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 = const, T=const′.

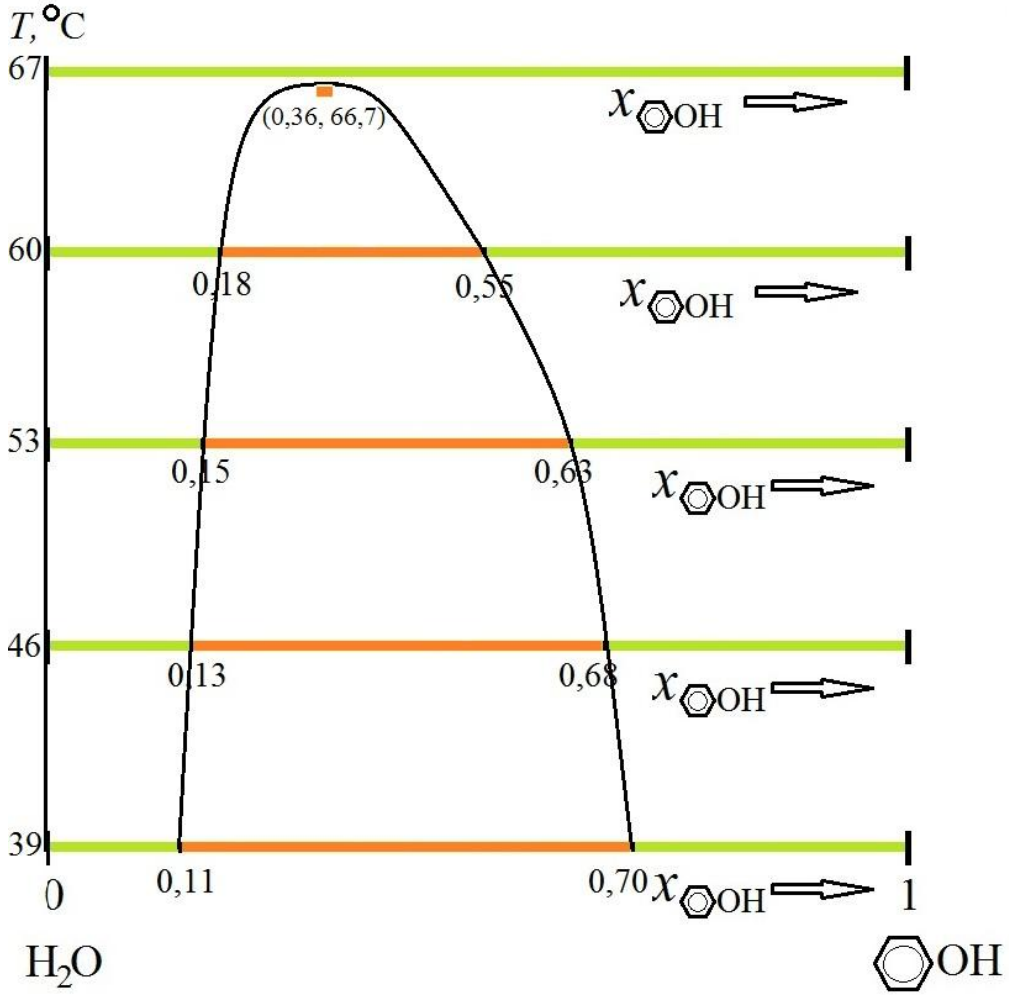
Пространство состояний в этом случае представлено числовым отрезком. Если происходит полное смешивание A и B при P = const, T=const′, то весь этот числовой отрезок [0, 1] и представляет собой *P, T – фиксированную области гомогенности.*

A B

А если смешение не является полным, то на фазовой диаграмме (и на *P, T* – фиксированном сечении этой диаграммы) появляются “пустые” области, лишенные 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

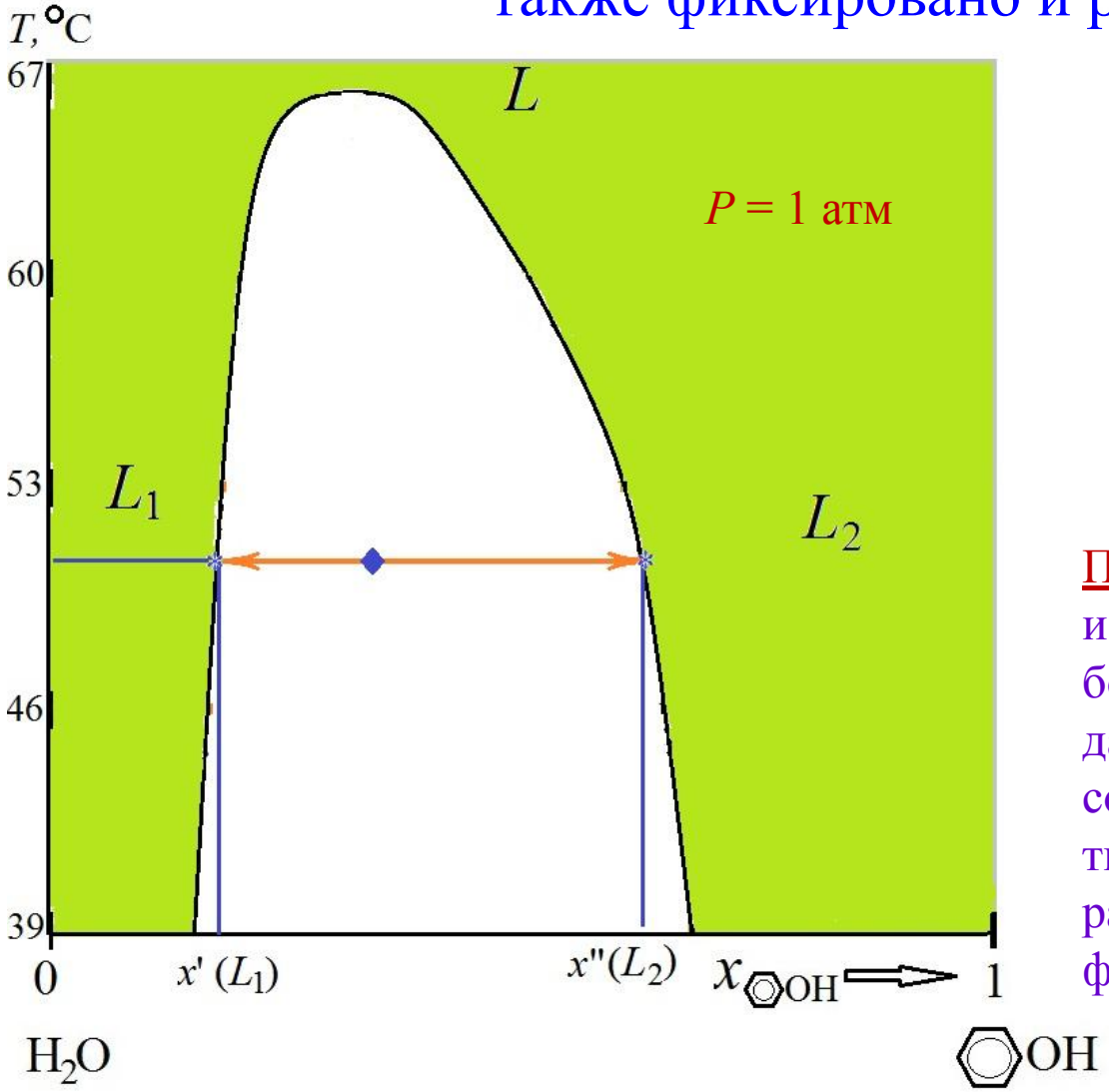


... а теперь поместим все концентрационные отрезки на ось температур...

... 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



T-x сечение системы “H_2O-C_6H_5OH”

... 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

$$Ф + С = К + 1$$

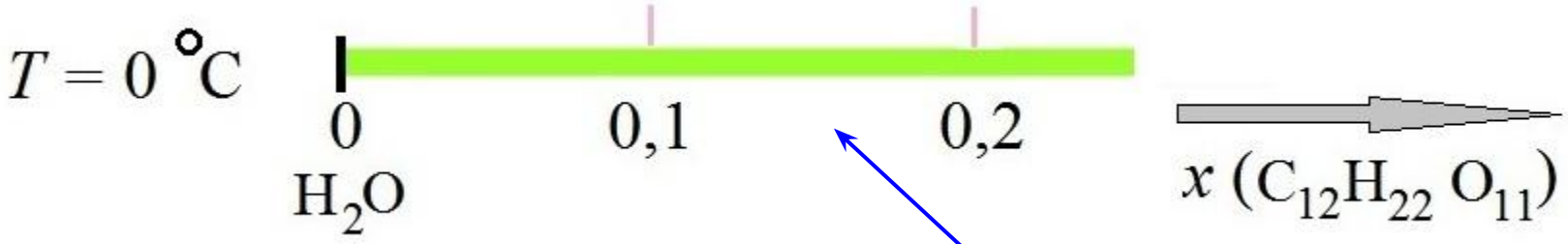
и говорить о *T-x* диаграмме системы.

Вариант примитивного взаимодействия двух компонентов:

полное смешение в жидкой фазе...

... и полное расслоение в твердых фазах

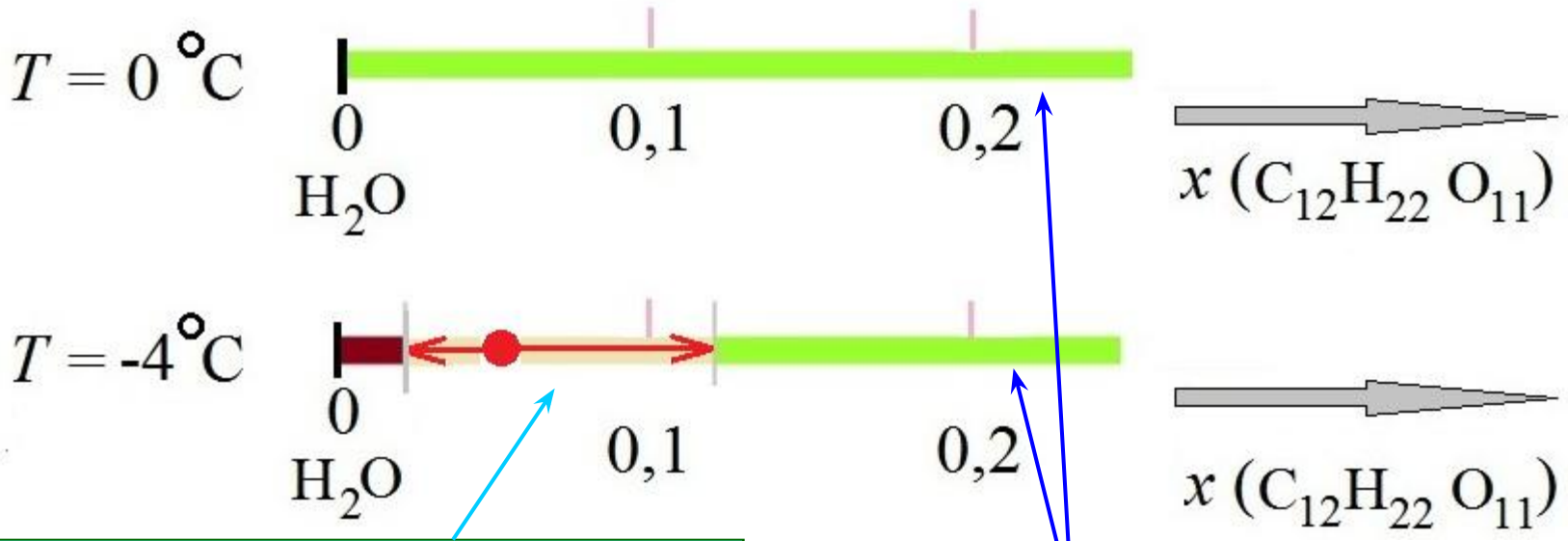
Построим изобарно – изотермическое сечение в системе “сахароза – вода” при температуре 0°C в области существования жидкого раствора (при низких концентрациях сахара).



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

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

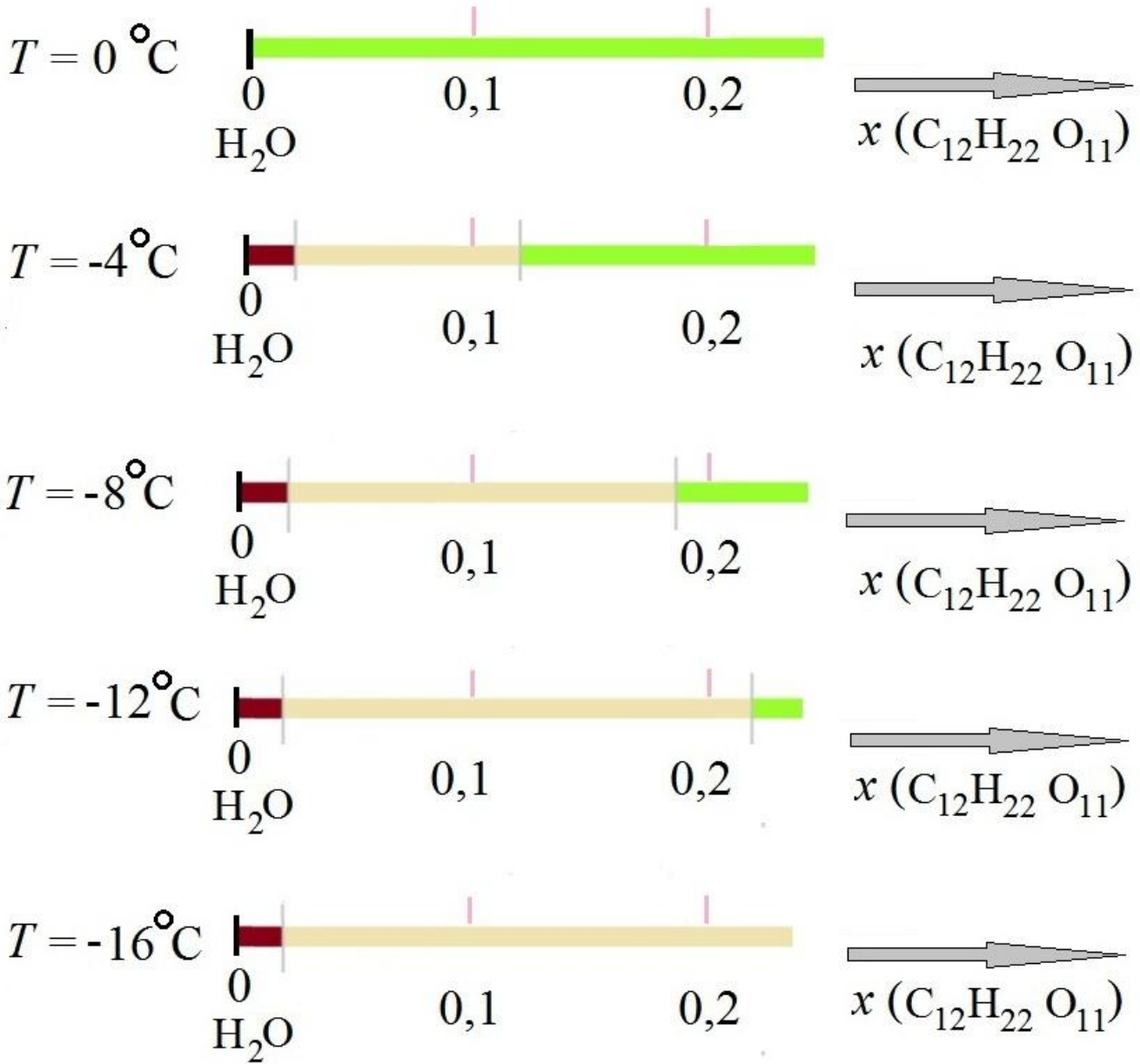
Добавим изобарно – изотермическое сечение в системе в системе “сахар – вода” при температуре, немного меньше 0 °С:
появляется область расслоения за счет кристаллизации льда



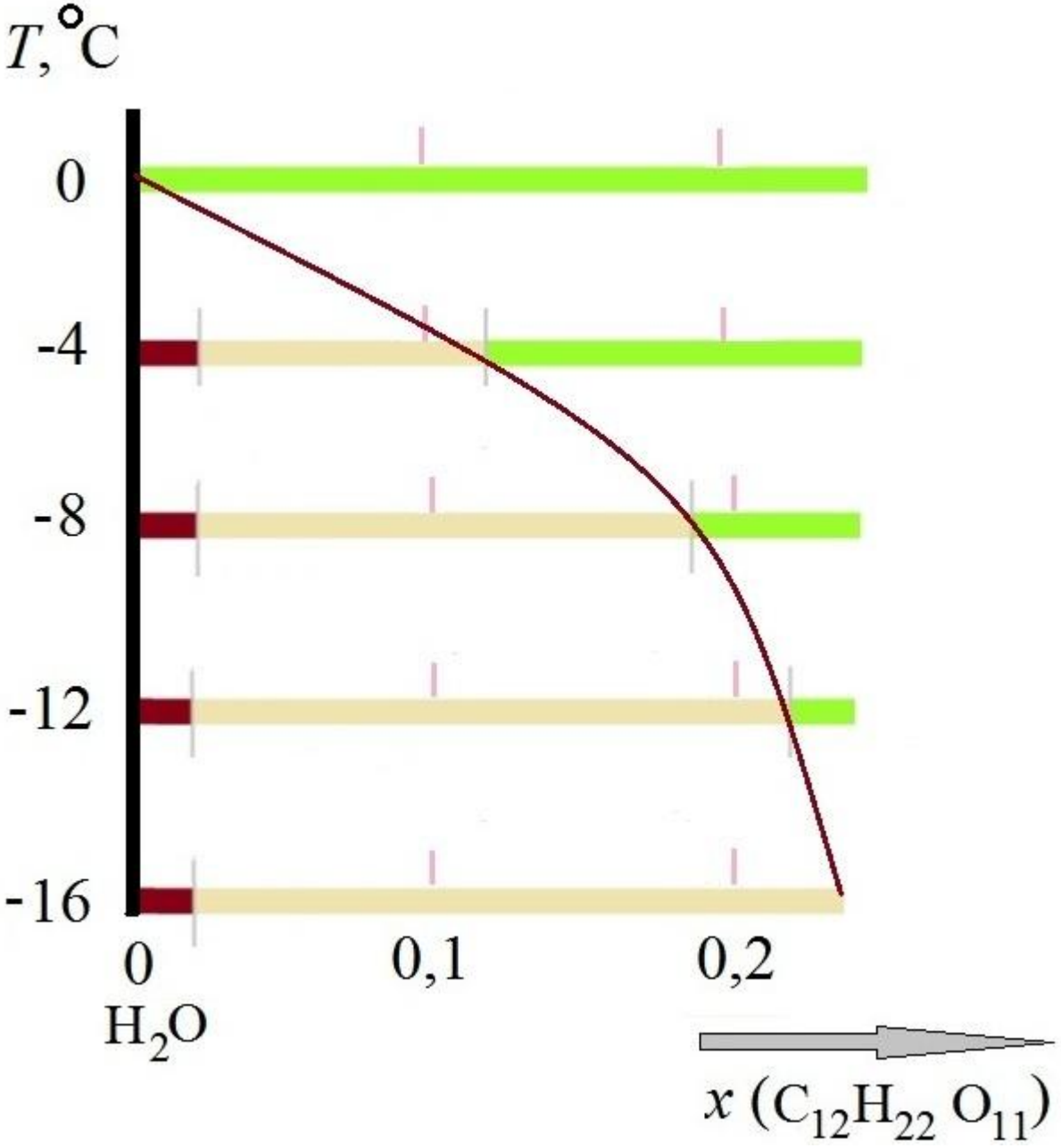
Область расслоения:
сосуществуют лёд и ж. раствор; любой состав в этой области расслаивается как показано красными стрелками

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

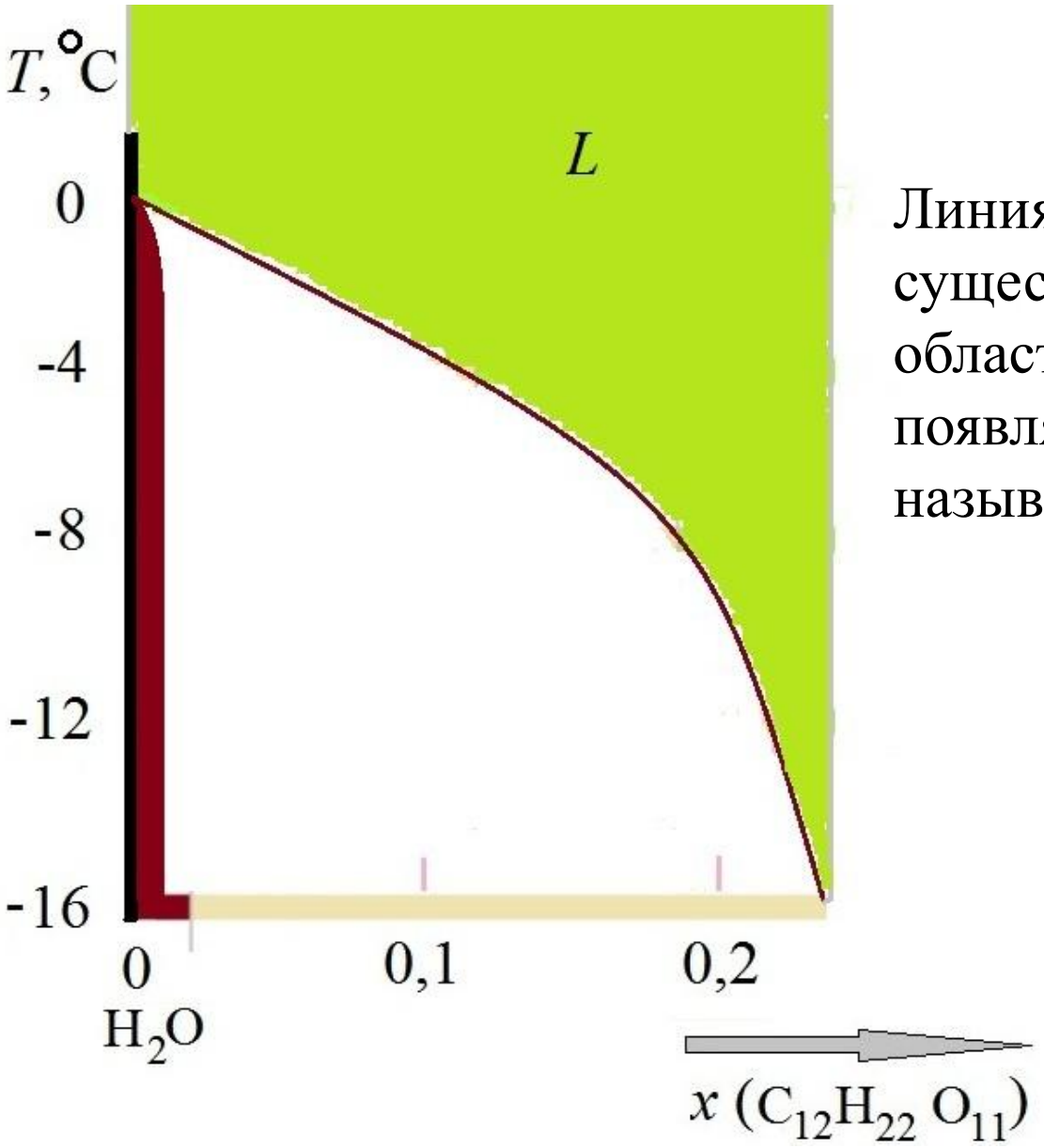
… добавим и другие сечения при различных температурах, < 0°C: сосуществующий раствор становится всё более концентрированным



…соединим границы области существования жидкой фазы линией

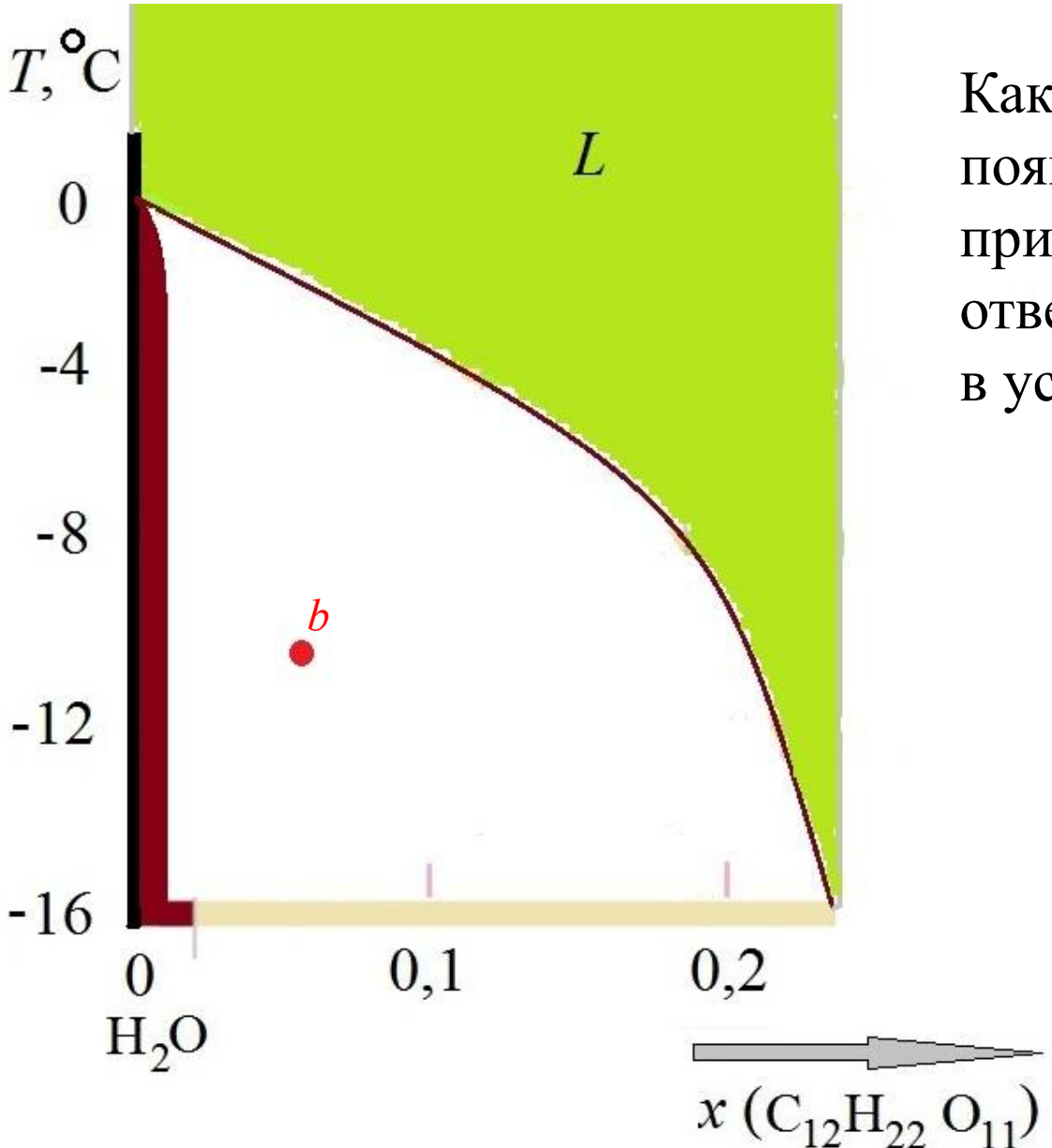


… жидкость *L* (раствор сахара в воде) существует в области, которая выделена зеленой заливкой



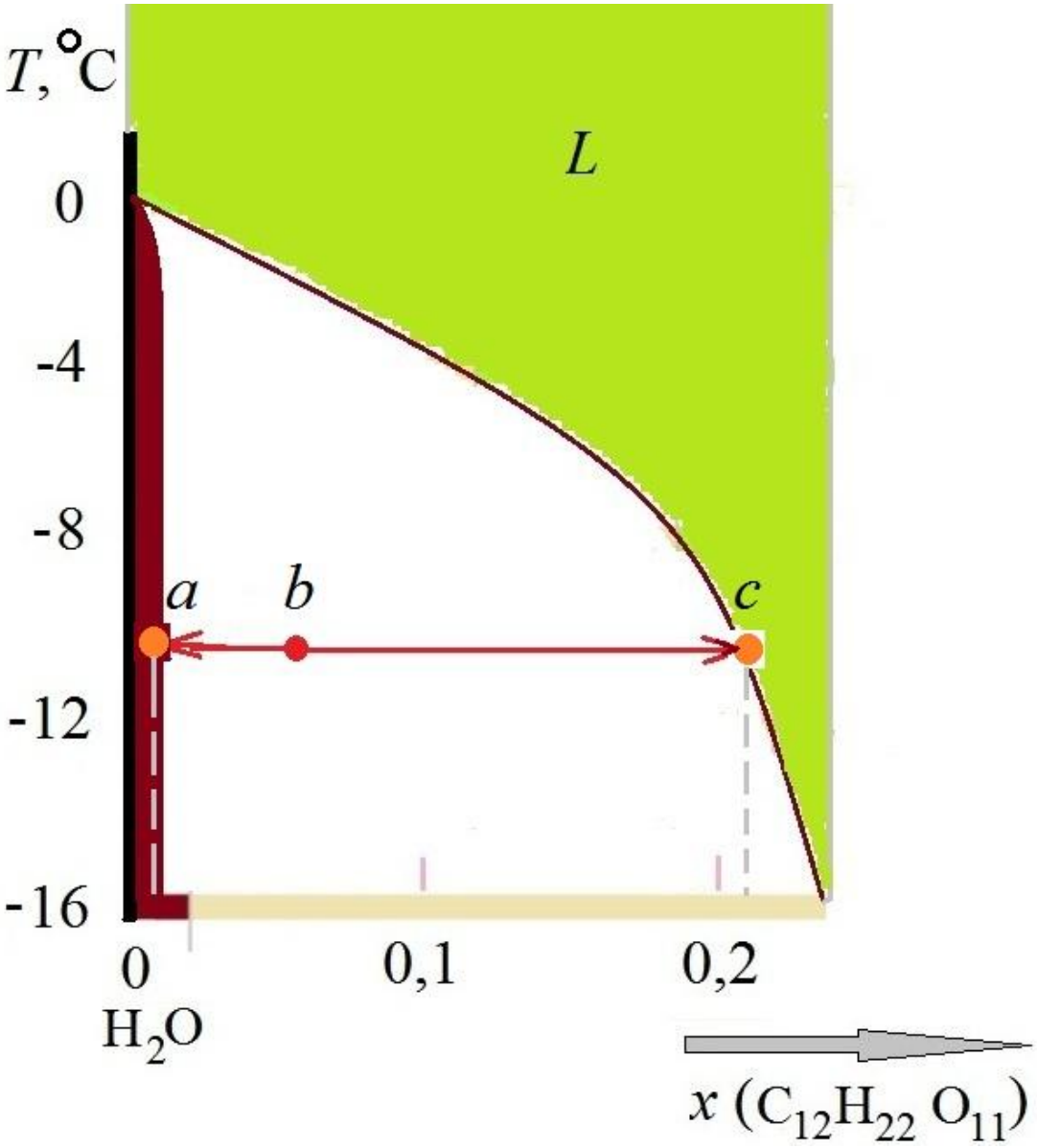
Линия, которая отделяет область существования жидкой фазы от области расслоения (в которой появляется твёрдая фаза) называется *линией ликвидуса*

…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?

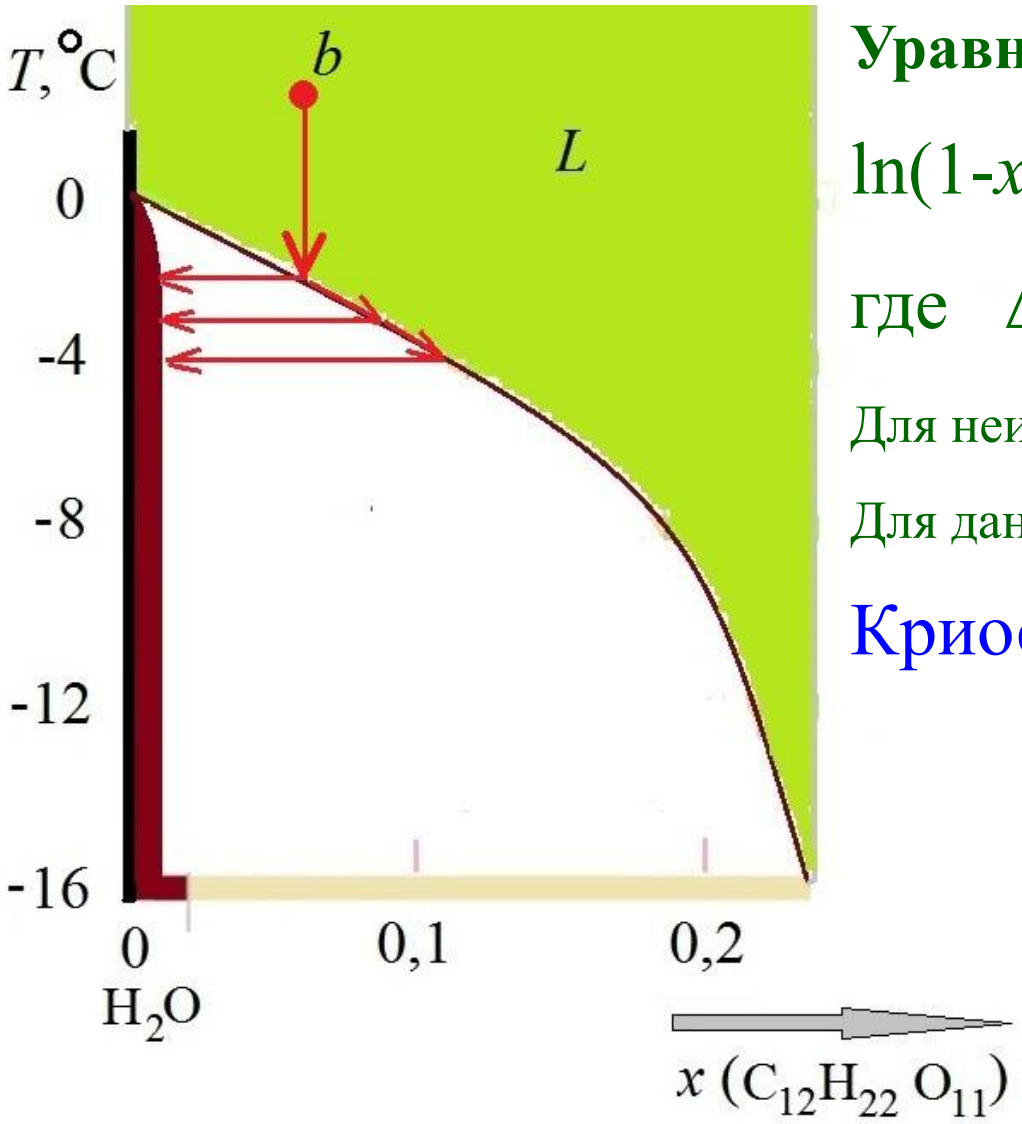
Для ответа на поставленный вопрос проведем горизонтальную линию (коноду)



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:

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

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

Для неидеальных р-ров x_B надо менять на a_B

Для данного примера A=H_2O, B=$C_{12}H_{22}O_{11}$

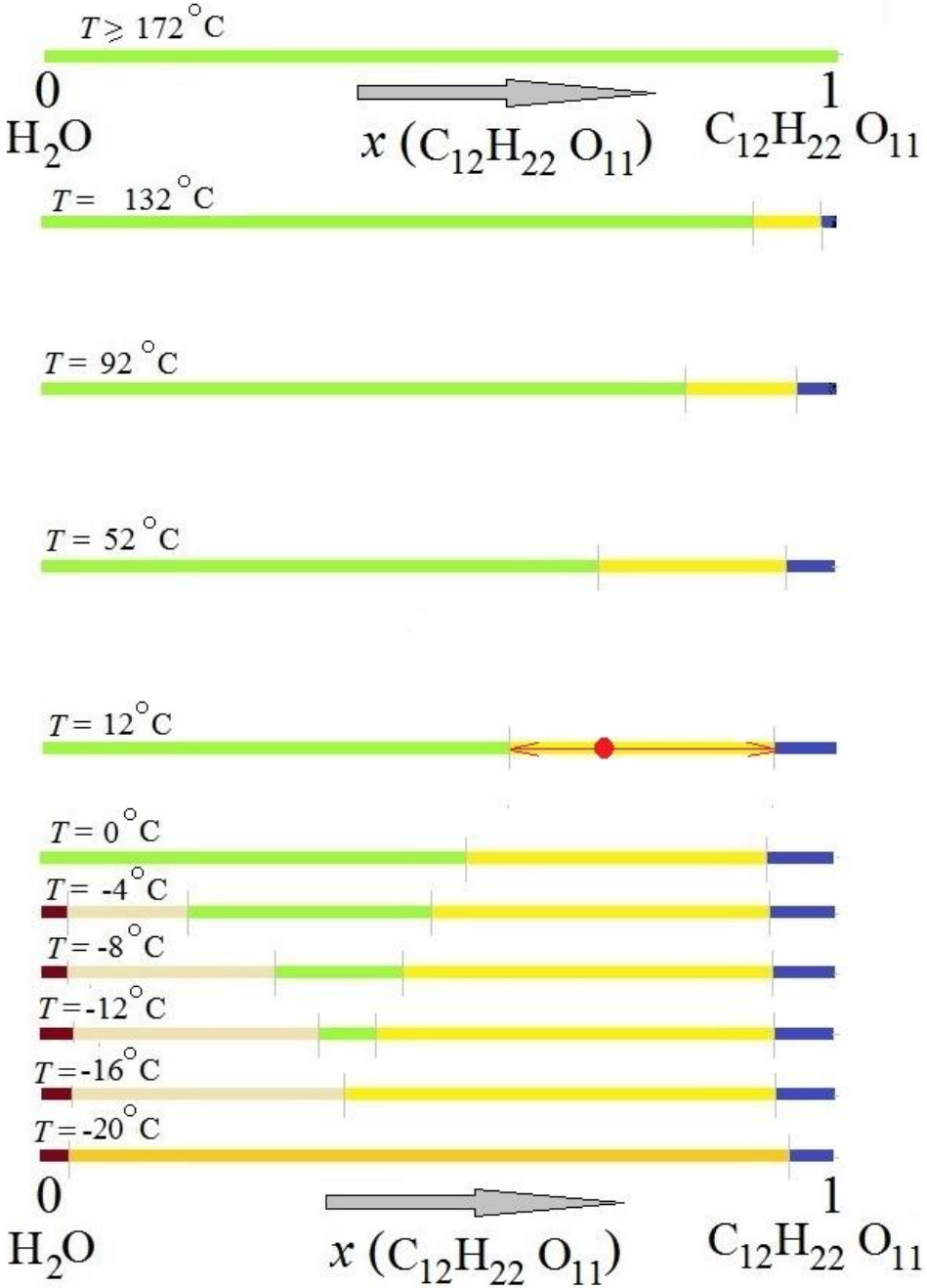
Криоскопическое приближение:

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

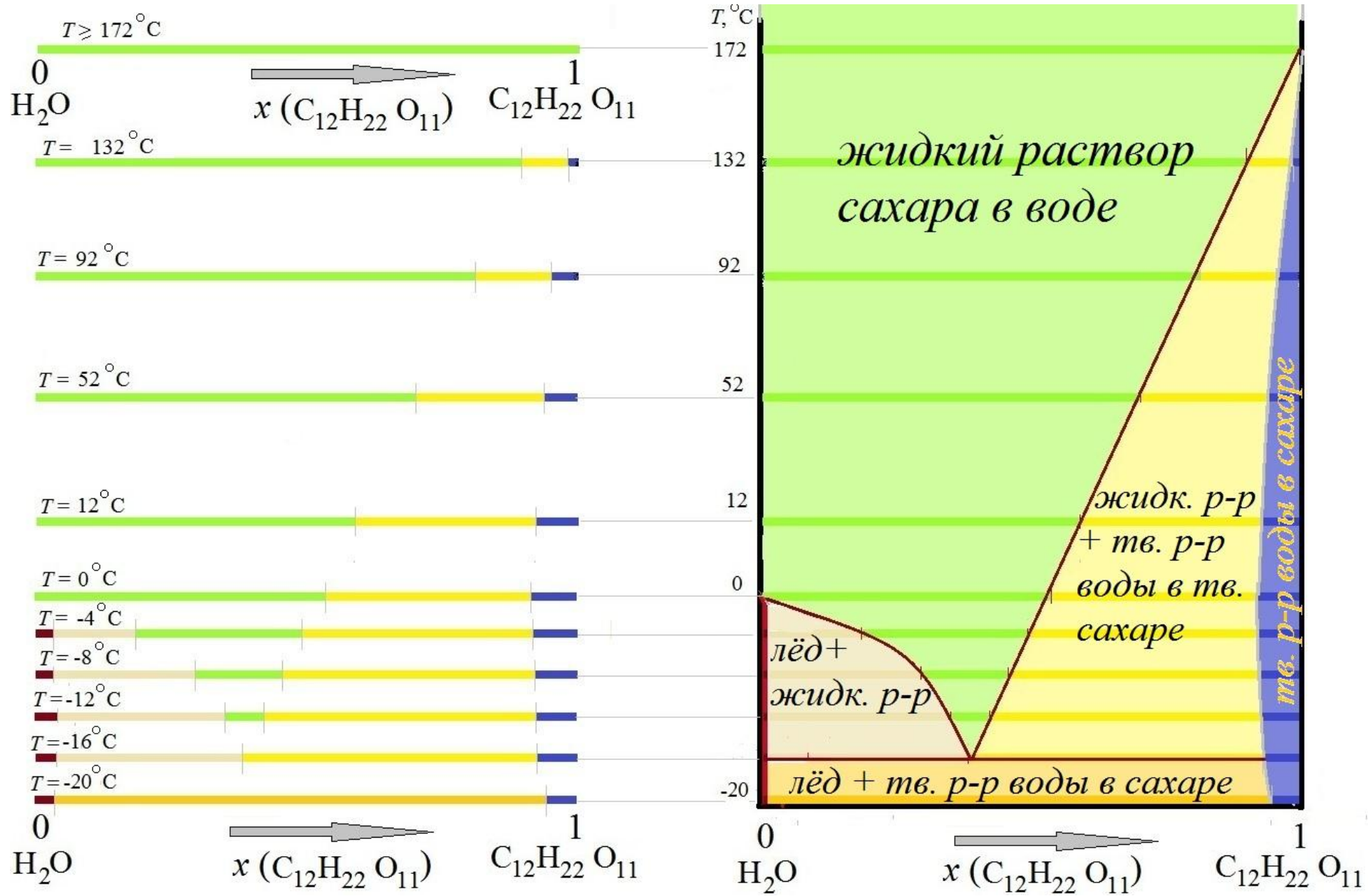
$$\Delta T = (RT^2_{\text{пл.}A}/\Delta H_{\text{пл.}})\cdot x_B$$

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

$$\ln(1-x_B) = -(\Delta H_{\text{пл.}A}/RT^2_{\text{пл.}A})\cdot(T_{\text{пл.}A} - T)$$
$$\ln(x_B) = -(\Delta H_{\text{пл.}B}/RT^2_{\text{пл.}B})\cdot(T_{\text{пл.}B} - T)$$

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 кристалли-зации, °С**	**Массовая доля, % б/в соли**	Состав твёрдой фазы
$CaCO_3 + H_2O$	-1,9 (?!)	-	Лёд + $CaCO_3$
$NaHCO_3 + H_2O$	-2,3	-	Лёд + $NaHCO_3$
$Na_2CO_3 + H_2O$	-2,1	-	Лёд+$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$
$Na_2CO_3 + H_2O$	-10,0	-	Лёд + $Na_2CO_3 \cdot H_2O$
$K_2SO_4 + H_2O$	-2,9	-	Лёд + K_2SO_4
$MgSO_4 + H_2O$	-4,8	-	Лёд+ $MgSO_4 \cdot 6H_2O$
$Na_2SO_4 + H_2O$	-8,2	3,86	Лёд+$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$
$CaSO_4 + H_2O$	-15...-17 (?!)	-	Лёд + $CaSO_4 \cdot 2H_2O$
$KCl + H_2O$	-11,1	19,5	Лёд + KCl
$KBr + H_2O$	-13	-	Лёд + KBr
$NaCl + H_2O$	-21,1	22,4	Лёд + $NaCl \cdot 2H_2O$
$NaBr + H_2O$	-24	-	Лёд + NaBr
$MgCl_2 + H_2O$	-35,5	-	Лёд + $MgCl_2 \cdot 6H_2O$
$CaCl_2 + H_2O$	-55	29,9	Лёд + $CaCl_2 \cdot 6H_2O$
$Mg(ClO_4)_2 + H_2O$	**-78**	-	Лёд + $Mg(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$
$CaBr_2 + H_2O$	**-81**	-	Лёд+$CaBr_2 \cdot 6H_2O$

Массовая доля металла, %	**$T_{эвт}$, °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	ПОИн 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)

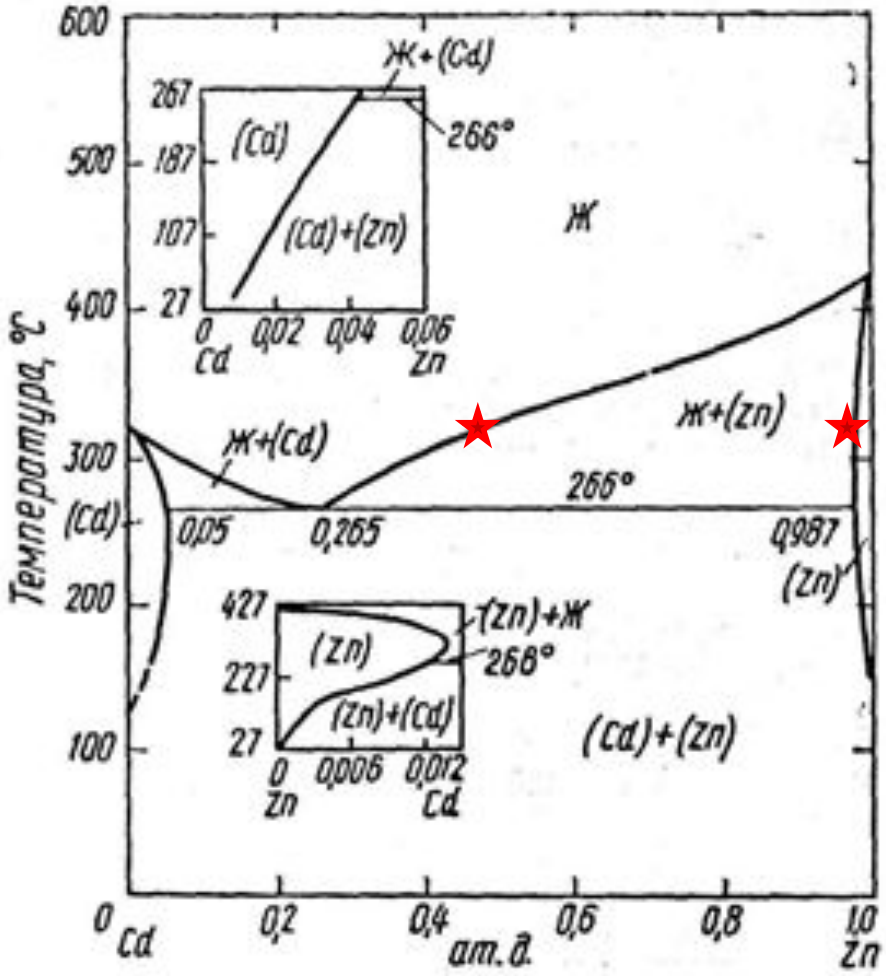


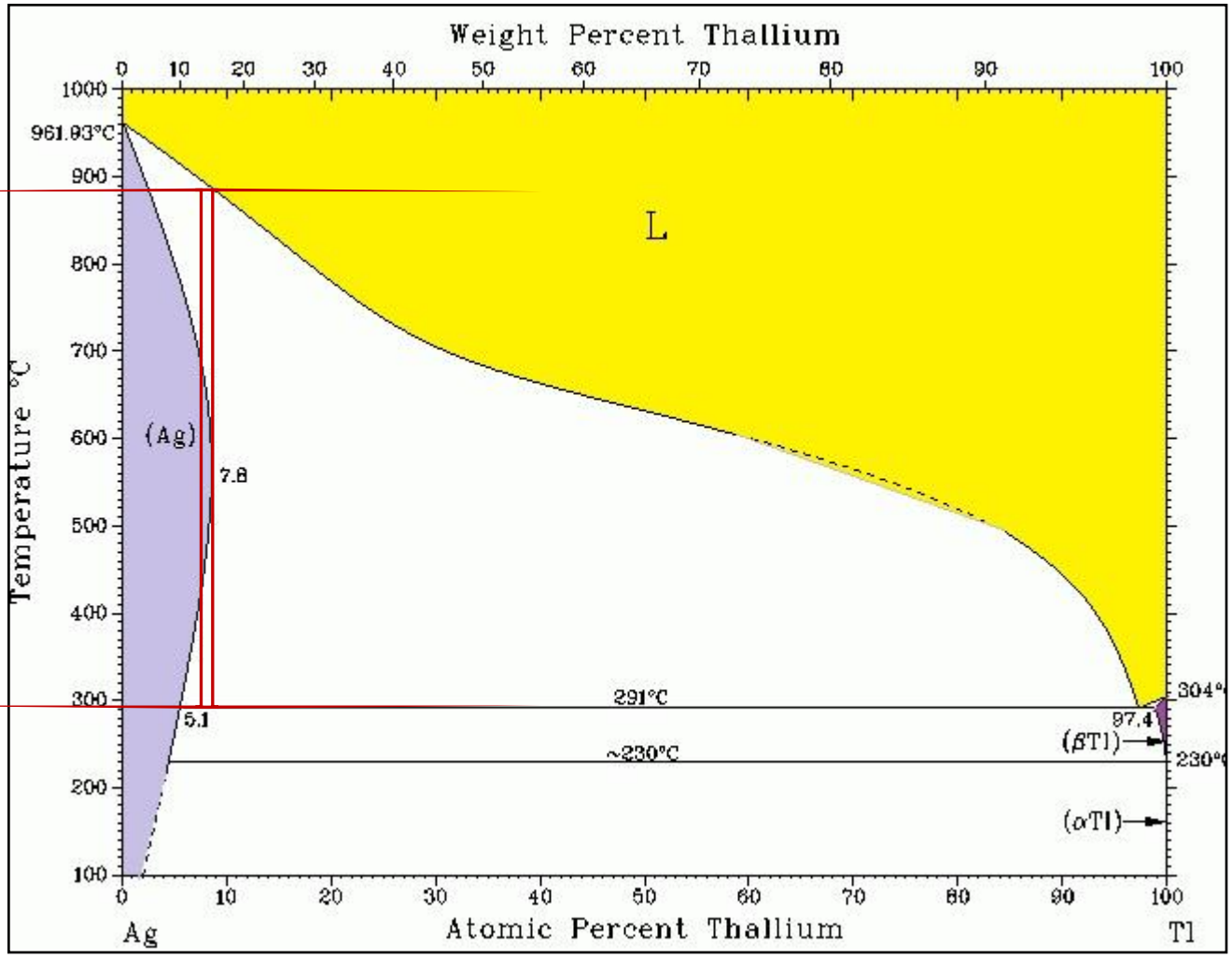
Рис. 551. Диаграмма состояния системы Zn—Cd
4, 79].

! 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 ⇑).

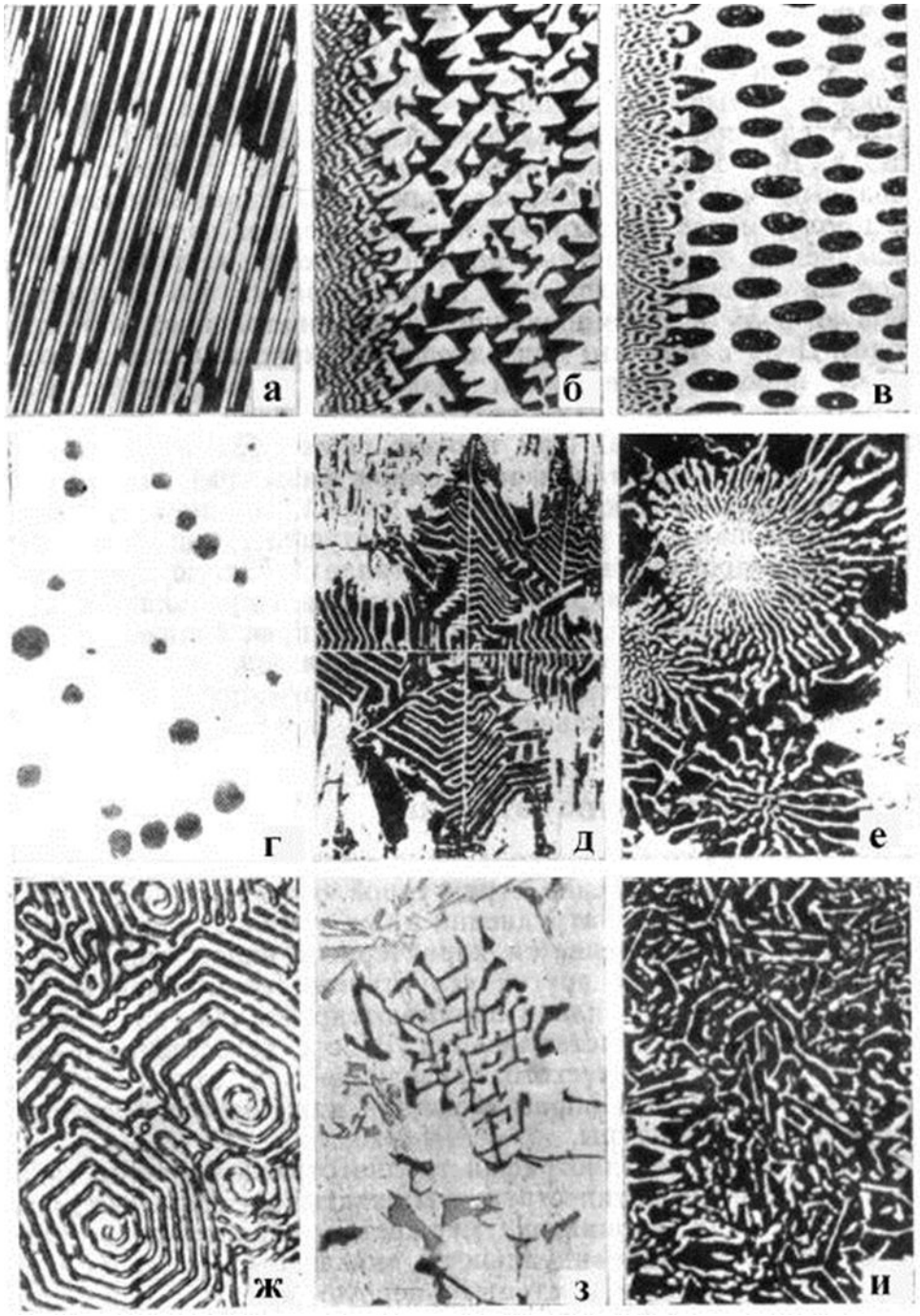
⇓

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



Особые примеры структур эвтектических сплавов

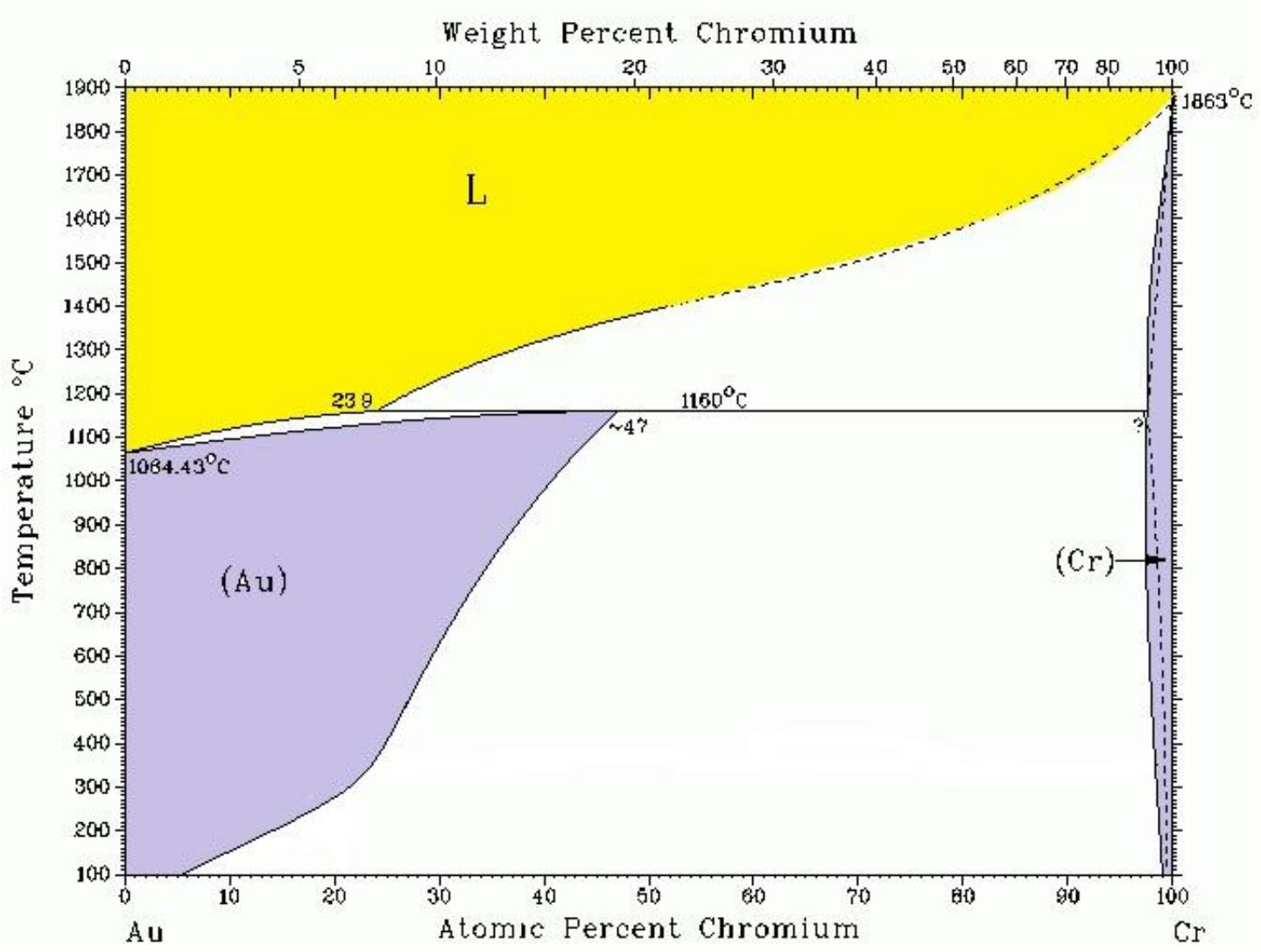
Спиральная эвтектика системы Zn-$MgZn_2$. Примеры этой и других гетероструктур эвтектических сплавов см. на рис. справа.



Микроструктура эвтектик. По работе Тарана и Мазура, 1978.

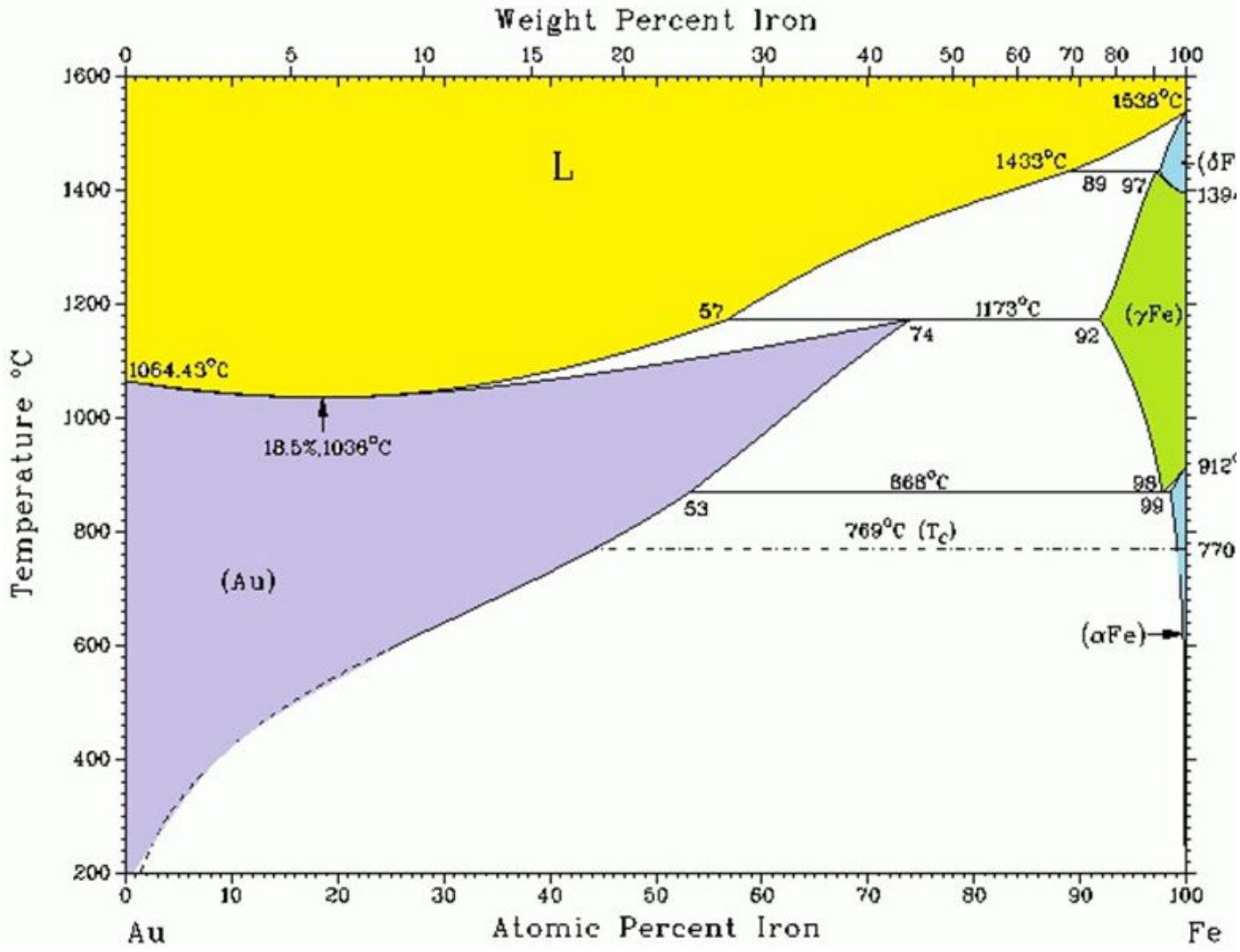
а - Sb+Zn_4Sb_3, ув.х200; *б* - Sb + Cu_2Sb, ув. х 400; *в* - Fe+Fe_3C, ув. х 400; *г* - Fe+C, ув. х 150; *д* - Fe+W_6C, ув.х 250; *е* - Fe+MoC, ув. х 500; *ж* - Zn+$MgZn_2$, ув. х1000; з - Al+FeAlSi, ув. х 500; *и*- Pb + Sb, ув. х 200.

“Несколько менее примитивный” тип взаимодействия:
перитектический тип образования ограниченных твердых растворов

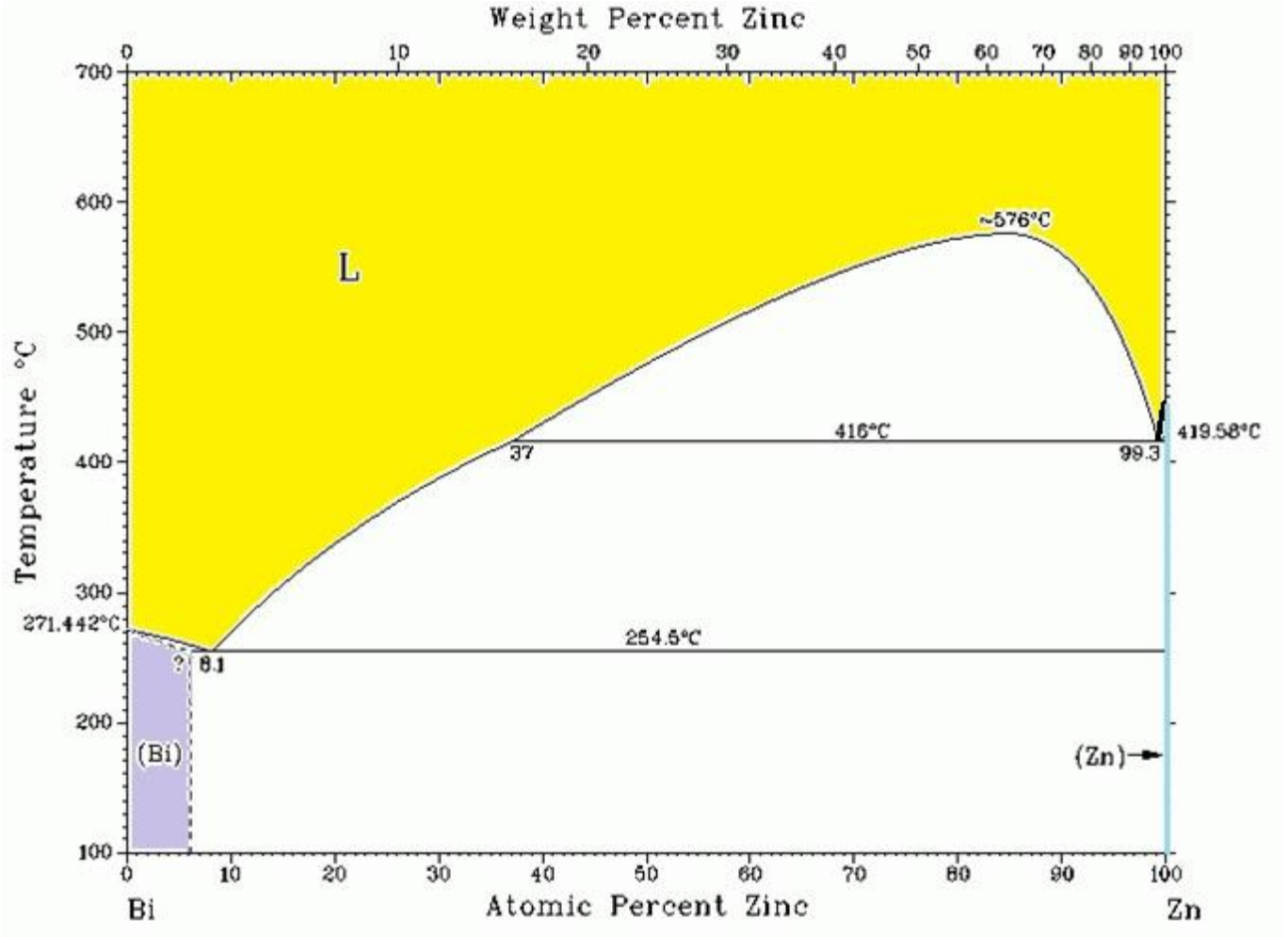


перитектический тип образования ограниченных твердых растворов

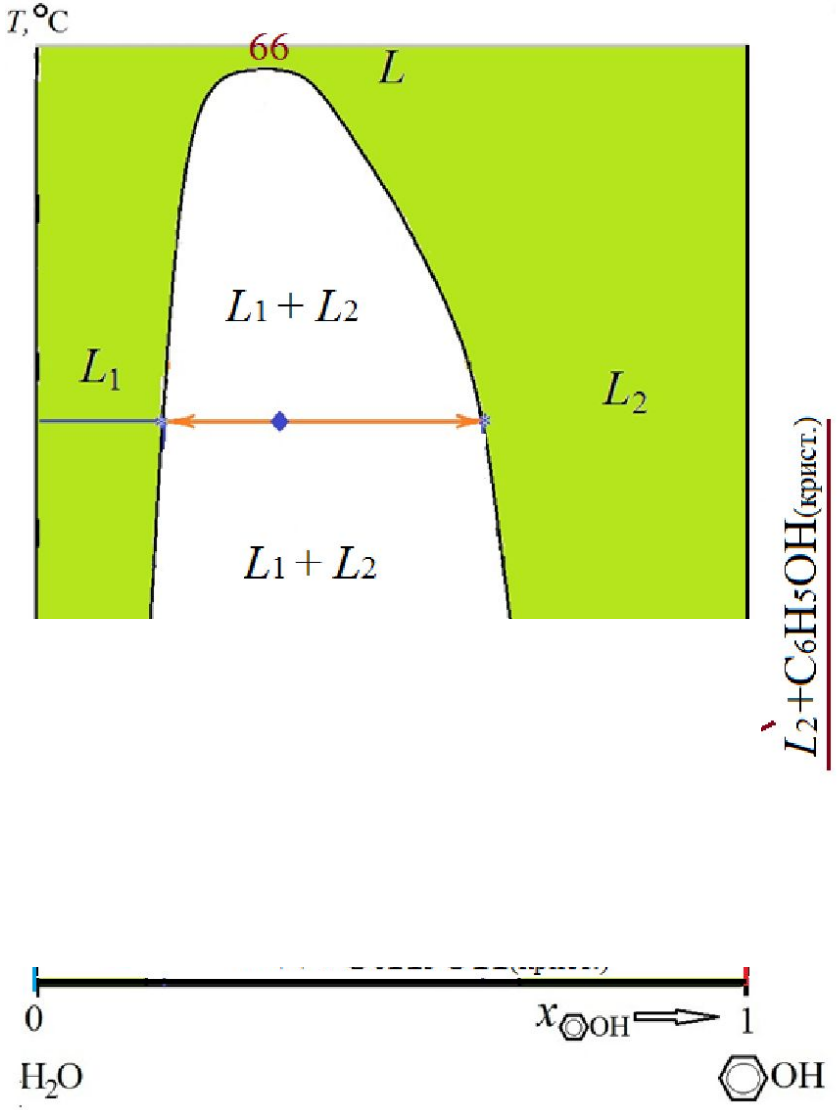
еще один пример (на полиморфизм железа можно пока не обращать внимания)



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)