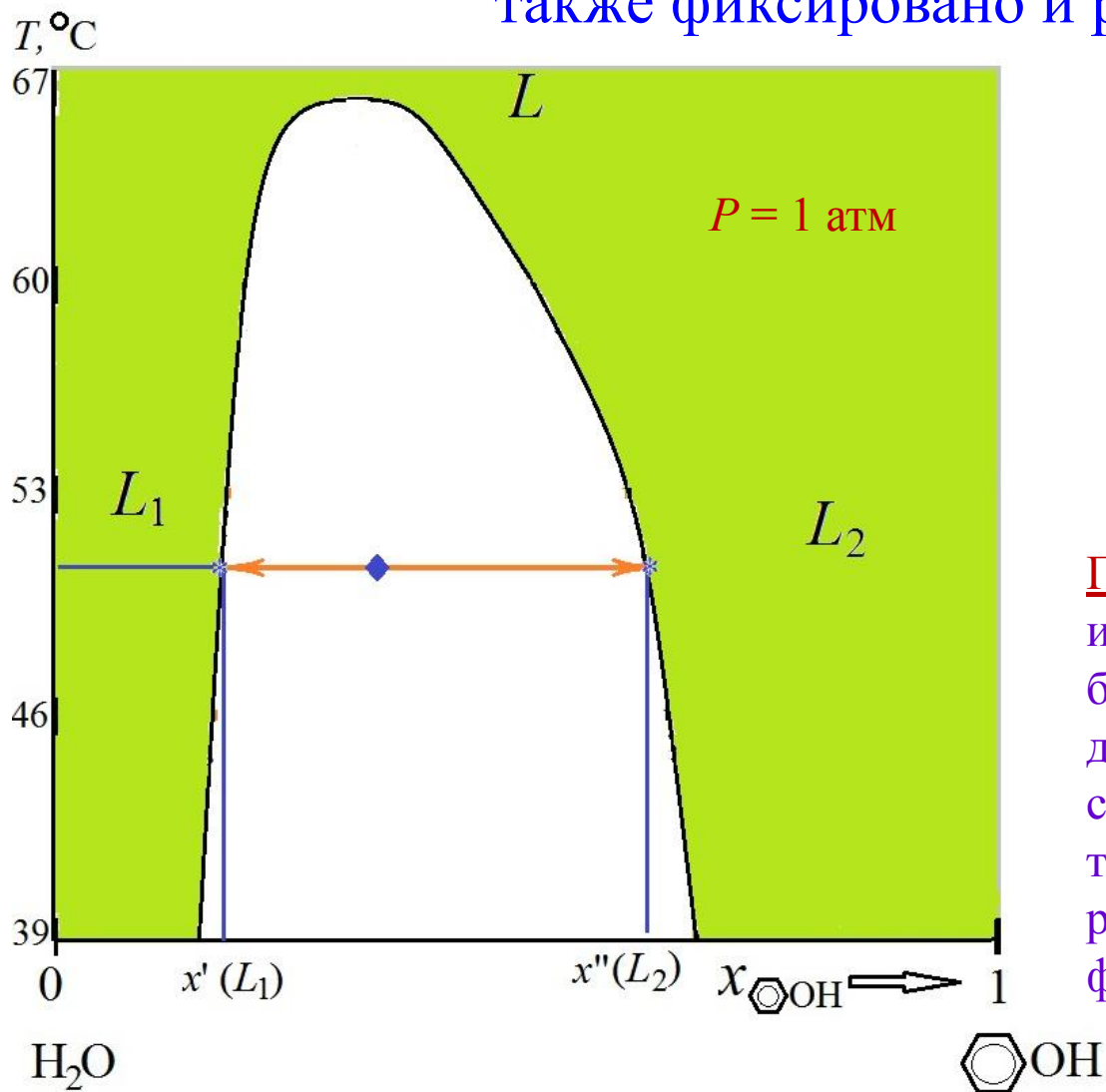


... а теперь поместим все концентрационные отрезки на ось температур...

... 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

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

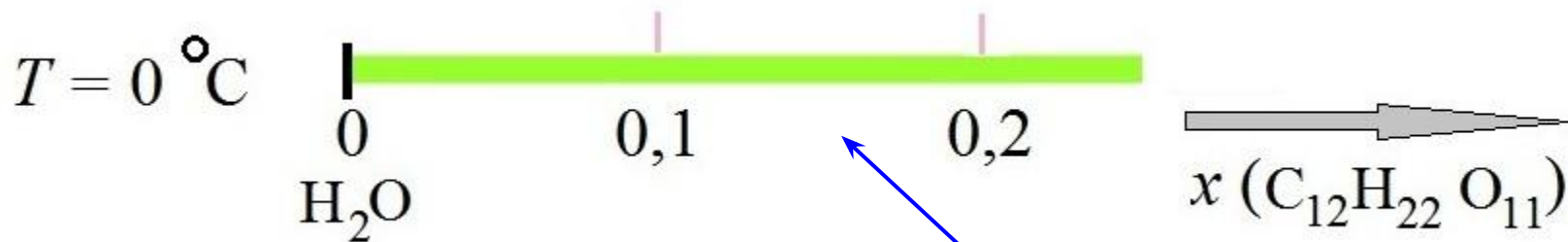
и говорить о T - x диаграмме системы.

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

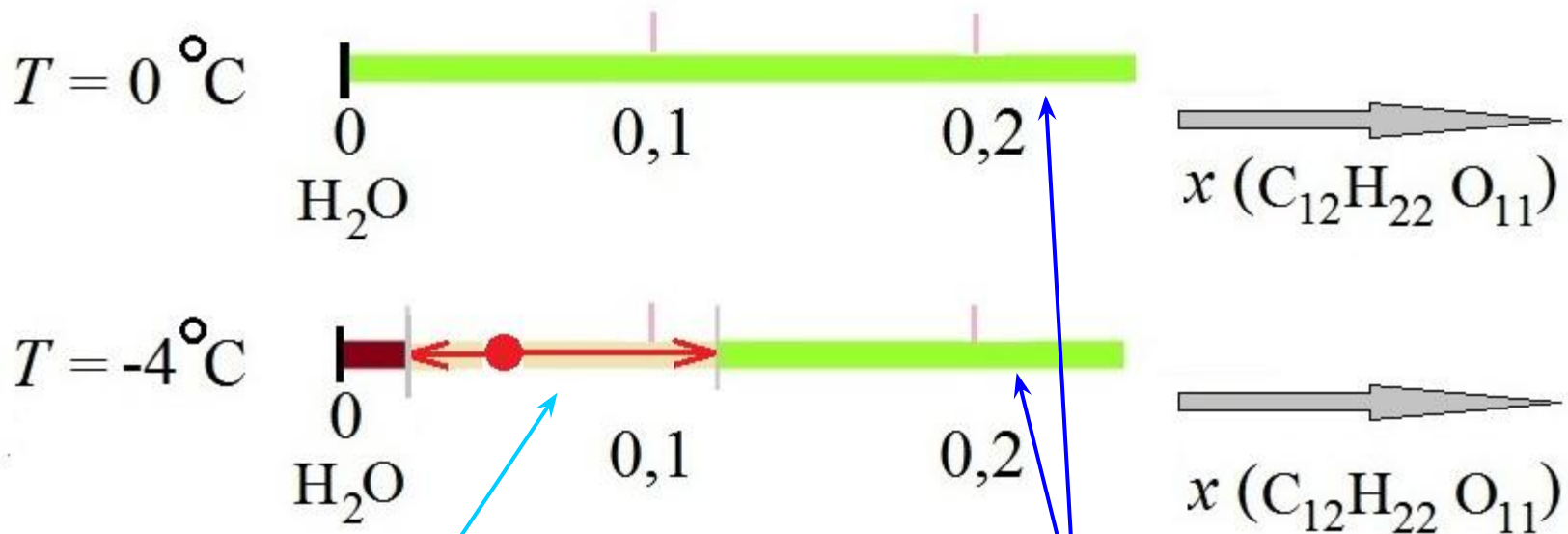
Построим изобарно – изотермическое сечение в системе “сахароза – вода” при температуре 0°C в области существования жидкого раствора (при низких концентрациях сахара).



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

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

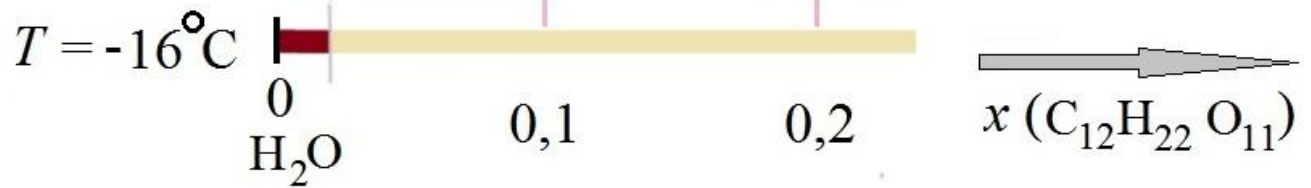
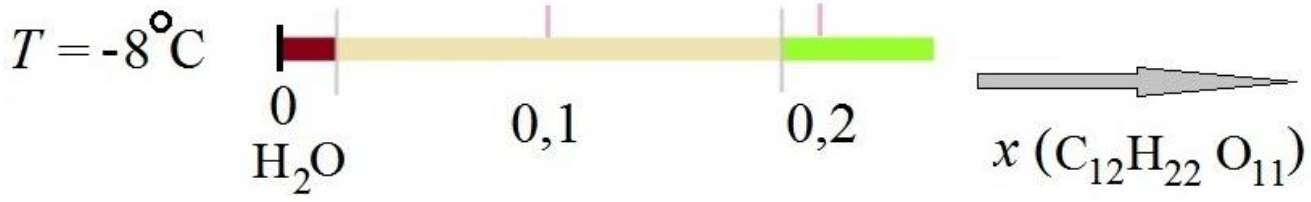
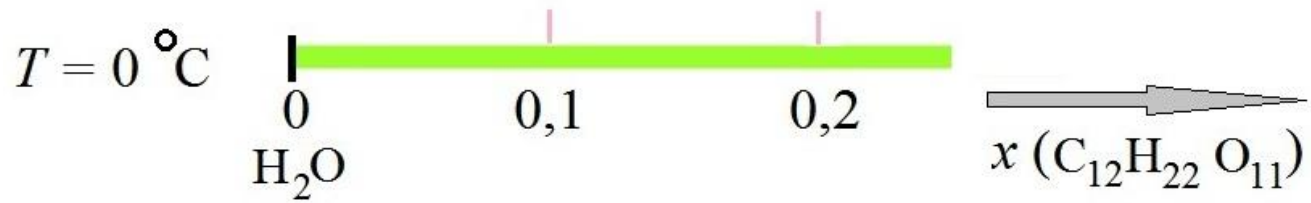
Добавим изобарно – изотермическое сечение в системе в системе “сахар – вода” при температуре, немного меньше $0\text{ }^{\circ}\text{C}$:
появляется область расслоения за счет кристаллизации льда



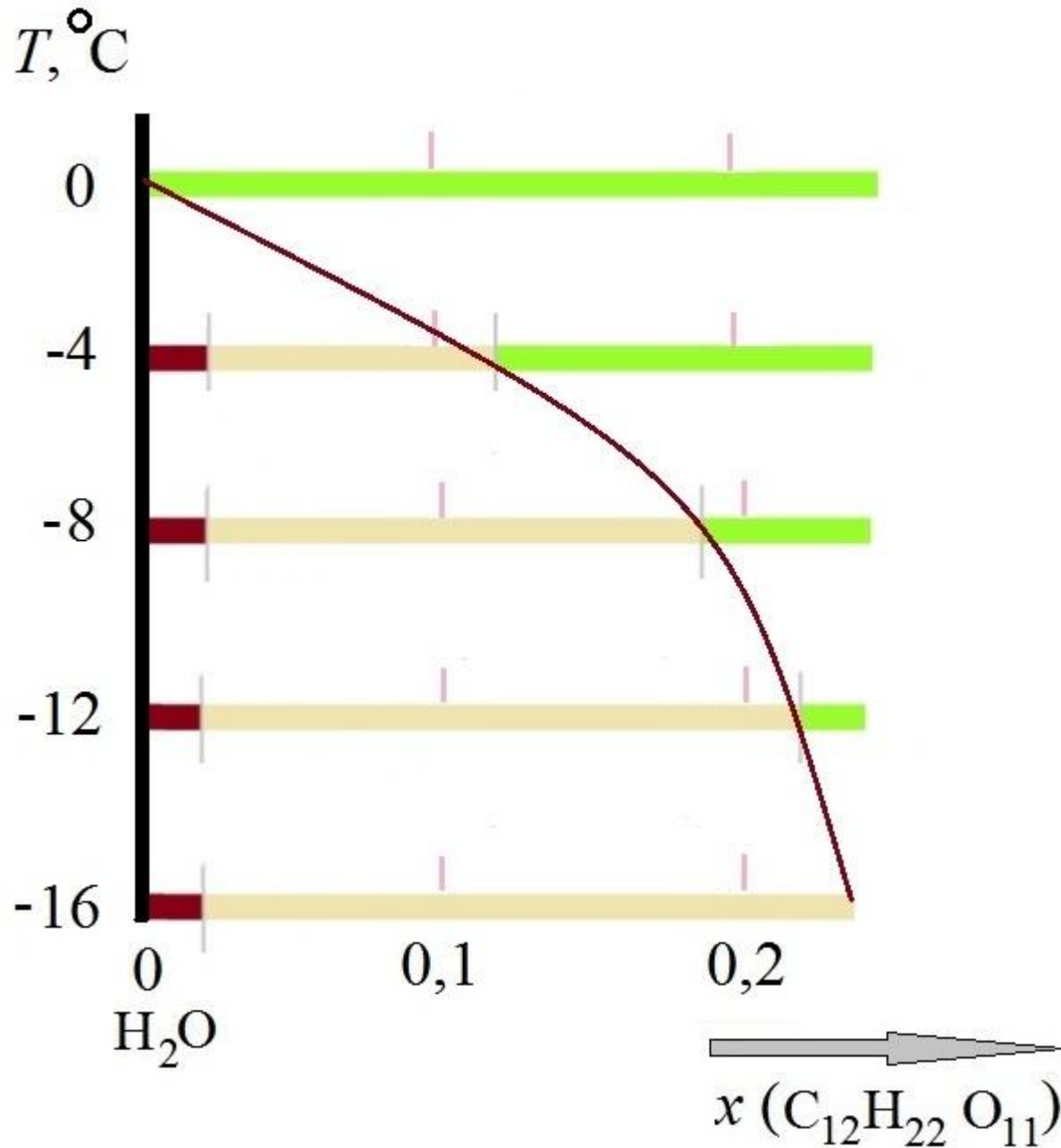
Область расслоения:
сосуществуют лёд и ж. раствор; любой состав в этой области расслаивается как показано красными стрелками

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

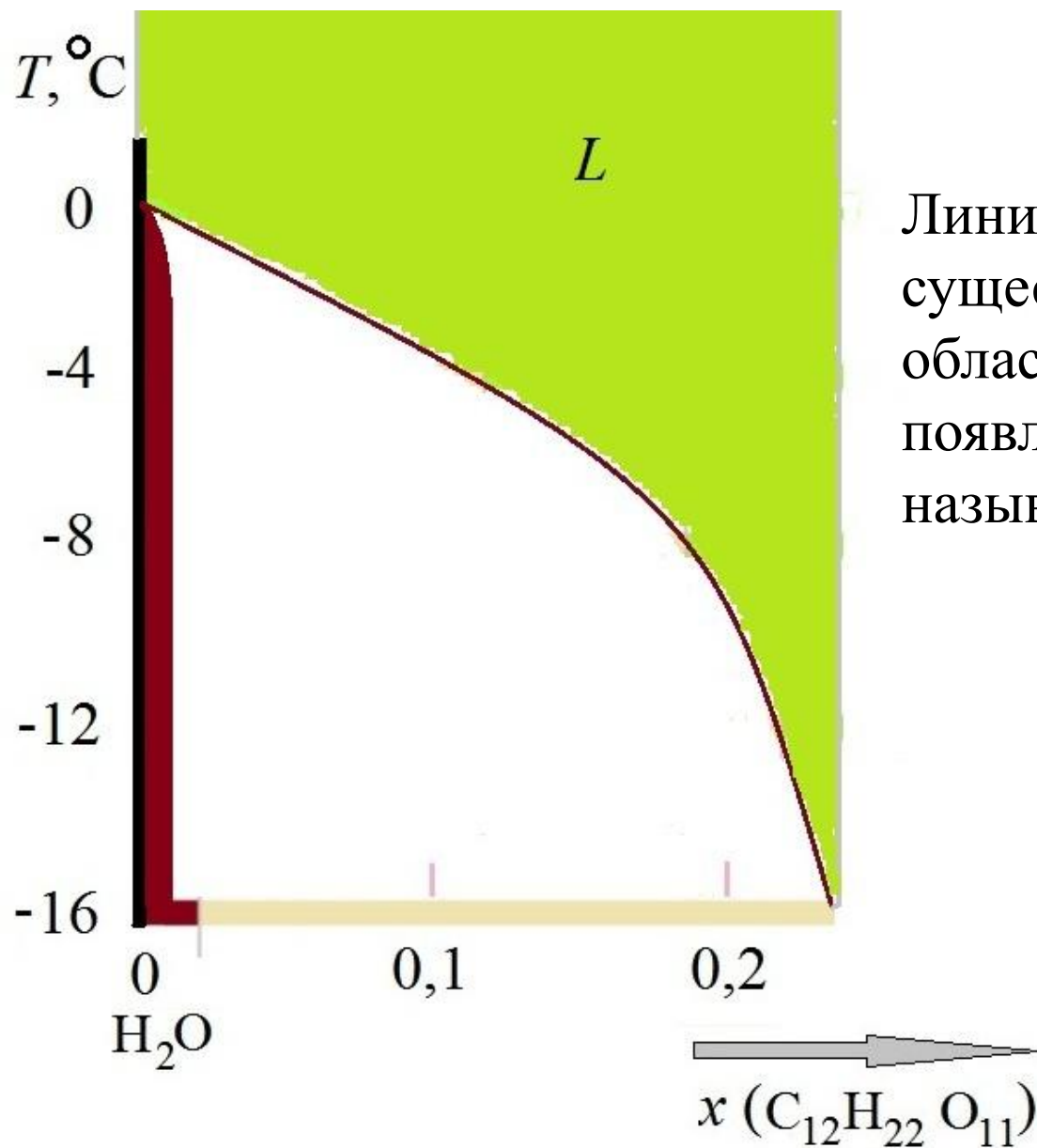
... добавим и другие сечения при различных температурах, $< 0^{\circ}\text{C}$:
сосуществующий раствор становится всё более концентрированным



...соединим границы области существования жидкой фазы линией

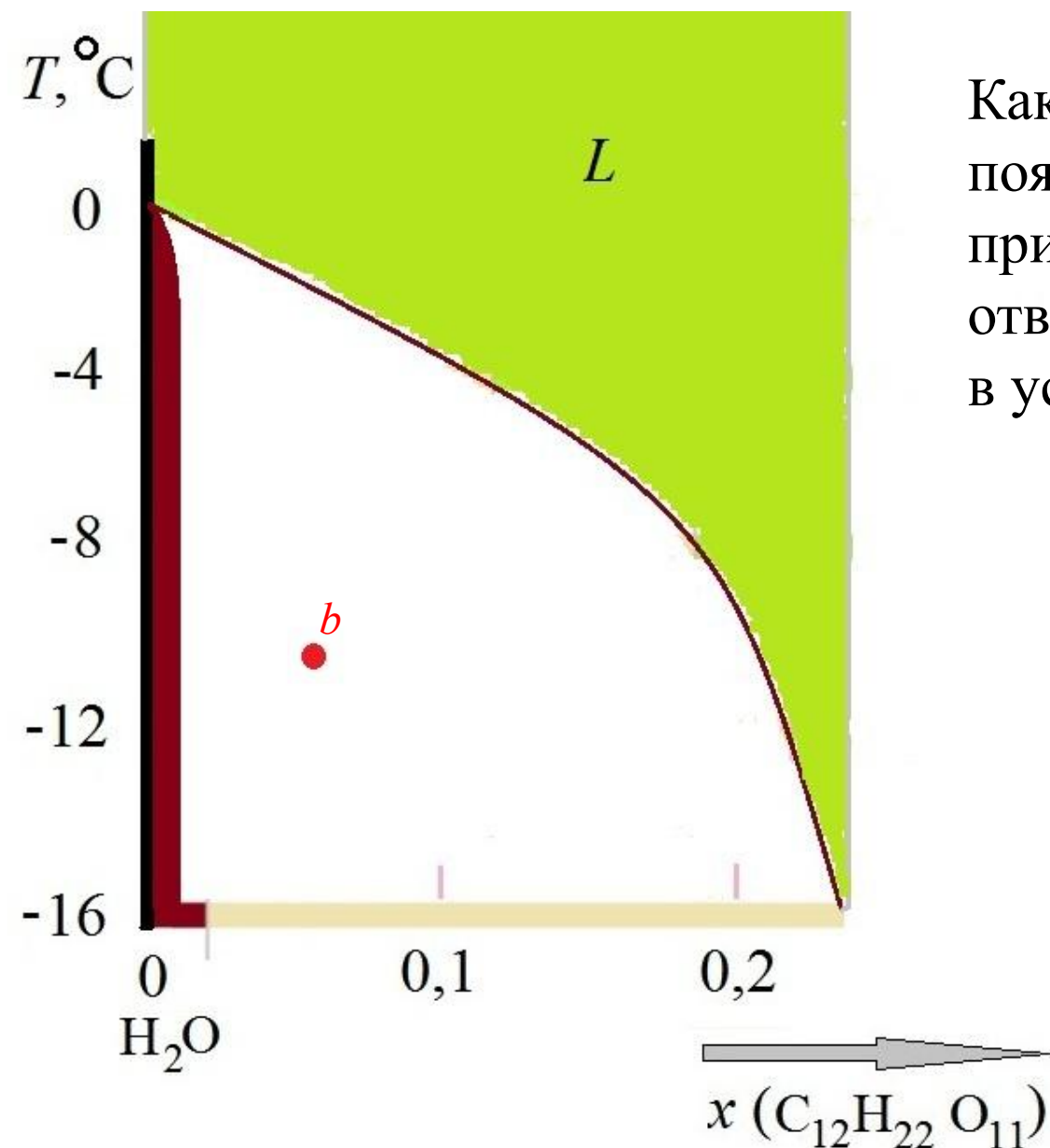


... жидкость L (раствор сахара в воде) существует в области, которая выделена зеленой заливкой



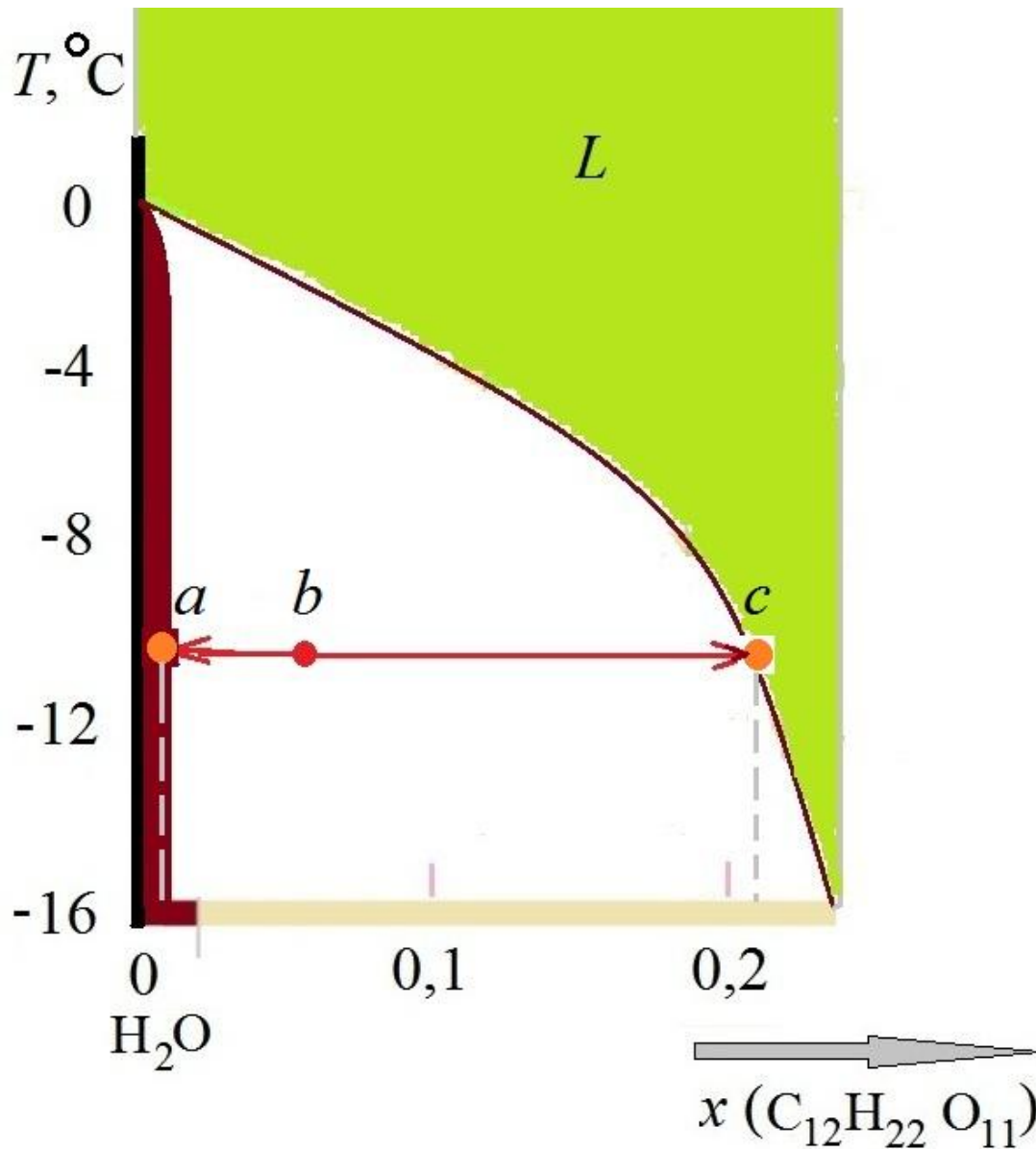
Линия, которая отделяет область существования жидкой фазы от области расслоения (в которой появляется твёрдая фаза) называется *линией ликвидуса*

...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?

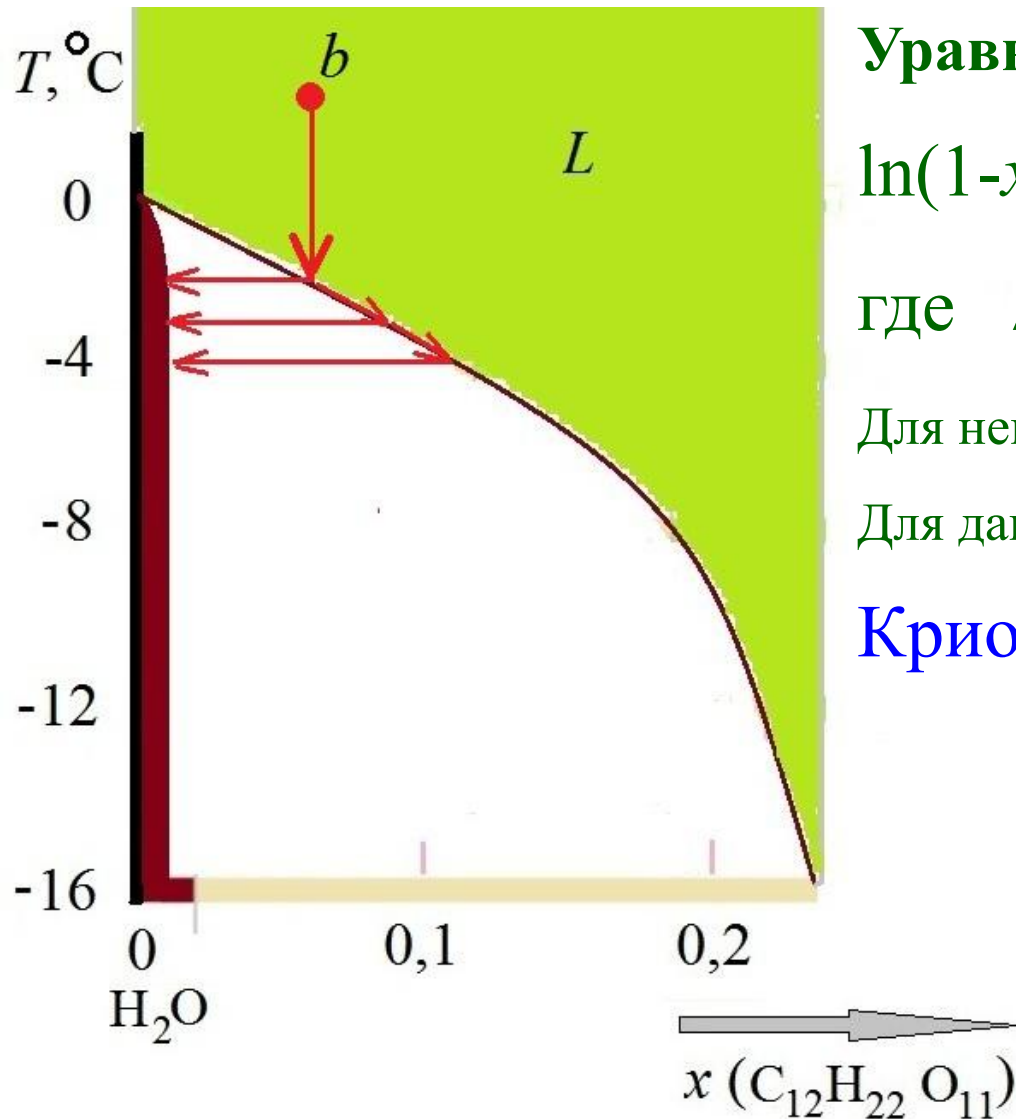
Для ответа на поставленный вопрос проведем горизонтальную линию (коноду)



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:

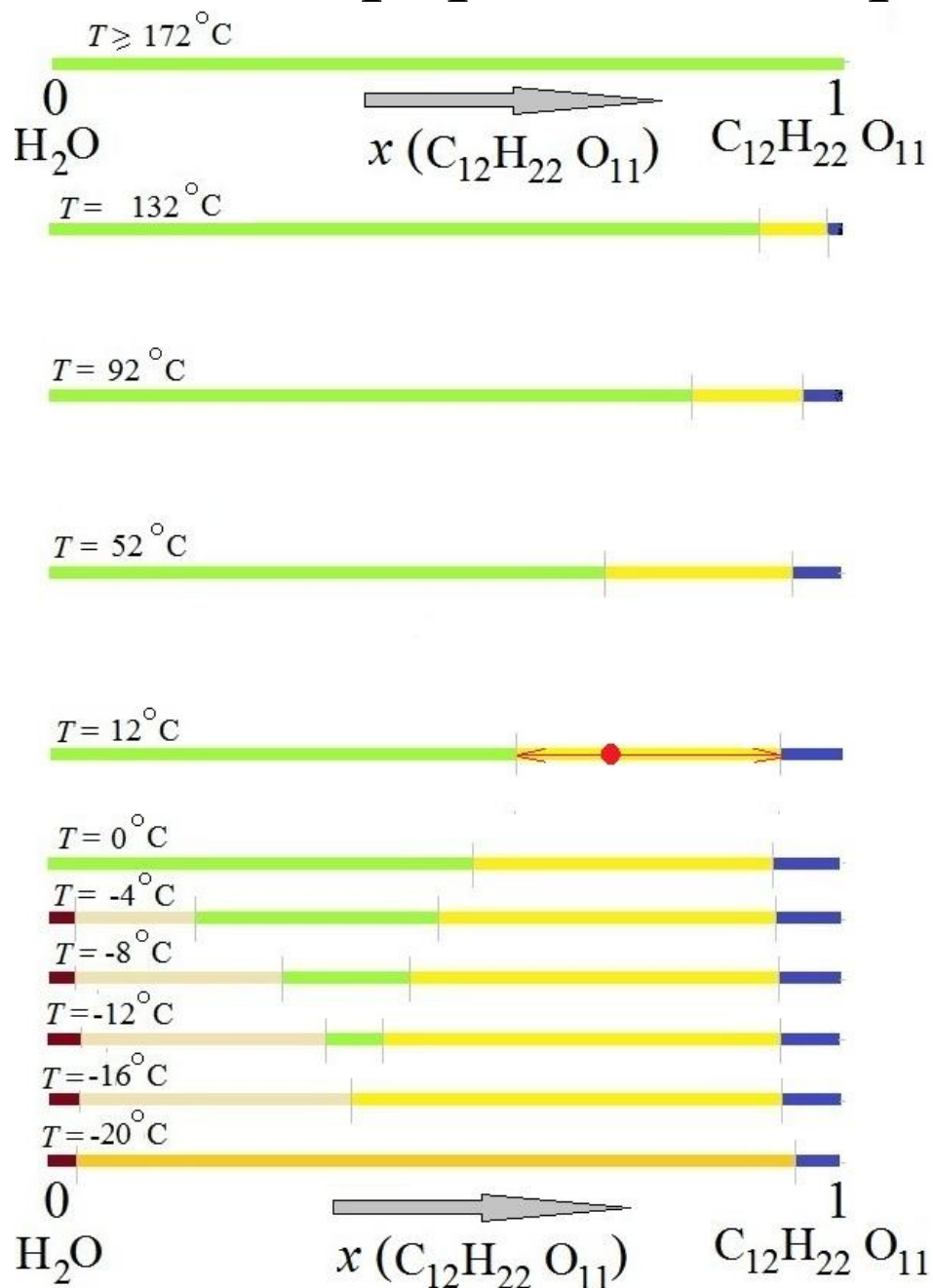
$$x_B = (\Delta H_{\text{пл.}} / RT_{\text{пл.}A}^2) \cdot \Delta T \Rightarrow$$

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

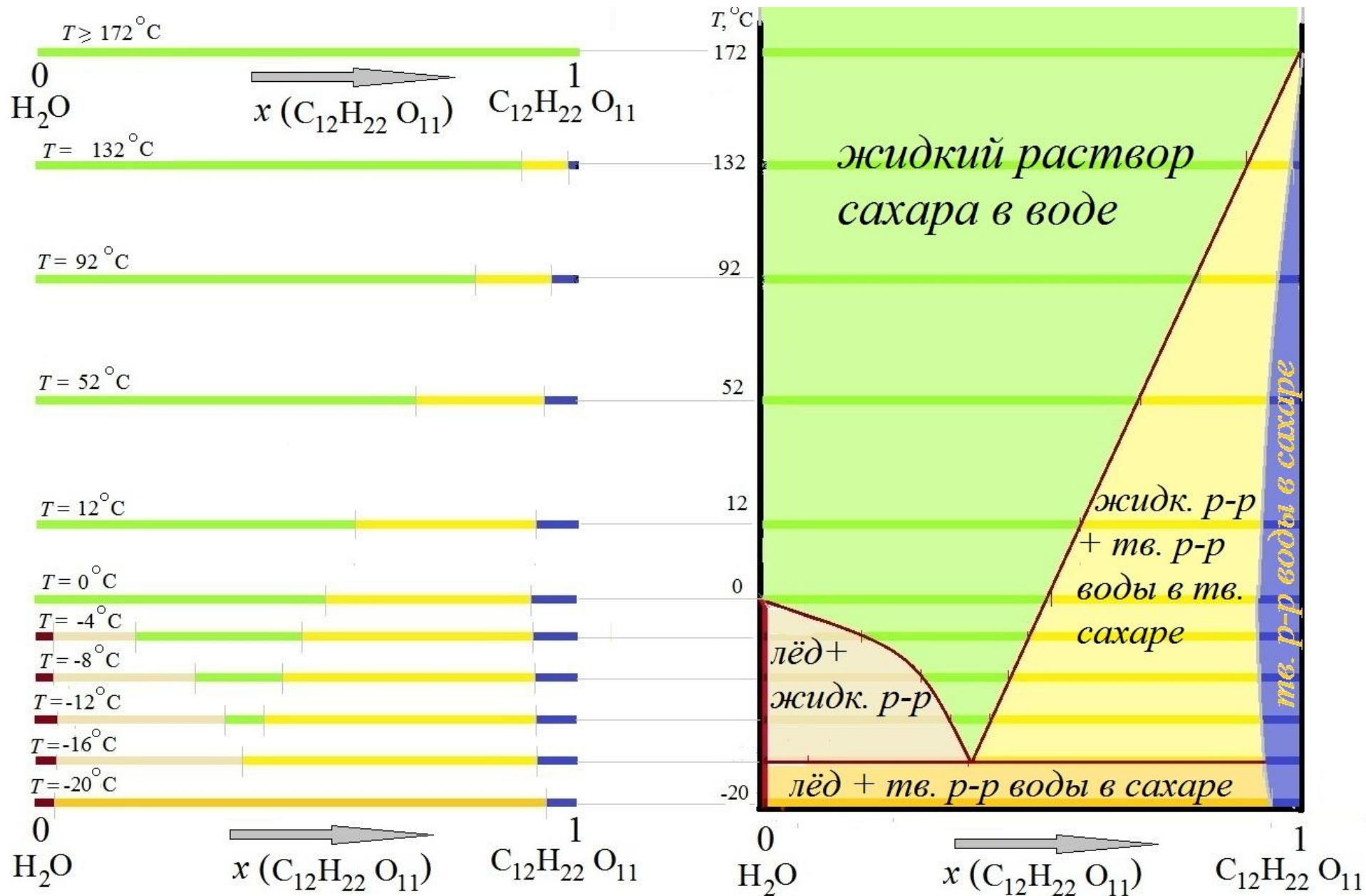
Уравнение Шрёдера – Ле-Шателье описывает линию ликвидуса... или (что то же самое) отвечает на вопрос: “Какой температуре соответствует первичная кристаллизация раствора”? **Кристаллизуется растворитель!**



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 + CaCO_3
$\text{NaHCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	-2,3	-	Лёд + 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 + K_2SO_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 + KCl
$\text{KBr} + \text{H}_2\text{O}$	-13	-	Лёд + 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 + 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 Ньютона
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	Сплав Филдса
Bi- 50,1 %, Pb- 24,9 %, Sn- 14,2 %, Cd- 10,8 %	65,5	Сплав Вуда
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)

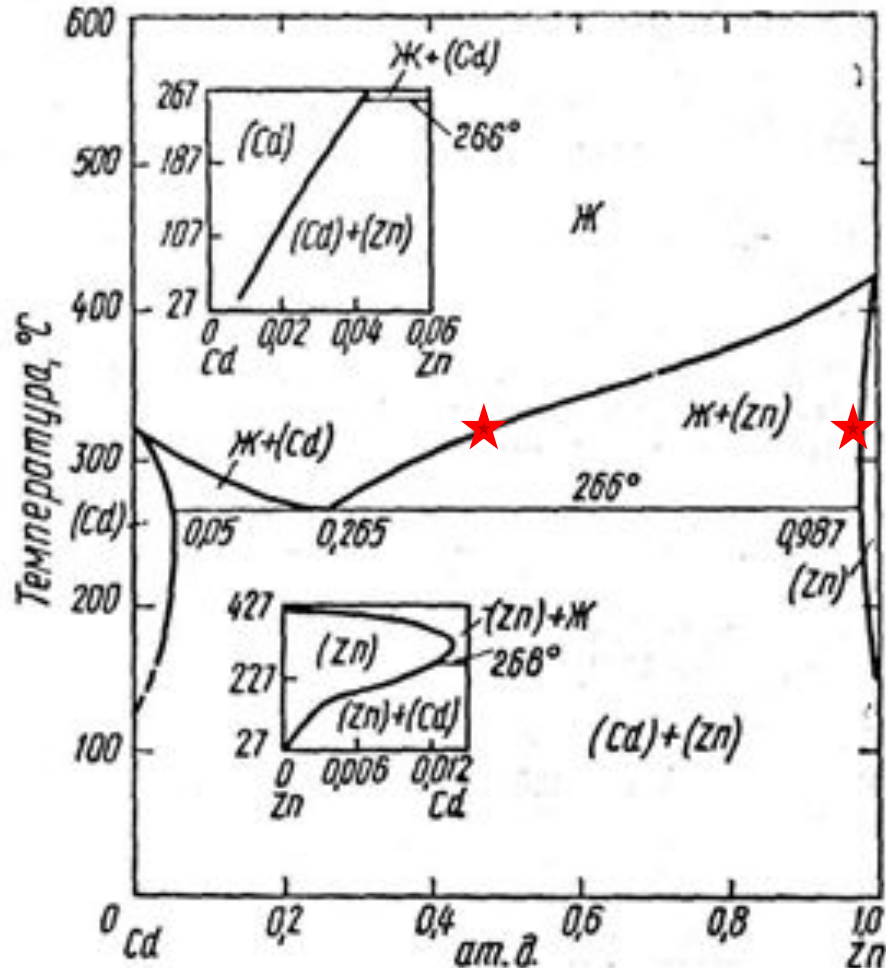


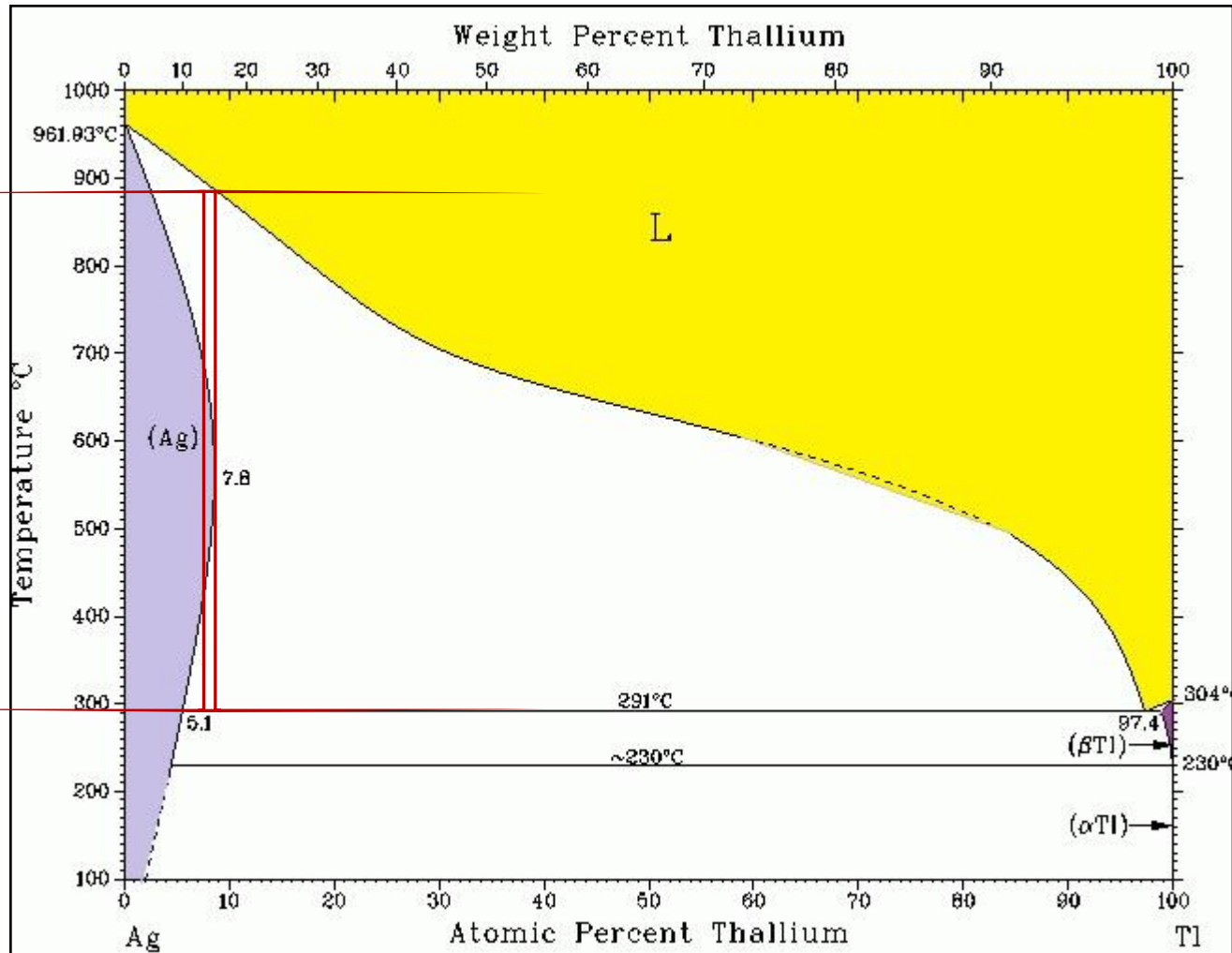
рис. 551. Диаграмма состояния системы Zn—Cd [4, 79].

! 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

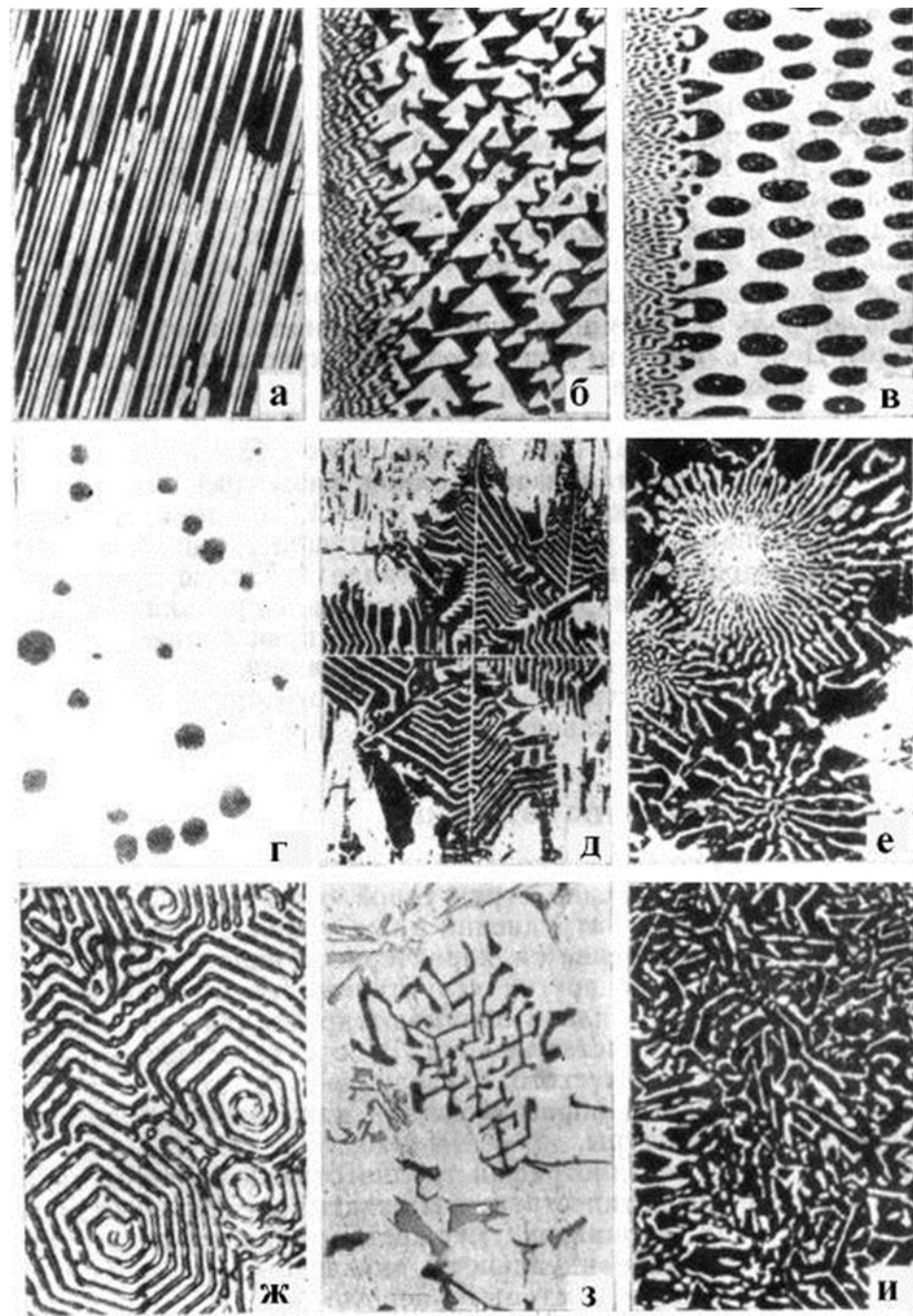


Особые примеры структур эвтектических сплавов

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

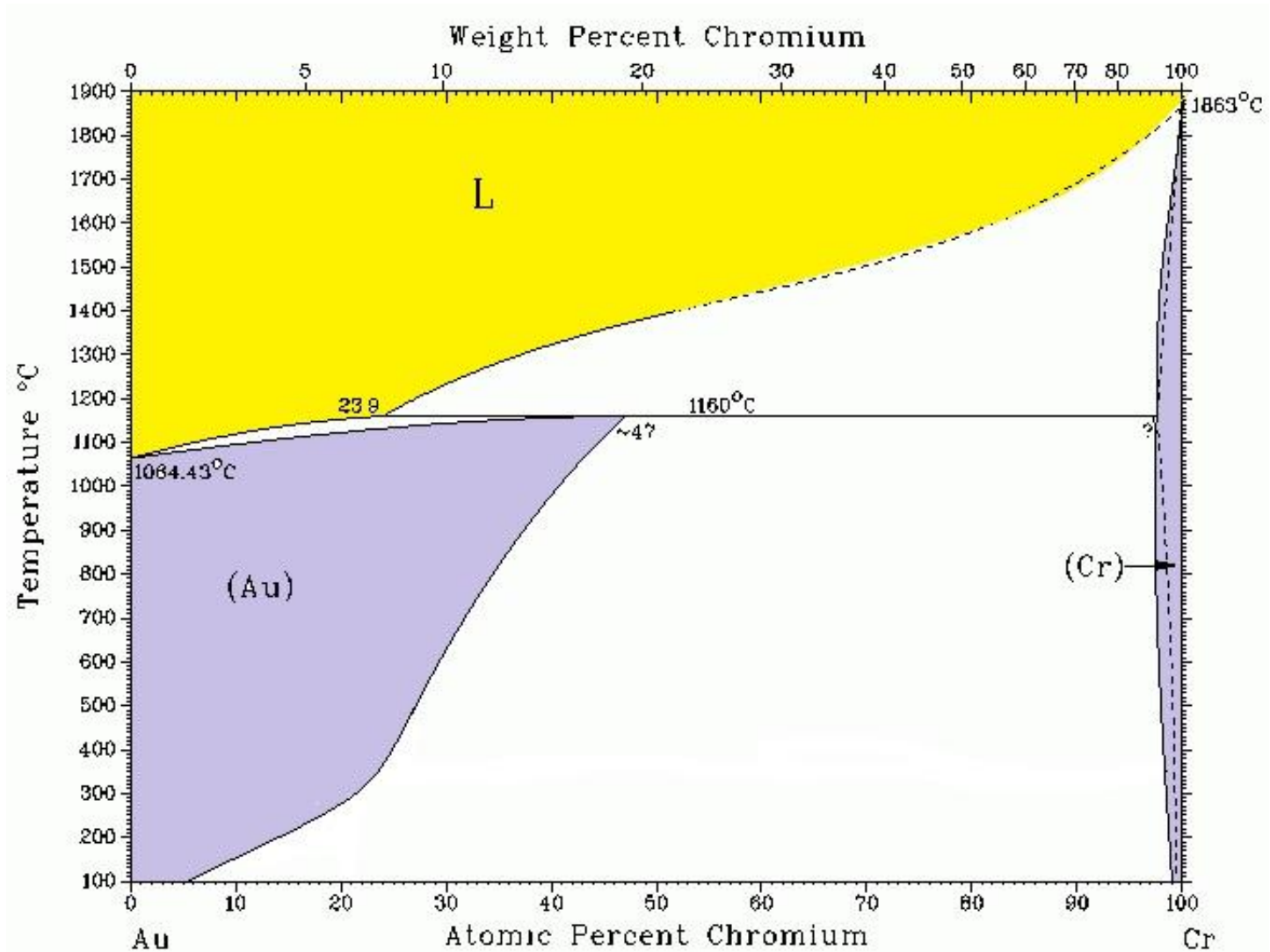
Микроструктура эвтектик. По работе Тарана и Мазура, 1978.

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.

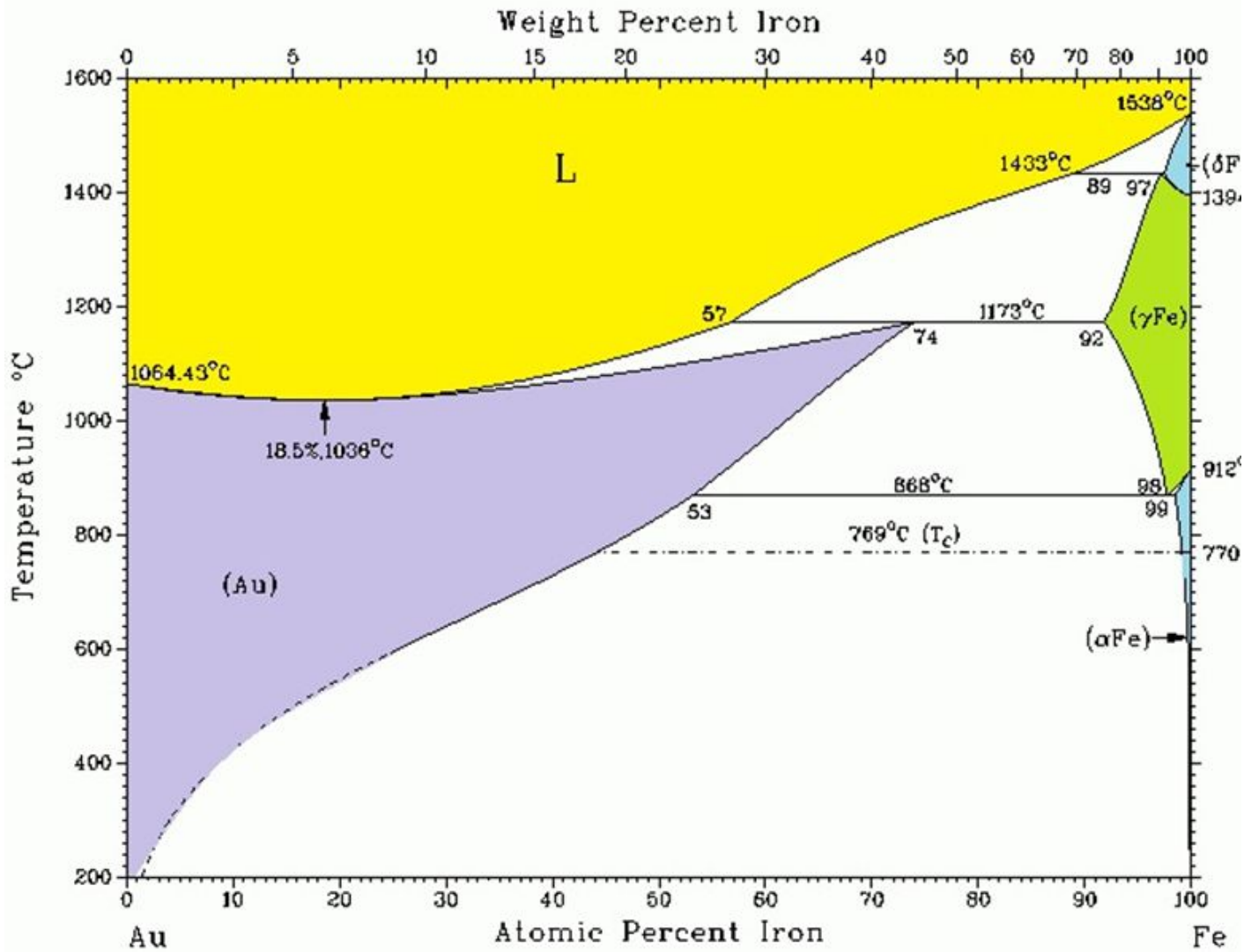


“Несколько менее примитивный” тип взаимодействия:

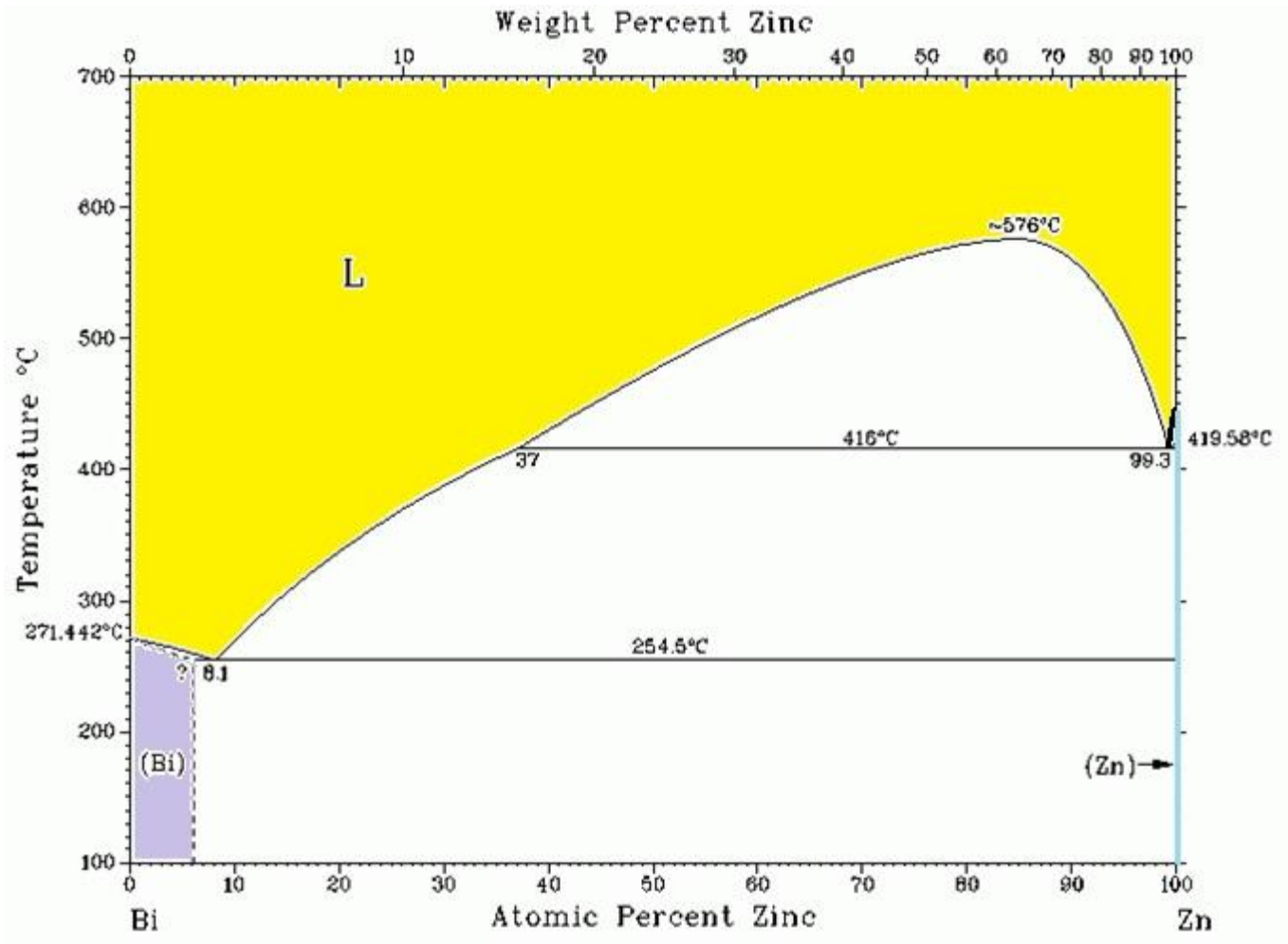
перитектический тип образования ограниченных твердых растворов



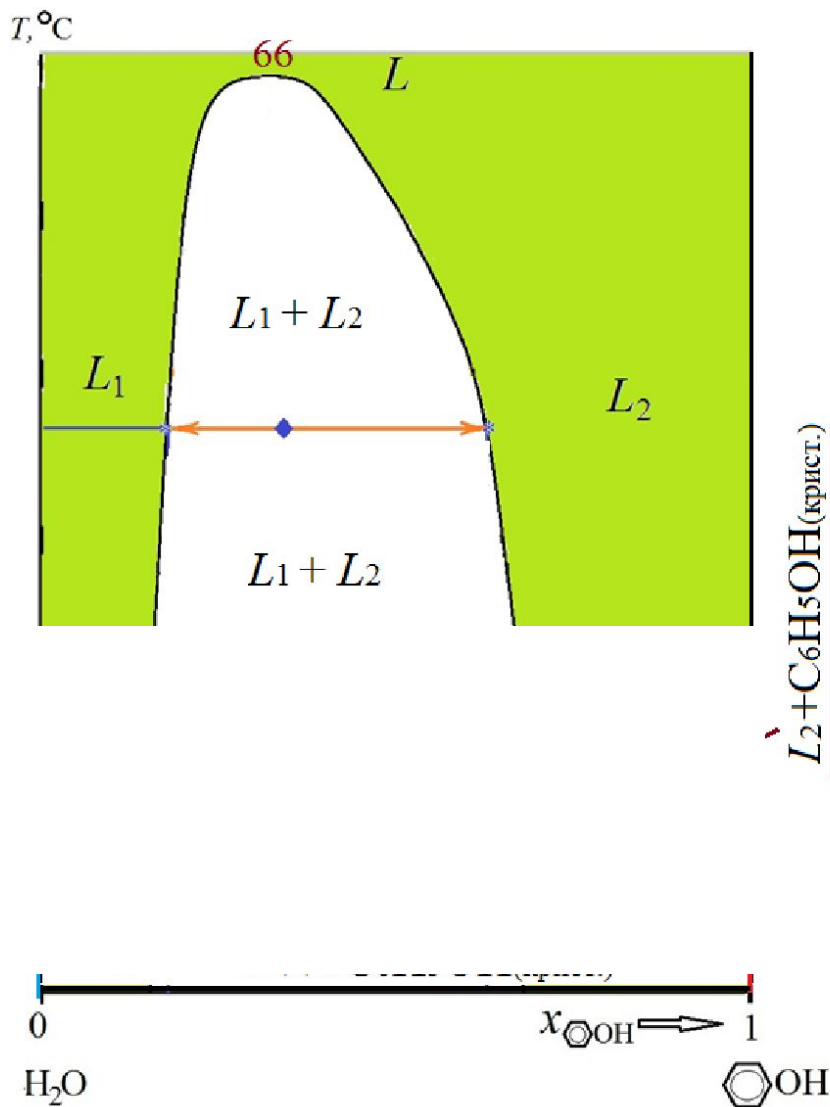
перитектический тип образования ограниченных твердых растворов
еще один пример (на полиморфизм железа можно пока не обращать внимания)



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
твёрдой фазе
(немного упрощенная
диаграмма)