

Д.А. Чареев

ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ
Часть 1

ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ

Данное учебное пособие предназначено для изучения правила фаз Гиббса, однокомпонентных, двухкомпонентных фазовых диаграмм и диаграмм «химический потенциал – температура». В настоящем пособии частично описан курс «Гетерогенные равновесия», который предназначен студентам, специализирующимся в области неорганической и физической химии. Данный курс следует после курса физической химии, поэтому в пособии не содержится отдельного раздела, посвященного термодинамике, а только повторение основных физико-химических терминов.

Необходимые термины

По Н.С. Курнакову физико-химический анализ – геометрический метод исследования характера химического взаимодействия, то есть сущностью физико-химического анализа является построение и анализ диаграмм «состав – свойство». Наиболее информативными диаграммами являются фазовые диаграммы.

Фазовая диаграмма это графическое описание составов и относительных количеств фаз в зависимости от химического состава и от внешних условий. В качестве внешних условий может выступать: температура, давление, напряженность магнитного поля, гравитация, химический потенциал вполне подвижного компонента и тд.

Наиболее распространенными являются фазовые диаграммы, показывающие фазовые отношения, возникающие при взаимодействии двух химических элементов в зависимости от температуры. Подобные диаграммы называются двухкомпонентными фазовыми диаграммами в зависимости от температуры или двухкомпонентными T - x фазовыми диаграммами.

Н.С. Курнаков сформулировал принципы построения диаграмм состав – свойство: принцип соответствия и принцип непрерывности:

Принцип непрерывности: при непрерывном изменении параметров состояния все свойства отдельных фаз изменяются также непрерывно; свойства системы в целом изменяются непрерывно до тех пор, пока не изменится число или природа фаз в системе, что приводит к скачкообразному изменению свойств системы.

Принцип соответствия: каждой фазовой ассоциации, находящейся в данной системе в равновесии, на диаграмме отвечает определенный геометрический образ. Размерность образа соответствует вариантности равновесия.

Теперь вспомним определения понятий, необходимых нам для изучения фазовых диаграмм.

Термодинамическое равновесие: состояние изолированной системы, при котором в каждой точке для всех химических, диффузионных, ядерных, и других процессов скорость прямой реакции равна скорости обратной.

Данное определение аналогично равенству температуры, давления, химических потенциалов всех компонентов в любой точке системы.

Необходимое и достаточное условие термодинамического равновесия **изолированной** системы – максимум энтропии. ($S = \max, dS = 0, d^2S < 0$). Если система не изолирована, то необходимым и достаточным условием является минимум соответствующего данной системе термодинамического потенциала. В частности, если рассматриваемая система находится в изотермических и изобарических условиях, то ее равновесие характеризуется минимумом изотермо-изобарического потенциала (другое название – свободная энергия Гиббса): $G = \min, dG = 0, d^2G > 0$.

Данное условие содержит в себе условие равенства температуры, давления и химических потенциалов всех компонентов в каждой точке системы, так как в случае существования градиента любого из этих параметров система должна самопроизвольно изменяться, что должно привести к возрастанию энтропии.

Фаза.

Наглядное определение фазы:

Фаза: та часть гетерогенной системы, которую можно выделить и механически отделить от других частей.

Классическое определение фазы:

Фаза- гомогенная часть гетерогенной системы, характеризующаяся одинаковыми физическими и химическими свойствами во всех ее частях.

Данное определение так же является удобным для понимания понятия «фаза», но не является строгим. Например, если мы будем рассматривать воздух с учетом гравитационного поля, то его состав, плотность и другие физические свойства будут меняться в зависимости от высоты.

Строгое определение *фазы*:

Фаза вещества - часть системы, которая в выбранных координатах описывается одними и теми же *гладкими* уравнениями состояния. *Гладкая функция или непрерывно дифференцируемая функция* — это функция, имеющая непрерывную производную.

Сколько атомов (молекул) нужно, чтоб образовалась *фаза*? В виду того, что в основе термодинамики лежат законы статистической физики, нужно чтобы частиц, образующих фазу было достаточно для того, чтоб они образовывали распределение частиц по энергиям - $E(n)$. Для этого достаточно 50-100 частиц. Это уже будет наночастица, которую можно будет характеризовать с точки зрения классической термодинамики, но с учетом вклада поверхности. В результате для данной наночастицы вклад поверхности (σds) будет больше, чем вклад объема. Для того чтобы в частице основным вкладом в ее энергетику был вклад объема, а не поверхности, нужно чтоб данная частица содержала на несколько порядков больше атомов или молекул.

Компонент.

Компоненты системы - материальные части системы, концентрации которых можно измерить независимо, и тем самым независимо выразить все возможные изменения состава системы.

Выбор того, с помощью каких *компонентов* описывать конкретную систему, определяется удобством и требованием полноты описания системы. Чаще всего в качестве компонентов выступают атомы определенного сорта. Иногда в качестве компонентов выступают изотопы, например система $^3\text{He}/^4\text{He}$, или оксиды в силикатных системах, когда количество кислорода строго зависит от количества металлов.

Пример 1: система $\text{H}_2\text{O} - \text{NaCl}$. Уже по тому, каким образом написана эта система, понятно, что в качестве компонентов данной системы взяты поваренная соль и вода. Эти компоненты выделены из допущения, что в любой из фаз, которые могут существовать в системе, вода не распадается на водород и кислород, то есть в любой фазе соотношение водорода и кислорода строго постоянно и равно двум, и в любой фазе соотношение натрия и хлора постоянно и равно единице.

В данной системе в зависимости от соотношения компонентов, температуры и давления могут существовать несколько фаз:

Жидкая вода, в которой растворена соль;

Водяной пар, практически без присутствия натрия и хлора;

Кристаллическая соль без присутствия воды;

Лед с некоторым количеством соли.

Если характеризовать систему $H_2O - NaCl$ с помощью четырех компонентов- Na - Cl - H - O и наложить ограничения на попарные отношения количеств элементов, то, естественно, фазовые отношения не изменятся. В результате получится, что хотя количество компонентов и возрастет до четырех, на состав системы будут наложены 2 ограничения. Если же сделать содержания Na и Cl независимыми, то общая фазовая картина заметно изменится.

В случае избытка хлора может образовываться и новая твердая фаза – клатрат $(Cl_2)_8(H_2O)_{46}$ и изменяется состав других фаз, например, водяной пар будет сильно обогащен хлором.

В случае избытка натрия, газовая фаза будет обогащена водородом, а раствор будет иметь в составе едкий натр - $NaOH$. При крайне большом содержании натрия едкий натр может так же образовывать отдельную твердую фазу.

Основным правилом, используемым для изучения фазовых отношений в различных химических системах, является *правило фаз Гиббса*:

$$N + V = n + k$$

N - количество фаз

V - количество степеней свободы (Термодинамические степени свободы- это термодинамические параметры равновесной системы (состав фаз, T , p и т.д.), которым можно придавать произвольные (в некотором интервале) значения так, чтобы не появлялись новые и не исчезали старые фазы.);

n - количество *независимых* компонентов;

k - количество *независимых* интенсивных и экстенсивных параметров, влияющих на данную систему.

Другими словами, k - это количество тех самых различных воздействий, которые могут изменять химическую систему. Воздействиями могут быть температура, общее давление или химическое воздействие какого-либо компонента (заданное давление паров еще одного элемента). Кроме того, это может быть гравитационное или электромагнитное поле. Чаще на систему влияют температура и давление ($k = 2$) или же только температура ($k=1$).

Более понятное определение правила фаз: число равновесно сосуществующих в какой-либо системе фаз не может быть больше числа образующих эти фазы компонентов плюс количество термодинамических параметров системы (T , P и тд):

$$N_{max} = n + k.$$

Иногда *правило фаз Гиббса* записывается в виде

$N + V = n + k - \alpha$, где

n - количество **всех** компонентов;

k - количество **всех** интенсивных и экстенсивных параметров, влияющих на данную систему;

α - количество уравнений связи между интенсивными или экстенсивными параметрами и между компонентами. Например, когда давление является функцией от температуры, или, когда состав одного из компонентов является функцией другого компонента. Можно заметить, что в некоторых случаях наличие связи между количествами компонентов равносильно уменьшению количества компонентов системы (уравнение $2C_H = C_O$ равносильно выбору воды в качестве компонента вместо кислорода и водорода).

Рассмотрим примеры использования правила фаз Гиббса:

Пример 1. Рассмотрим систему $Zn-Fe-S$ при температуре 300-700°C и давлении 1 атм.

В системе существует 3 химических элемента (Zn, Fe, S) и их относительные количества можно задавать независимо. Следовательно, все компоненты являются независимыми и их количество равно трем ($n = 3$).

Температура системы задается независимо, а давление зафиксировано. Следовательно, для данной системы существует один независимый термодинамический параметр – температура ($k = 1$). Таким образом, максимальное количество фаз в системе равно четырем.

Пример 2. Рассмотрим систему $H_2O + NaCl + Na_2SO_4$, которая изучается при температуре 0 – 100°C и давлении 1 – 100 атм.

В системе существует 5 химических элементов (H, O, Na, Cl, S) но их относительные количества зависимы между собой. Напишем уравнения связи:

$$[H] + 8[S] = 2[O];$$

$$[Na] = [Cl] + 2[S].$$

Первое уравнение является суммой концентрации кислорода в воде и концентрации кислорода в сульфате, выраженных через концентрацию всего водорода и всей серы:

$$[O] = [O]_{H_2O} + [O]_{Na_2SO_4} = \frac{1}{2}[H]_{H_2O} + 4[S]_{Na_2SO_4}, \text{ второе – суммой концентраций натрия:}$$

$$[Na] = [Na]_{NaCl} + [Na]_{Na_2SO_4} = [Cl]_{NaCl} + 2[S]_{Na_2SO_4}. \text{ Остальные возможные уравнения связи}$$

являются линейными комбинациями этих двух уравнений. Таким образом, из пяти компонентов два являются зависимыми, и количество независимых компонентов равно

трем ($n = 3$). Выбор этих компонентов произволен и обусловлен удобством. В данном случае удобнее задавать концентрацию воды и каждой из двух солей.

Фазовый состав системы также зависит от температуры и давления, которые могут задаваться независимо друг от друга. Следовательно, количество термодинамических параметров равно двум ($k = 2$). Таким образом, максимально количество фаз в системе равно пяти.

Зная правило фаз Гиббса можно понять, что для полной характеристики фазового поведения n -компонентной системы нужно отображать фазовые отношения в m -мерном пространстве, где $m = n + k - 1$, а k - количество интенсивных и экстенсивных параметров, выбранных для описания данной фазовой системы.

Следовательно, на листе бумаги можно изобразить фазовую диаграмму, в которой $n + k = 3$ (в аксонометрической проекции $n + k = 4$).

Дадим еще несколько общих определений, нужных в понимании фазовых диаграмм:

Точка, изображающая состояние системы, то есть ее состав, температуру, давление и т.д. называется *фигуративной точкой*.

Область, отвечающая отдельной фазе или фазовой ассоциации - *пространство состояния*.

Линия, соединяющая точки, находящиеся в равновесии, называется *конодой* [conoid – усеченный конус (лат.)].

Равновесие с одной степенью свободы ($V = 1$) называется *моновариантным*, без степеней свободы ($V = 0$) – *инвариантным*.

Вопрос 1: назовите наиболее важную и изученную двухкомпонентную T-x фазовую диаграмму.

Однокомпонентные фазовые диаграммы

Как уже было сказано, диаграммой состояния (или фазовой диаграммой) называется диаграмма, представляющая зависимость состояний системы и фазовых равновесий от внешних условий.

Компонентный состав однокомпонентной системы указывать не надо. Достаточно указать, что является единственным компонентом. Также, для большей определенности нужно принять, что фазовая диаграмма строится для одного моля вещества.

Каждая точка на любой фазовой диаграмме характеризует некое состояние системы определенного состава при определенной температуре, давлении и т.д. Такая точка называется *фигуративной*.

Для описания фазовых отношений однокомпонентной системы в зависимости от давления, температуры и объема, нужна трехмерная диаграмма в координатах p - T - V . Любая *фигуративная* точка лежит на поверхности, показанной на Рис. 1.

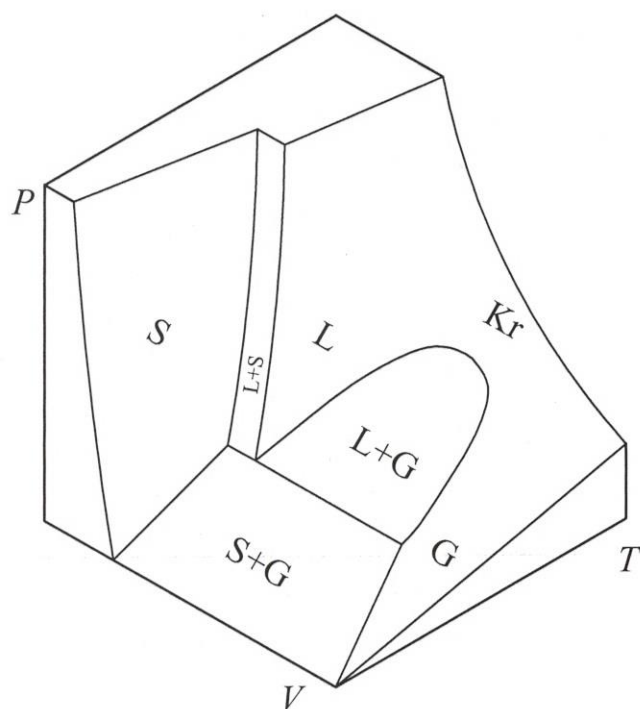


Рис. 1. p - T - V фазовая диаграмма CO_2

На Рис. 1 приведена диаграмма состояния CO_2 . Для более удобного представления *однокомпонентная* многомерная фазовая диаграмма может представляться как несколько двухмерных проекций. На данной фазовой диаграмме присутствуют твердая S жидкая L и газообразная G фазы. На плоской фазовой диаграмме каждой фазе или фазовой ассоциации соответствует определенный участок.

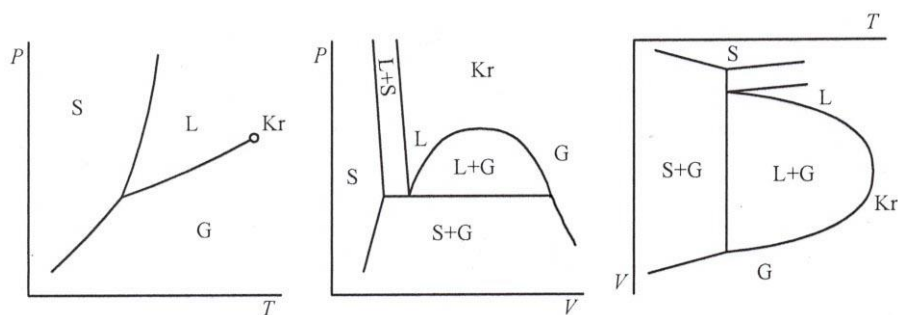


Рис. 2. Проекция фазовой диаграммы CO_2 .

Рассмотрим правило фаз Гиббса для однокомпонентной системы, в которой переменными термодинамическими параметрами являются температура и давление:

$$N + V = 3;$$

следовательно, максимально возможное количество фаз в однокомпонентной системе равно трем.

Если в системе при данных условиях стабильна одна фаза, то в определенных пределах возможно одновременное изменение температуры и давления без изменения числа фаз в системе. На фазовой диаграмме однофазная область является двухмерной.

Если стабильны две фазы, то для сохранения обеих фаз при изменении температуры нужно изменять давление по определенной зависимости. На графике подобная зависимость называется *линией* двухфазного равновесия. Данная линия является моновариантной.

Если стабильны три фазы, то это состояние системы выражается точкой (тройная точка, инвариантная точка). Только в тройной точке строго выполняется равенство

$$\Delta H_{\text{субл}} = \Delta H_{\text{плав}} + \Delta H_{\text{испар}}$$

Тройной точке воды соответствует температура 273.16K (0.01°C) и давление 610 Па (4.6 мм ртутного столба).

Кроме того, существует особая точка, которая называется критической. *Критическая точка* соответствует *критическому состоянию* вещества (K_r), т.е. такому состоянию, при котором исчезает различие между равновесно сосуществующими фазами. В частности, у воды и у CO_2 существует критическая точка, когда жидкость перестает отличаться от газа.

У критической точки есть важное отличие от точки фазовой реакции, когда одна фаза превращается в две других. В случае критической точки две фазы отличаются друг от друга, но непрерывно (без фазового перехода) превращаются в одну и ту же фазу, которая стабильна выше критической точки. В случае фазовой реакции все три участвующих фазы различаются. На Рис. 3а и Рис. 3б показаны зависимости некоего обобщенного параметра ζ от температуры для всех участвующих фаз. Видно плавное превращение жидкости и газа в надкритическую жидкость (Рис. 3а) и превращение фаз S_1 и S_2 в фазу S_3 с изломом обобщенного параметра, что подразумевает изменение фазовой ассоциации в системе (Рис. 3б).

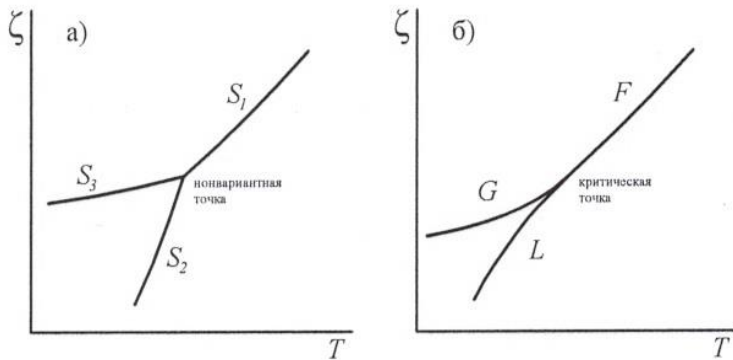


Рис. 3а. Температурная зависимость обобщенного параметра ζ для фаз вблизи тройной точки ($p = \text{const}$)

Рис. 3б. Температурная зависимость обобщенного параметра ζ для фаз вблизи критической точки ($p = \text{const}$)

Если вещество в твердом состоянии не содержит полиморфных модификаций, то p - T однокомпонентная диаграмма представляет собой три линии двухфазного равновесия, которые пересекаются в тройной точке. Разберем каждую из линий двухфазного равновесия подробнее. Так как две фазы находятся в равновесии, то:

$$dG_1 = dG_2 \text{ или}$$

$$-S_1 dT + V_1 dp = -S_2 dT + V_2 dp$$

следовательно,

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S_{1-2}}{\Delta V_{1-2}} = \frac{\Delta H_{1-2}}{T \Delta V_{1-2}} - \text{уравнение Клаузиуса.}$$

Энтальпия перехода от твердого тела к жидкому и от жидкого к газообразному всегда положительна. (В противном случае фазового перехода бы не происходило). Энтропия также положительна, так как в обоих случаях фаза переходит в менее упорядоченную. Поэтому только величина ΔV влияет на знак зависимости dp/dT .

Попробуем подставить в уравнение Клаузиуса уравнение идеального газа, приняв, что $\Delta V = V$ газа:

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{RT^2}$$

а в интегральной форме

$$\ln P_2 - \ln P_1 = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \text{ уравнение Клаузиуса – Клайперона}$$

Уравнение применимо для равновесия с участием пара, рассматриваемого как идеальный газ, при условиях, далеких от критической точки.

Вопрос 2: чем качественно отличается фазовая диаграмма воды от фазовой диаграммы CO_2 ?

Вопрос 3: чем качественно отличается фазовая диаграмма серы (у которой несколько полиморфных модификаций) от фазовой диаграммы CO₂?

Двухкомпонентные фазовые диаграммы

Как уже было сказано: фазовая диаграмма это графическое описание составов и относительных количеств фаз в зависимости от количества компонентов и от внешних условий. Наиболее часто используются диаграммы зависимости фазового (минерального) состава от экстенсивных параметров, в частности от химического (компонентного) состава. В геологии данный тип диаграмм называется диаграммы состав - парагенезис.

Существуют диаграммы зависимости фазового состава от интенсивных параметров – температуры, давления, потенциала(ов) вполне подвижных компонентов и т.д. Наиболее популярны диаграммы зависимости фазового состава от активности двух вполне подвижных компонентов (например, в какие фазы переходит металл в зависимости от фугитивности кислорода и водорода), или *Eh-pH* диаграммы. Наиболее популярны диаграммы зависимости фазового состава двухкомпонентной системы от химического состава и температуры, а так же от активности дополнительного химического компонента (вполне подвижного компонента) и температуры.

Двухкомпонентные *T-x* диаграммы наиболее удобны и, следовательно, распространены. Они показывают, какие фазовые превращения происходят в двухкомпонентной системе при определенных соотношениях компонентов в зависимости от температуры. Также очевидно, что с помощью данных диаграмм можно понять, что будет происходить с двухкомпонентной системой при определенной температуре, если к ней добавлять один из присутствующих компонентов.

В данных диаграммах по горизонтали откладывается мольная (реже массовая) доля одного из компонентов, по вертикали – температура.

В двухкомпонентной системе в *T-x* координатах правило фаз Гиббса имеет вид $N + V = 3$, то есть в системе может находиться в равновесии (сосуществовать) максимум 3 фазы.

На Рис. 4 показана гипотетическая *T-x* диаграмма системы *A-B* при атмосферном давлении. Данная сложная фазовая диаграмма раскладывается на простейшие элементы, которые описаны ниже.

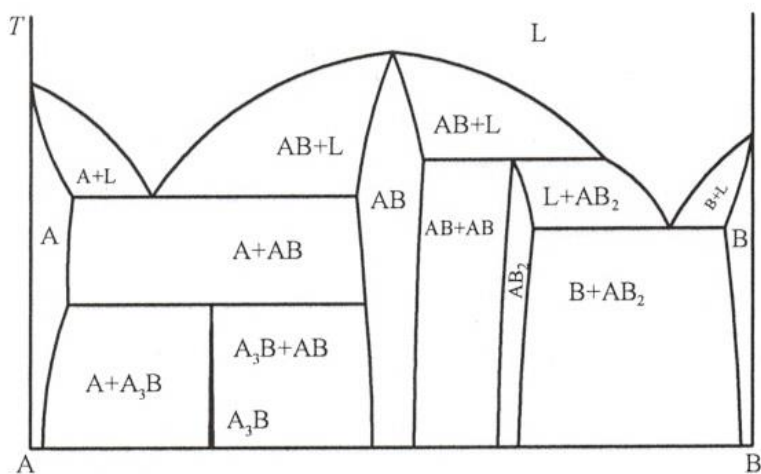


Рис. 4. Гипотетическая двухкомпонентная фазовая диаграмма системы $A-B$.

На диаграмме (Рис. 4) каждое поле является областью в координатах температуры и состава, в которых существует одна или две фазы. На данном рисунке все поля подписаны. Для начала давайте попробуем эту диаграмму описать. Что мы на ней можем увидеть? В первую очередь бросается в глаза то, что большую часть диаграммы занимает однофазная жидкость L . При определенных температурах в данной жидкости начинают образовываться различные твердые фазы. Забегая вперед, линия на фазовой диаграмме, отделяющая полностью жидкую систему от системы, в которой присутствуют твердые фазы, называется *ликвидусом* или *линией начала первичной кристаллизации*. В противоположность *ликвидусу*, линия, отделяющая полностью твердофазную систему от системы, в которой присутствуют жидкие фазы, называется *солидусом* или *линией конца первичной кристаллизации*. На краях фазовой диаграммы, где система состоит только из одного компонента, линии *ликвидуса* и *солидуса* совпадают. Очевидно, что линии *ликвидуса* и *солидуса* непрерывны.

Под линией ликвидуса мы видим поля существования фаз AB , AB_2 A_3B . Кроме того отдельными фазами являются сами элементы A и B . Видно, что однофазное поле фазы AB занимает ощутимую площадь и тем самым является устойчивой в широком диапазоне составов. То есть она является фазой переменного состава или бертоллидом. Что происходит с фазами при охлаждении? A и B кристаллизуются при своих обычных температурах плавления. Фаза AB кристаллизуется при самой высокой температуре из всех, и в этой точке состав расплава совпадает с составом твердой фазы. Из расплава и фазы AB кристаллизуется фаза AB_2 . Таким образом получается, что при нагреве фаза AB_2 просто не успевает расплавиться и распадается на две другие фазы (L и AB). Фаза

A_3B тоже не успевает расплавиться и распадается на две твердые фазы: A и AB . Все эти процессы можно записать как фазовые реакции:



Вопрос 4: напишите две недостающие фазовые реакции, происходящие на диаграмме, изображенной на Рис. 4.

Таким образом, каждая фазовая диаграмма состоит из простейших элементов, которые представляют собой фазовые реакции. Все простейшие элементы соединяются друг с другом с помощью полей устойчивости фаз и фазовых ассоциаций, которые участвуют в обеих фазовых реакциях. Попробуем расписать все процессы смены фаз более детально и найти систему. Подумаем, что может происходить с фазой или фазовой ассоциацией по мере изменения температуры и по мере изменения состава (или других параметров). На самом деле вариантов не так много.

Изотерма трехфазного равновесия

На Рис. 4 видно, что все фазовые реакции, в которых участвует **три** фазы, изображаются на фазовой диаграмме как горизонтальная линия, из которой попарно исходят 6 линий. Это является общим вне зависимости от природы участвующих фаз и от того, когда появляется третья (центральная) фаза: при увеличении или при уменьшении температуры. Данные горизонтальные прямые являются пространствами трехфазного равновесия и, поэтому, *называются изотермами трехфазного равновесия* или *изотермами невариантного равновесия*. Исходящие три пары линий являются границами устойчивости однофазных ассоциаций, а между ними находятся двухфазные ассоциации ($A+B$, $A+C$ и $B+C$). То есть любая изотерма трехфазного равновесия является частью границы шести пространств состояния: трех однофазных и трех двухфазных и сама является пространством трехфазного состояния.

Любая изотерма невариантного равновесия, в первую очередь характеризуется точкой, где одна фаза (A) сменяется двумя другими (B и C) при изменении температуры (Рис. 5а, б). Состав данной точки равен составу фазы A , которая находится в равновесии с фазами B и C на изотерме. Кроме этого, изотерма трехфазного равновесия характеризуется еще двумя особыми точками, совпадающими по составу с составами фаз B и C , когда они находятся на линии трехфазного равновесия. Состав всех трех фаз на изотерме трехфазного равновесия не меняется. Меняются только их относительные количества.

Рассмотрим изотерму трехфазного равновесия, изображенную на Рис. 5а. При **охлаждении** однофазной ассоциации A при температуре T происходит реакция $A \downarrow B + C$. С этой реакцией сопряжены две другие реакции, характеризующие крайние точки изотермы трехфазного равновесия: $B \rightarrow A + C$ и $C \rightarrow A + B$. Аналогичные изменения происходят и вблизи изотермы трехфазного равновесия, изображенной на Рис. 5б, но фаза A исчезает с **увеличением** температуры системы.

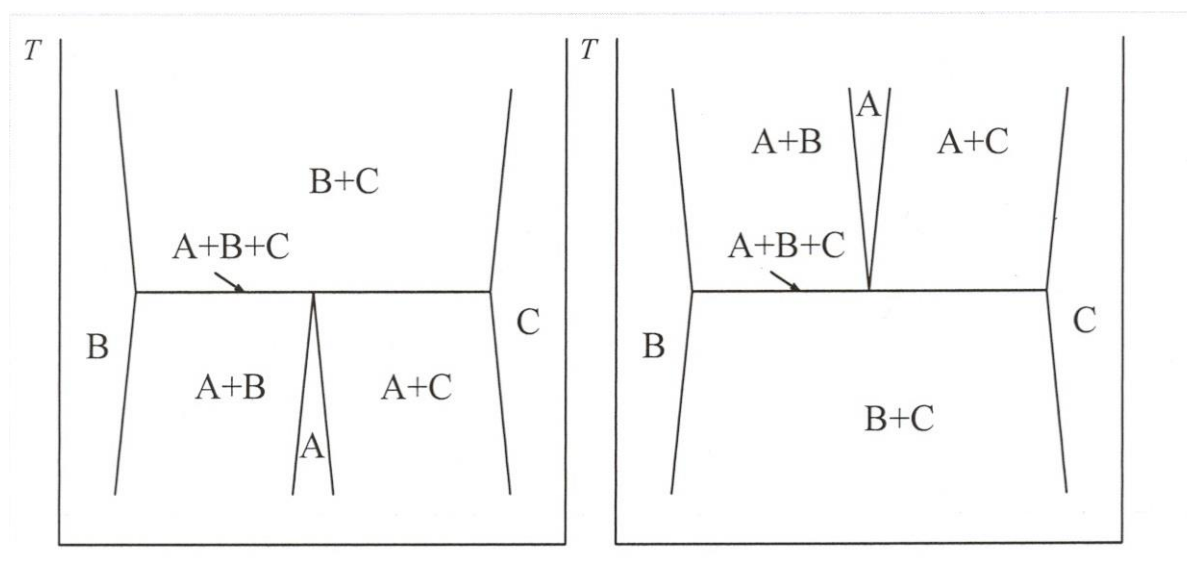


Рис. 5а, 5б. Изотермы трехфазного равновесия

Элементы двухкомпонентных фазовых диаграмм

Итак, в двухкомпонентной T -х диаграмме, на основании правила фаз Гиббса, в одной точке может существовать *максимум* три фазы. То есть, при изменении физико-химических параметров, одна фаза должна сменяться двумя другими (трехфазное равновесие), или одна фаза должна сменяться другой (двухфазное равновесие). Кроме того, существуют фазовые реакции, описывающие критические явления, примером которых было исчезновение разницы между жидкостью и паром в критической точке в однокомпонентной системе.

Посмотрим, что же может происходить с фазами при изменении (понижении) температуры. Будем рассматривать только системы, в которых из-за малой упругости паров можно пренебречь наличием газовой фазы. У нас могут происходить совместные превращения между максимум тремя абстрактными фазами, которые могут быть твердыми и жидкими. Обозначим их как S , S_1 , S_2 , L , L_1 и L_2 и распишем все возможные варианты, и если такие варианты возможны, сразу дадим им название:

Если в равновесии находятся только две фазы, то:

$S_1 \downarrow S_2$ - фазовый переход в твердом состоянии;

$L \downarrow S$ - плавление без разложения (конгруэнтное плавление) ;

$S \downarrow L$ - данный вариант не возможен, так как при понижении температуры упорядоченная фаза сменяется неупорядоченной;

$L_1 \downarrow L_2$ - также невозможен, так как две жидкости неотличимы из-за отсутствия в них дальнего порядка.

Если в равновесии находятся три фазы: две – при данной и при более высокой температуре, одна – при данной и при более низкой температуре (перитектический тип), то:

$S_1 + L \downarrow S_2$ - перитектика, перитектическая кристаллизация;

$S_1 + L_1 \downarrow L_2$ - невозможно;

$S_1 + S_2 \downarrow S$ - перитектоид (перитектика с участием только твердых фаз) ;

$S_1 + S_2 \downarrow L$ - невозможно;

$L_1 + L_2 \downarrow S$ - синтектика;

$L_1 + L_2 \downarrow L$ - невозможно.

И наоборот, одна фаза стабильна при высокой температуре и две другие фазы - при низкой (эвтектический тип, Рис. 5б):

$L \downarrow S_1 + S_2$ - эвтектика, эвтектическая кристаллизация;

$S \downarrow S_1 + S_2$ - эвтектоид (эвтектика с участием только твердых фаз) ;

$S_1 \downarrow L + S_2$ - метатектика (довольно редко встречается, т.к. при понижении температуры образуется жидкость) ;

$L_1 \downarrow L_2 + S$ - монотектика;

$S \downarrow L_1 + L_2$ - невозможно;

$L \downarrow L_1 + L_2$ - невозможно.

Если происходит критическое явление: исчезновение различия между двумя фазами:

$L_1 + L_2 \downarrow L$ - исчезновение расслаивания двух жидкостей. Это равновесие также применимо для описания процесса превращения твердых растворов;

$S_1 + S_2 \downarrow S$ - аналог исчезновения расслаивания двух жидкостей – исчезновение разницы между двумя твердыми растворами;

$L \downarrow L_1 + L_2$ - начало расслаивания жидкости (критическая точка бинодали) ;

$S \downarrow S_1 + S_2$ - бинодаль в твердом состоянии, распад твердого раствора на двухфазную область.

Критические явления с участием одновременно жидких и твердых фаз возможны, но редки и недостаточно изучены.

Итого, существуют семь типов трехфазных равновесий, основой каждого является изотерма трехфазного равновесия (эвтектика, перитектика, эвтектоид, перитектоид, монотектика, синтектика и метатектика) и несколько элементов, описывающих критические явления, когда исчезает различие между равновесно сосуществующими фазами (например, $L_1 + L_2 \downarrow L$).

Вопрос 5: нарисуйте элемент $L \downarrow L_1 + L_2$, возможный только теоретически.

Таким образом, выше были расписаны все элементы «мозаики», из которой складывается любая двухкомпонентная T -х фазовая диаграмма.

Теперь будем рассматривать каждый вариант двухкомпонентной фазовой диаграммы более подробно.

Компоненты неограниченно растворимы между собой как в жидком, так и в твердом состоянии и не образуют между собой химических соединений, правило рычага

Вопрос 6: из общих соображений приведите пример подобных пар компонентов.

На Рис. 6 показан общий вид подобной диаграммы. На диаграмме видны линии ликвидуса и солидуса. Ликвидус и солидус пересекаются в двух особых точках. Данные точки представляют собой температуры плавления чистых компонентов A и B . Область, ограниченная линией ликвидуса и солидуса является областью устойчивости двухфазной ассоциации $L+S$.

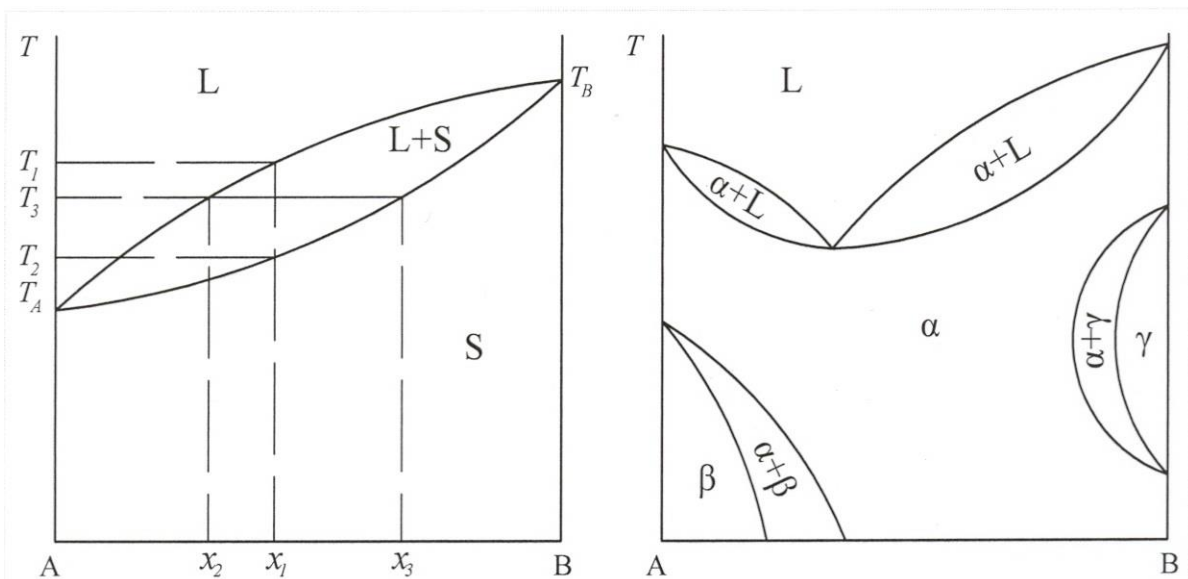


Рис. 6. Фазовая диаграмма, в которой компоненты неограниченно растворимы и в жидком, и в твердом состоянии

Рис. 7. Более сложные варианты фазовых отношений при неограниченной смесимости в твердом и жидком состоянии. Серпообразные равновесия вида $\alpha+\gamma$ часто встречаются в системах с участием железа

Теперь, на примере данной простой диаграммы попытаемся проанализировать, какие превращения будут происходить с двухкомпонентной системой по мере уменьшения температуры. Выберем какой-либо состав на фазовой диаграмме: отложим точку x_1 на оси абсцисс. Если чистый компонент A совпадает с точкой $x = 0$, а чистый компонент B с точкой $x = 1$, то данная точка будет соответствовать общему химическому составу $A_{1-x_1}B_{x_1}$. Очевидно, при температуре выше T_1 двухкомпонентная система общего состава $A_{1-x_1}B_{x_1}$ представляет собой однофазный жидкий раствор аналогичного состава. При температуре ниже температуры T_2 – твердый раствор аналогичного состава. Внутри температурного интервала T_1 - T_2 система образует две фазы – твердую S и жидкую L , составы которых различны. Для того чтобы узнать составы фаз при температуре T_3 , нужно провести линию, параллельную оси абсцисс – *коноду*. Перпендикуляр, опущенный вниз от пересечения данной линии с линией ликвидуса (точка x_2T_3) даст состав жидкой фазы L , а с пересечения с линией солидуса (точка x_3T_3) – состав твердой фазы S .

Рассмотрим все ассоциации с компонентным составом от x_2 до x_3 . Можно заметить, что при температуре T_3 любая ассоциация будет представлять собой смесь двух фаз: жидкости состава $A_{1-x_2}B_{x_2}$ и твердого раствора $A_{1-x_3}B_{x_3}$. Меняться будет только

соотношение данных фаз в равновесной смеси. Относительное количество находящихся в равновесии фаз может быть найдено по *правилу рычага*:

$$\frac{v_L}{v_S} = \frac{x_1 - x_2}{x_3 - x_1}$$

где v_L и v_S - соответственные количества молей жидкой и твердой фазы. В данном случае фаза должна быть записана в виде, когда все стехиометрические коэффициенты в сумме дают единицу, например $H_{\frac{2}{3}}O_{\frac{1}{3}}$, а не H_2O . Для фазовых диаграмм, где на оси абсцисс отложена масса, правило рычага имеет вид

$$\frac{m_L}{m_S} = \frac{m_1 - m_2}{m_3 - m_1}.$$

Важным свойством линии x_2 - x_3 является то, что в любой точке все интенсивные параметры равновесия S - L остаются постоянными. Подобное свойство распространяется на все изотемпературные сечения любого n -фазного поля на n -компонентной фазовой диаграмме. Как уже было сказано, подобные линии называются конодами.

Дадим альтернативное определение термину «конода»: *Конода* – линия на диаграмме состояния между двумя границами пространств состояния, соответствующая постоянным интенсивным параметрам (T , P , химические потенциалы компонентов), позволяющая определить состав каждой фазы и их количественное соотношение в ассоциации. Постоянство всех интенсивных параметров аналогично утверждению, что *конода* является линией, которая соединяет точки, находящиеся в равновесии.

Заметим, что составы сосуществующих фаз S и L по мере изменения температуры постоянно меняются. Следовательно, для сохранения условия химического равновесия необходимо, чтобы обе фазы, по мере охлаждения, постоянно меняли свой состав. Подобное условие может быть невыполнимо для твердой фазы, что будет приводить к существованию градиентов концентрации.

Иногда термодинамические свойства для двух твердых *растворов* или жидких фаз могут быть такими, что образуются более сложные варианты фазовых отношений (Рис. 7), в частности линии ликвидуса и солидуса могут образовывать экстремумы в точках их касания. Очевидно, что в данных точках составы фаз S и L одинаковы.

Вопрос 7: при составах, где солидус и ликвидус имеют совпадающие экстремумы, можно ли считать систему однокомпонентной?

Системы с простой эвтектикой

А теперь рассмотрим вариант, когда в двухкомпонентной системе при охлаждении жидкость распадается на две твердые фазы (Рис. 8). На данной диаграмме показан идеальный случай, когда компоненты неограниченно растворимы в жидком состоянии и не растворимы в твердом. Заметим, что температура распада на две твердые фазы лежит ниже температур кристаллизации чистых компонентов (в общем случае сосуществующих фаз).

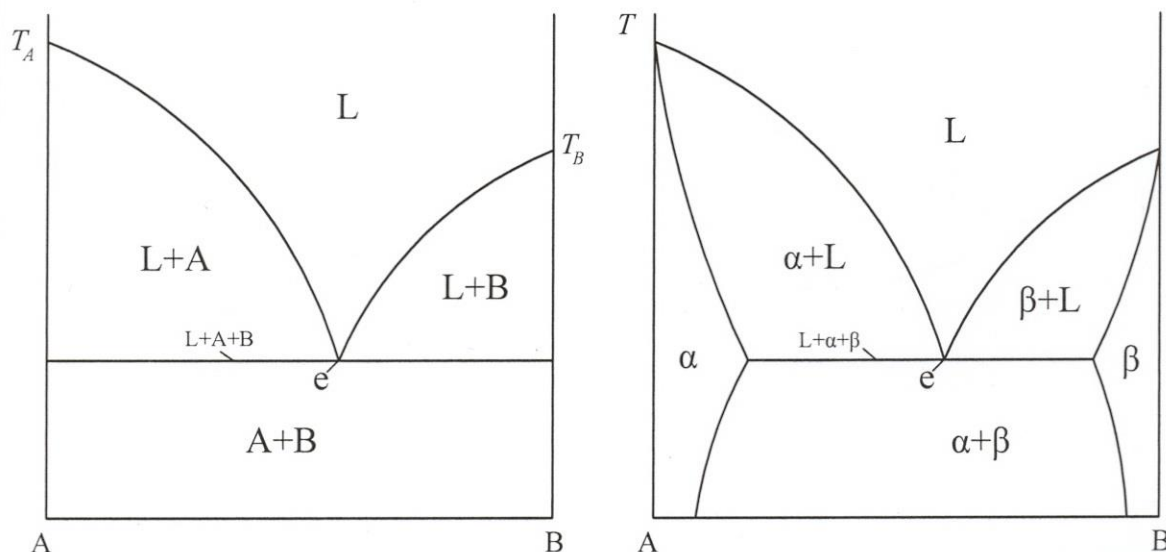


Рис. 8. Система с неограниченной смесимостью в жидком состоянии и отсутствием смесимости в твердом состоянии. Реальный пример: системы $As - Au$, $Pb - Ag$, $KCl - LiCl$ и $CaO - MgO$

Рис. 9 Система с неограниченной смесимостью в жидком состоянии и незначительной смесимостью в твердых фазах. Реальный пример: система $Ag - Cu$

Более реальным является случай, нарисованный на диаграмме на Рис. 9. В данной системе компоненты незначительно растворяются друг в друге в твердом состоянии, то есть образуют ограниченные твердые растворы. На данной диаграмме кроме особой (эвтектической) точки $L \downarrow S_1 + S_2$ также существуют две точки $S_1 \rightarrow L + S_2$. Изменив обозначения фаз, распишем фазовые превращения в трех особых точках еще раз:

$\alpha \leftrightarrow L + \beta$ - твердый раствор α на основе компонента A при увеличении содержания компонента B становится или двухфазной ассоциацией совместно с жидкостью, или совместно с твердым раствором β (на основе компонента B).

$L \downarrow \alpha + \beta$ - жидкость при охлаждении распадается на два твердых раствора α и β .

$\alpha + L \leftrightarrow \beta$ - процесс, зеркальный процессу $\alpha \leftrightarrow L + \beta$.

Вопрос 8: самостоятельно укажите на диаграммах Рис. 8 и Рис. 9 линии ликвидуса и солидуса.

Из диаграммы на Рис. 8 и Рис. 9 видно, ассоциация состава E при охлаждении из расплава при температуре T переходит в ассоциацию из двух твердых фаз. Подобный состав называется эвтектическим.

При охлаждении любых составов, отличных от эвтектического состава, в начале однофазный раствор переходит в двухфазную ассоциацию жидкость (L) + твердый раствор (α или β). По мере охлаждения, состав жидкой фазы и в меньшей степени твердой фазы постоянно изменяется, до тех пор пока температура не уменьшится до температуры эвтектики, и образуется смесь двух твердых фаз (смесь чистых компонентов A и B , или смесь твердых растворов α и β).

Системы с простой перитектикой (системы с инконгруэнтным плавлением)

В противоположность эвтектике, нонвариантная точка диаграммы с перитектикой лежит при температуре между температурами плавления чистых компонентов (сосуществующих фаз). В данном случае, при охлаждении двухфазной ассоциации жидкость + твердая фаза появляется еще одна твердая фаза по схеме $L + S_1 \downarrow S_2$ (Рис. 10 а, б). Это наблюдается, например, для системы $Cd-Hg$.

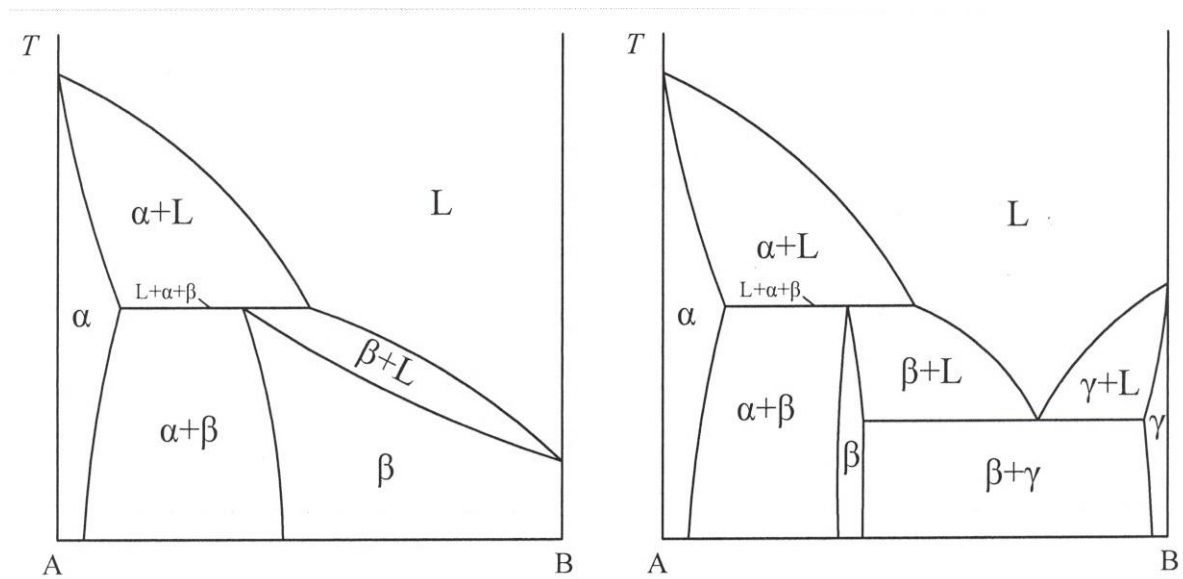


Рис. 10 а, б. Системы с перитектикой

Вследствие появления новой фазы β появляется изотерма трехфазного равновесия (Рис. 10а, б), характеризующая реакцией $L + \alpha \downarrow \beta$ - жидкость L и твердая

фаза α при охлаждении превращаются в одну твердую фазу β . Кроме данной реакции, изотерма трехфазного равновесия характеризуется еще двумя смежными реакциями, происходящими на концах изотермы:

$\alpha \leftrightarrow L + \beta$ - твердый раствор α на основе компонента A при увеличении содержания компонента B становится или двухфазной ассоциацией совместно с жидкостью, или совместно с твердым раствором β (на основе компонента B). Данная особая точка аналогична двум особым точкам, рассмотренным в параграфе об эвтектической кристаллизации.

$\alpha + \beta \leftrightarrow L$ - жидкость L на основе компонента B при увеличении содержания компонента A становится или двухфазной ассоциацией совместно с твердым раствором α (на основе компонента A), или совместно с твердым раствором β (на основе компонента B).

Процесс, при котором фаза (β) при повышении температуры распадается на жидкость и другую твердую фазу (α) называется также *инконгруэнтным плавлением*, то есть плавлением с разложением.

Вопрос 9: самостоятельно укажите на диаграммах Рис. 10а и Рис. 10б линии ликвидуса и солидуса.

Теперь сравним Рис. 10а и Рис. 10б. На обеих диаграммах область, где происходит перитектический распад фазы, практически одинакова. Напротив, чуть ниже температуры распада фазы β диаграммы различаются: в диаграмме на Рис 10а область гомогенности фазы β увеличивается, вплоть до возможности существования фазы состава 100% B .

На Рис. 10б перитектический распад происходит с фазой β , обладающей узкой областью гомогенности. Следовательно, справа от фазы β должна существовать еще одна твердая фаза (назовем ее γ), которая может иметь состав 100% B . Между фазами β , γ и L должна существовать трехфазное равновесие. В данном случае это уже изученное нами эвтектическое равновесие $L \downarrow S_1 + S_2$.

Эвтектоид и перитектоид

А теперь представим, что будет с эвтектической и перитектической реакцией если заменить жидкость L на твердый раствор S (Рис. 11 и Рис.12). К названию равновесий прибавляется суффикс «оид», который указывает на чисто твердофазный характер реакции.

Эвтектоид характеризуется реакцией $\gamma \downarrow \alpha + \beta$, с которой сопряжены реакции $\alpha \leftrightarrow \gamma + \beta$ и $\gamma + \alpha \leftrightarrow \beta$. Заметно, что вблизи точек трехфазного равновесия топология эвтектоидного превращения неотличима от эвтектического. То есть на классификацию фазовых реакций влияет только агрегатное состояние фазы, которая исчезает при температуре T_1 .

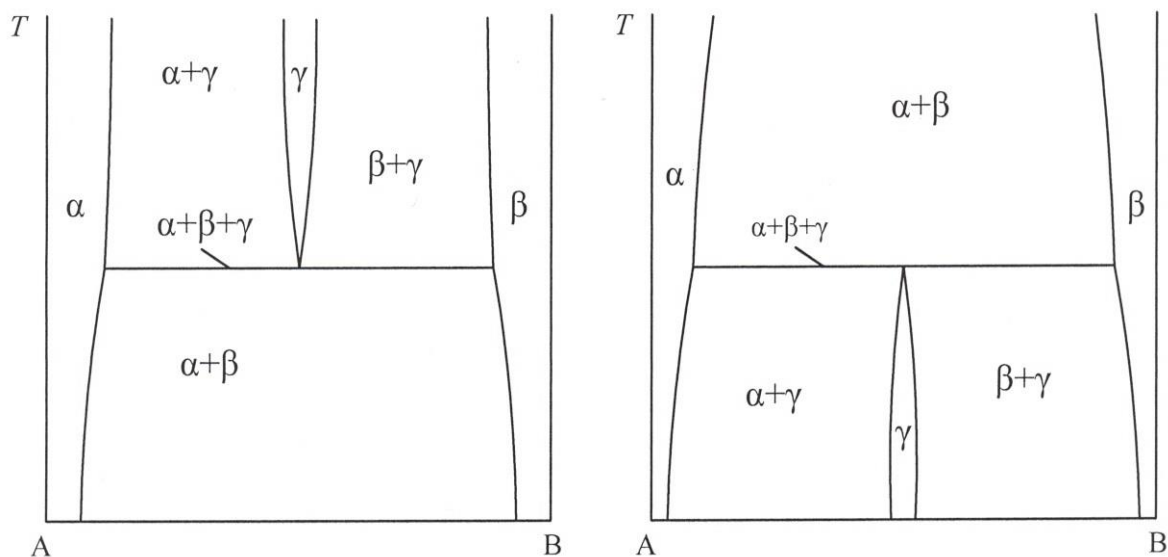


Рис. 11. Эвтектоидное равновесие

Рис. 12. Перитектоидное равновесие

Аналогичные рассуждения можно привести и для перитектоидного превращения.

Вопрос 10: напишите фазовые реакции, происходящие на Рис. 12.

Монотектическое, синтектическое и метатектическое равновесие

Рассмотрим случаи, когда в системе может существовать трехфазное равновесие, где две фазы из трех – жидкие. Комбинаторика позволяет нам предположить всего два варианта: $L_1 \downarrow L_2 + S$ - монотектическое равновесие,

$L_1 + L_2 \downarrow S$ - синтектическое равновесие.

На Рис. 13 показано монотектическое равновесие. На данной диаграмме точка трехфазного равновесия $L_1 \downarrow L_2 + S$ сопряжена с двумя точками трехфазного равновесия: $S = L_1 + L_2$ и $L_1 + S = L_2$, которые вместе образуют три двухфазных поля.

На Рис. 14 показано синтектическое равновесие. На данной диаграмме особая точка равновесия $L_1 + L_2 \downarrow S$ сопряжена с двумя одинаковыми особыми точками

$L_1 = L_2 + S$. Подобный случай, когда твердая фаза при повышении температуры распадается на две жидкости, довольно часто встречается в системах металл – халькоген.

На двух данных фазовых диаграммах и на всех последующих, изотермы трехфазного равновесия не обозначены, чтобы не перегружать рисунки.

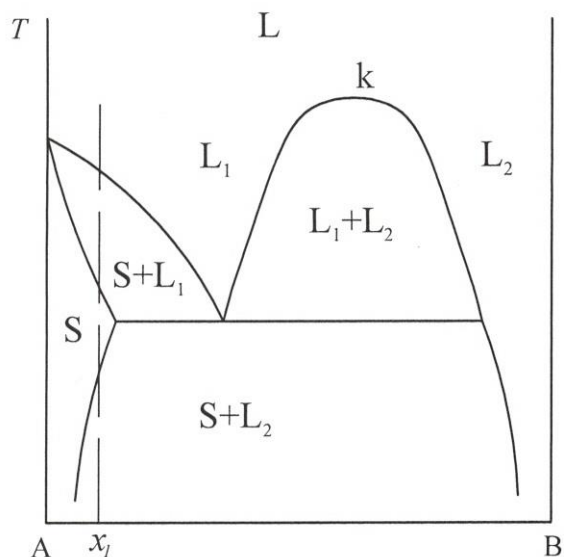


Рис. 13. Монотектическое равновесие

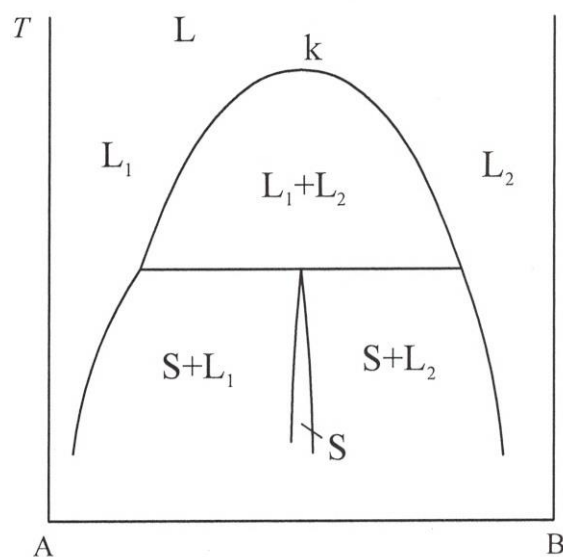


Рис. 14. Синтектическое равновесие

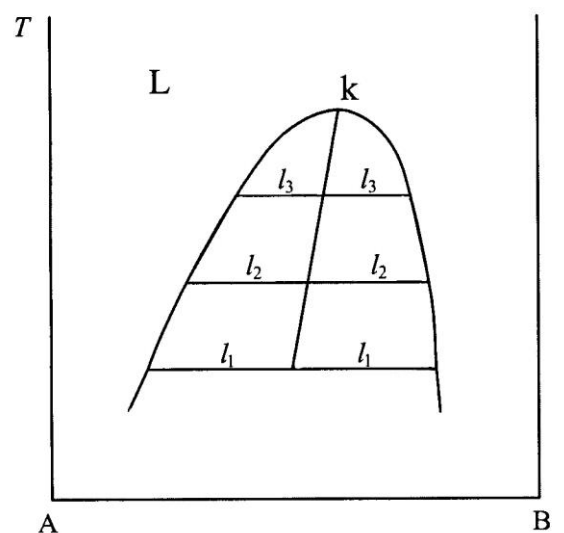


Рис. 15. Иллюстрация правила Алексеева

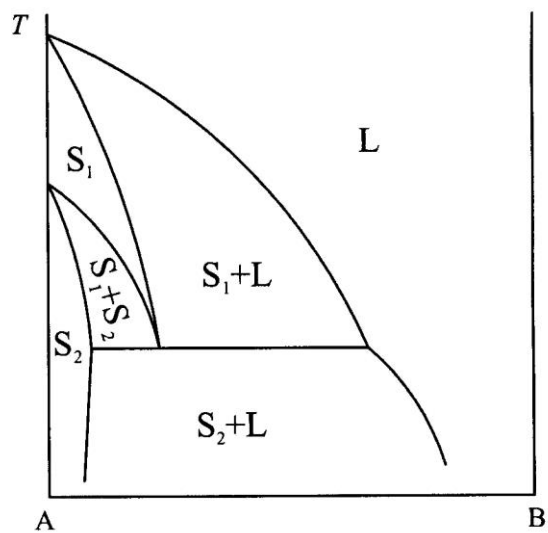


Рис. 16. Метатектическое равновесие

Кривая, которая ограничивает область расслаивания двух жидкостей, называется *бинодальной кривой*. Ее максимум – *критической точкой бинодали*. Критическая точка

бинодали характеризуется равновесием $L \downarrow L_1 + L_2$. Форма бинодальной кривой определяется эмпирическим правилом В.Ф. Алексеева (1886):

Правило Алексеева: при разделении конод области $L_1 + L_2$ пополам, точки разделения ложатся на общую прямую, которая заканчивается в критической точке растворения (Рис. 15.).

Следует заметить, что в данных двух типах диаграмм возникает некая неопределенность при попытке указать линию ликвидуса. В данном случае целесообразно кроме обычного ликвидуса, отделяющего область существования твердых фаз от чисто жидкофазной области также выделить «жидкостный» ликвидус, который отделяет однофазную жидкую область от областей с участием твердых фаз и областей с расслоением на две жидкости.

Вопрос 11: укажите на диаграммах 13 и 14 линии ликвидуса, солидуса и жидкостного ликвидуса.

Вопрос 12: укажите фазовые превращения, происходящие с составом x_1 на диаграмме Рис. 13 при охлаждении. Объясните, в чем уникальность подобного поведения.

Метатектическое равновесие (Рис. 16) характеризуется фазовой реакцией $S_1 \downarrow L + S_2$, то есть некоторое количество жидкой фазы образуется при понижении температуры. Подобные равновесия наблюдаются в системах с участием железа и незначительных количеств бора, церия, циркония, ниобия или тантала. Например, в системе $Fe-Zr$ при охлаждении происходит реакция $\delta Fe \rightarrow L + \gamma Fe$. В данной реакции растворимость циркония в высокотемпературной фазе δFe минимум на порядок больше растворимости циркония в низкотемпературной фазе γFe .

Конгруэнтное плавление

Теперь рассмотрим случай, когда жидкая фаза L при определенной температуре превращается в твердую фазу S . Примеры показаны на Рис. 4 (твердая фаза AB + жидкость L); на Рис. 7 и на Рис. 17 (твердая фаза β + жидкость L). Данный процесс характеризуется уравнением $L \downarrow S$ и называется конгруэнтной кристаллизацией (плавлением), то есть плавлением без разложения (лат. *congruentis* — совпадающий). Иногда данный процесс называется дистектикой. Главным свойством конгруэнтного процесса является равенство составов твердой и жидкой фазы в точке плавления. Реальным примером конгруэнтного плавления является плавление льда. В противоположность этому, процесс, при котором жидкость превращается в твердую

фазу другого состава, называется инконгруэнтным (Рис. 10а) и характеризуется реакцией $L + \alpha \downarrow \beta$.

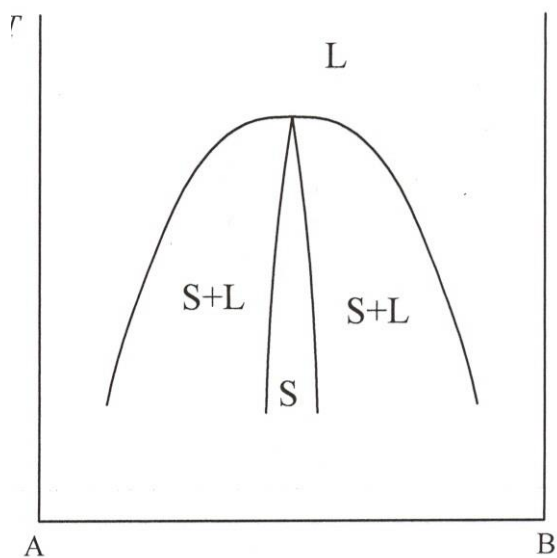


Рис. 17. Конгруэнтное плавление

Примечание: Одним из неправильных утверждений об отличии конгруэнтного от инконгруэнтного плавления является определение «конгруэнтное плавление – плавление, при котором не происходит разрыва химических связей». Это неверно, так как при конгруэнтном плавлении часто происходит диссоциация вещества, т.е. разрыв химических связей.

В точке конгруэнтного плавления всегда наблюдается экстремум границ фазовых областей (ликвидуса и солидуса). Если линия ликвидуса или солидуса не имеет излома, то в точке конгруэнтного плавления касательная горизонтальна. Наличие или отсутствие изломов линий ликвидуса и солидуса связано диссоциацией вещества в обоих агрегатных состояниях. Если вещество диссоциировано в жидком состоянии, то линия ликвидуса не имеет излома и в точке конгруэнтного плавления ее касательная горизонтальна. Если же вещество **не**диссоциировано в жидком состоянии, то линия ликвидуса имеет излом. Аналогичное утверждение верно для линии солидуса и диссоциации вещества в твердом состоянии. Таким образом, на Рис. 17 показано конгруэнтное плавление соединения, которое диссоциировано в жидком состоянии и **не**диссоциировано в твердом состоянии.

Вопрос 13: нарисуйте вид конгруэнтного плавления в случае, когда соединение диссоциировано в твердом и жидком состоянии и в случае, когда соединение не диссоциировано в твердом и жидком состоянии.

Рассмотрим вариантность системы в точке конгруэнтного плавления. При незначительном изменении температуры или состава фаз система из двухфазной может превратиться в однофазную, то есть **двухфазная** точка конгруэнтного плавления является невариантной. Избежать отклонения от правила фаз Гиббса можно, если учесть, что состав твердой и жидкой фазы совпадает, и в точке конгруэнтного

плавления систему можно считать однофазной, тогда правило фаз примет вид $N + V = 2$. Подобное допущение называется дополнением Ван-дер-Ваальса к правилу фаз Гиббса для конгруэнтных превращений.

Если провести вертикальную линию через точку конгруэнтного плавления, то каждую часть фазовой диаграммы можно представлять как отдельную двухкомпонентную фазовую диаграмму (Рис. 18). В качестве независимых компонентов в первой диаграмме выступают A и AB , во второй – AB и B .

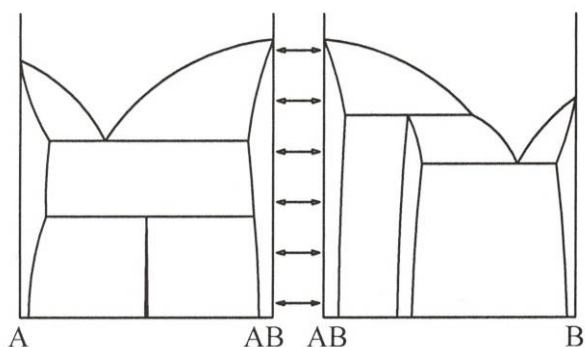


Рис. 18. Представление диаграммы с конгруэнтно плавящимся соединением, как суммы двух диаграмм

Итого, на T -х двухкомпонентных фазовых диаграммах неинвариантными равновесиями являются изотермы трехфазного равновесия, фазовые переходы в чистых компонентах и конгруэнтные плавления.

Вопрос 14: при каких условиях на двухкомпонентной фазовой диаграмме линии ликвидуса и солидуса касаются друг друга?

Равновесие жидкость – газ, азеотропы, законы Коновалова, трехфазные равновесия с участием газа

До этого мы рассматривали фазовые диаграммы конденсированных систем, то есть при достаточно низких температурах, когда не существует газовая фаза. Наиболее простая фазовая диаграмма, показывающая процесс испарения и сублимации аналогична фазовой диаграмме на Рис. 6, если заменить жидкость на газ, а твердый раствор на жидкость. Подобную форму имеет поле $G + L$, если жидкость слабо отклоняется от идеального раствора: Рис. 19. Напомним, что раствор считается

идеальным, если **избыточной** энергией смешения из компонентов можно пренебречь ($\Delta G_{\text{ex}} \sim 0$).

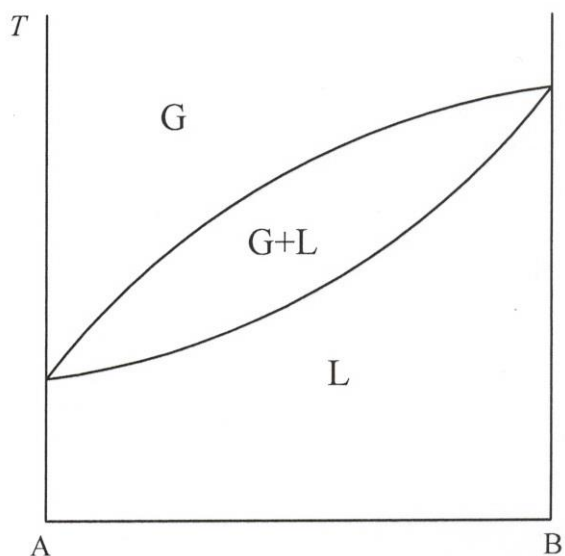


Рис. 19. Простейшая диаграмма жидкость – пар

Систему «жидкость - пар», где раствор практически идеален, описывает *первый закон Коновалова* (1881 г.): Пар по сравнению с равновесным раствором обогащён компонентом, добавление которого к системе повышает общее давление пара (при фиксированной температуре) или понижает температуру кипения (при фиксированном давлении). Данный закон описывает процесс фракционной перегонки, когда, многократно испаряя жидкость, можно практически полностью разделить два компонента.

Теперь рассмотрим случай, когда свойства жидкой фазы, равновесной с газом, сильно отклоняются от свойств идеальной жидкости (Рис. 20а, б). Линии начала сублимации и конца сублимации имеют свойства, аналогичные свойствам ликвидуса и солидуса вблизи точки конгруэнтного плавления.

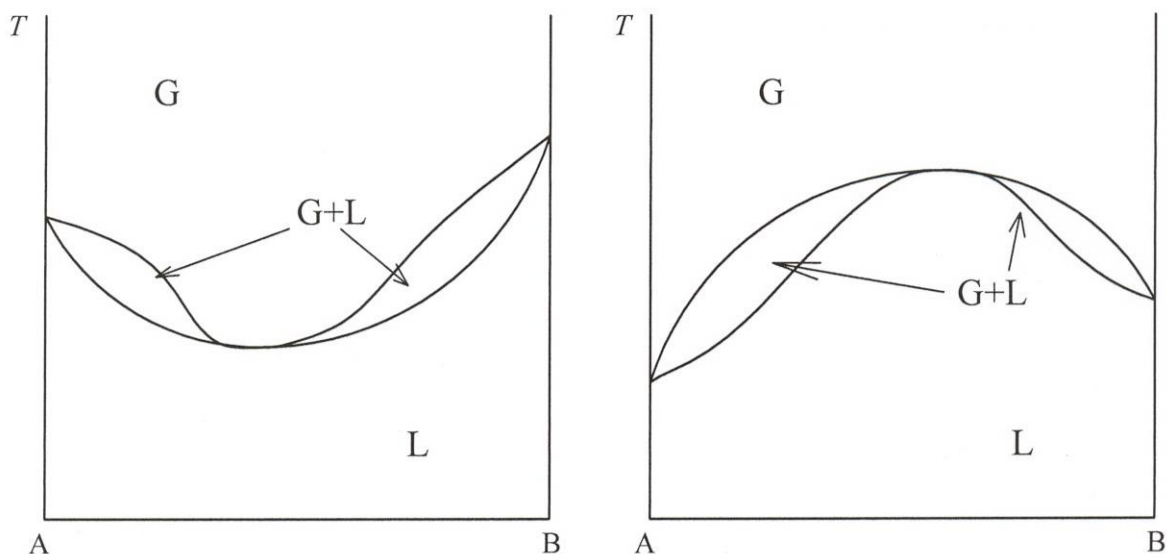


Рис. 20а, б. Диаграмма жидкость – пар с высококипящим и низкокипящим азеотропом

Равновесную систему «жидкость-пар» где раствор сильно отклоняется от свойств идеального раствора, описывает *второй закон Коновалова* (1881 г.): Если давление и температура сосуществующих бинарных фаз имеют экстремумы (максимум или минимум), то фазы имеют одинаковые составы. Как следует из названия, невозможно разделить азеотроп на составляющие его компоненты методом фракционной перегонки. Поэтому азеотроп также можно считать однокомпонентным.

Жидкость, того состава, при котором наблюдается экстремум, называется *азеотропом*, или *нераздельно кипящей жидкостью*. В зависимости от знака избыточной функции смешения ΔG_{ex} различаются высококипящие и низкокипящие азеотропы. Высококипящий азеотроп (Рис. 20а) имеет более низкое давление пара по сравнению с идеальным раствором вследствие отрицательного отклонения от идеальности, $\Delta G_{\text{ex}} < 0$. Низкокипящий азеотроп (Рис. 20б) имеет более высокое давление пара по сравнению с идеальным раствором вследствие положительного отклонения от идеальности, $\Delta G_{\text{ex}} > 0$.

Также существует множество фазовых отношений, где газовая фаза одна из трех фаз, участвующих в равновесии. Все они делятся на равновесия эвтектического и перитектического типа. В их число входит газовая эвтектика $G \downarrow L_1 + L_2$, газовый эвтектоид $G \downarrow S_1 + S_2$, безымянный реальный пример из системы As-S: $G \downarrow L + S$. В качестве примера перитектического типа можно привести равновесие $G + S \downarrow L$.

Принципы построения двухкомпонентных T-x фазовых диаграмм

Таким образом, на основании элементарных T-x фазовых диаграмм были рассмотрены все возможные элементы реальных фазовых диаграмм.

Вопрос 15: нарисуйте все реально существующие элементы для фазовых диаграмм без участия газовой фазы:

Элементы двухфазных равновесий:

Плавление чистого компонента

Фазовый переход в чистом компоненте

Инконгруэнтное плавление двухкомпонентной фазы

Инконгруэнтный фазовый переход в двухкомпонентной фазе (азеотропной)

Элементы трехфазных равновесий:

Эвтектическое равновесие

Эвтектоидное равновесие

Моноэвтектическое равновесие

Перитектическое равновесие

Перитектоидное равновесие

Синтектическое равновесие

Метатектическое равновесие

Элементы, соответствующие критическим явлениям:

Критическая точка бинала

Критическая точка бинала в твердом состоянии

Исчезновение расслаивания двух жидкостей при понижении температуры

Этих элементов достаточно для того, чтобы построить любую реальную фазовую диаграмму с участием только конденсированных фаз.

Кроме того, существуют элементы с участием газовой фазы. К двухфазным элементам относятся испарение и сублимация чистого компонента, образование высококипящего и низкокипящего азеотропа, и конгруэнтная сублимация.

Кроме того, существует множество вариантов трехфазных равновесий, которые на T-x фазовой диаграмме изображаются на основе изотермы трехфазного равновесия. К ним относится аналог эвтектики $G = L_1 + L_2$, аналог перитектики $G + S = L$ и т.д.

Этих элементов достаточно для того, чтобы построить любую реальную фазовую диаграмму, включая диаграммы с участием газовой фазы.

Как уже было сказано, фазовая диаграмма состоит из простейших элементов, которые представляют собой фазовые реакции. Все простейшие элементы соединяются попарно с помощью полей устойчивости фазовых ассоциаций, которые участвуют в обеих фазовых реакциях. Другими словами, границами пространств состояния являются фазовые реакции.

На основании правила фаз Гиббса могут быть сформулированы шесть правил соединения пространств состояния:

- 1) Два разных пространства состояния, разделенных линией, различимы на одну фазу.**
- 2) Однофазные области могут соприкасаться только в точке.**
- 3) Две соседние однофазные области отделяются друг от друга двухфазной областью.**
- 4) С каждой трехфазной изотермой должны граничить три двухфазные области, т.е. от каждой трехфазной изотермы попарно исходят 6 граничных линий.**
- 5) Две трехфазных изотермы могут быть соединены двухфазной областью при условии, что имеются две фазы, участвующие в обоих равновесиях.**
- 6) Все границы двухфазных областей, будучи продолжены за линию двухфазного равновесия, должны попадать в двухфазные поля.**

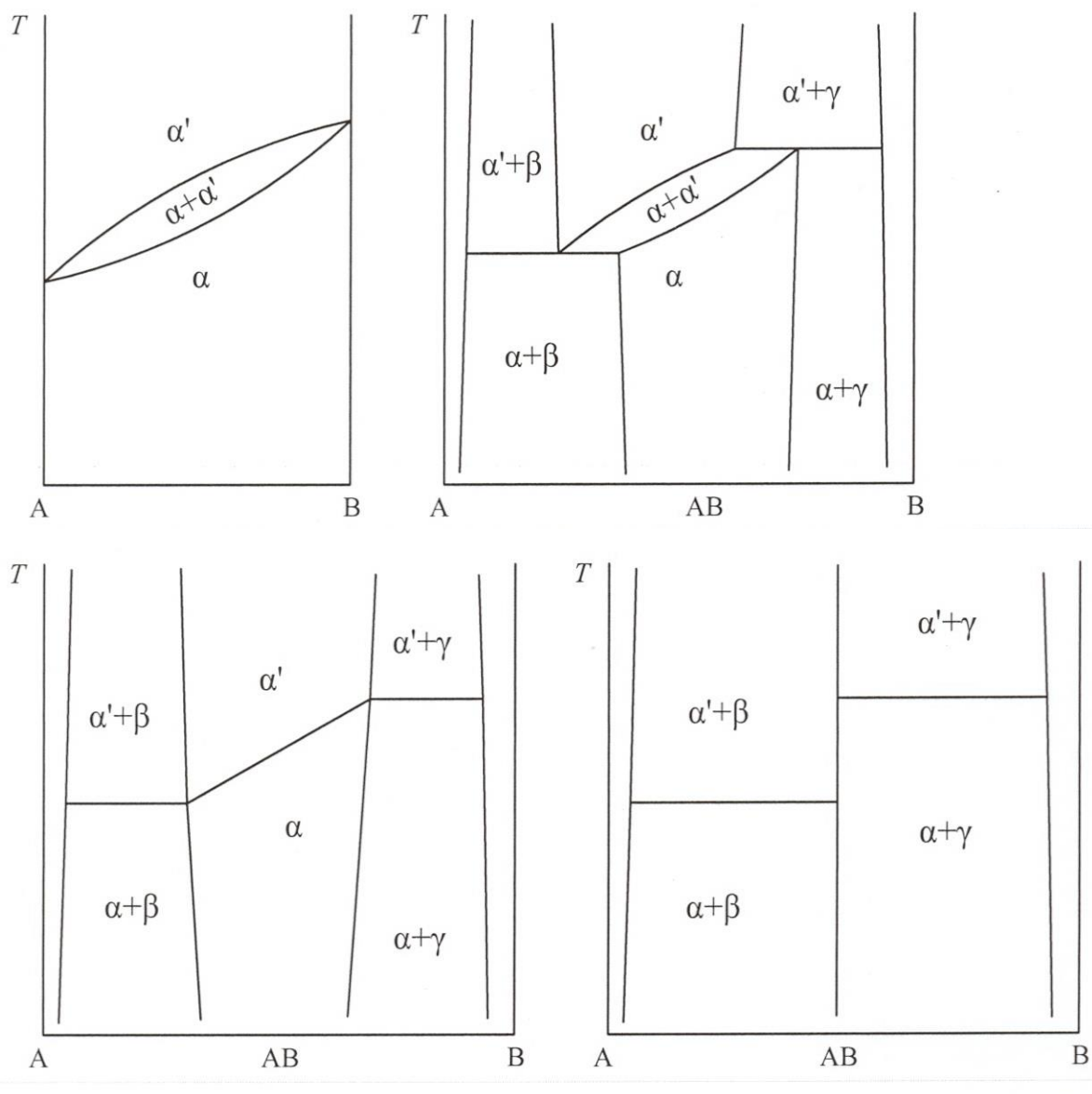
Часто существуют случаи, когда происходит кажущееся несоответствие реальной фазовой диаграммы с правилами. Это наблюдается вследствие того, что какая-либо однофазная или двухфазная область вырождается в линию в масштабе фазовой диаграммы. Примером является вырождение области состояния фазы A_3B в линию (Рис. 4).

Вопрос 16: приведите пример каждого из шести правил, используя фазовую диаграмму на Рис. 4.

Вопрос 17: изобразите двухкомпонентную фазовую диаграмму, в которой реализуется одно монотектическое равновесие, одно эвтектическое, одно перитектическое, одно эвтектоидное и одно конгруэнтное плавление.

Изображение на фазовой диаграмме фазового перехода

На многих двухкомпонентных фазовых диаграммах показано, как с каким-либо соединением происходит фазовый переход **первого** рода $\alpha \leftrightarrow \alpha'$. Для начала, представим, что фазовый переход **первого** рода происходит в неограниченном твердом растворе. Смена одной твердой фазы на другую должна сопровождаться появлением двухфазной области в форме чечевицы (Рис. 21а) или чечевицы с экстремумом. Если вещество, в котором существует фазовый переход, является ограниченным твердым раствором, то фазовая диаграмма будет иметь вид (Рис 21б). Таким образом, из-за образования двухфазной области $\alpha + \alpha'$, в данной части фазовой диаграммы появляются два элемента: эвтектоидное равновесие $\alpha' \leftrightarrow \alpha + \beta$ и перитектоидное равновесие $\alpha' + \gamma \leftrightarrow \alpha$.



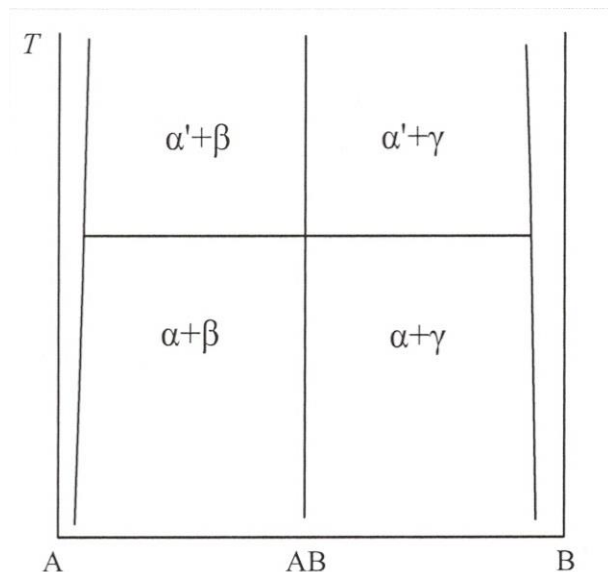


Рис. 21 а,б,в,г,д. Изображение фазового перехода первого рода в различных масштабах

Начнем уменьшать масштаб (Рис. 21в). Сначала представим, что двухфазная область $\alpha+\alpha'$ вырождается в линию. Тогда состав вещества AB , равновесного с фазой β (или с фазой γ) не будет скачкообразно изменяться при температуре $\alpha-\alpha'$ фазового перехода.

На Рис. 21г соединение AB обладает незначительной областью гомогенности, и фазовый переход внутри однофазной области не показан.

В масштабе Рис. 21д температуры фазового перехода в соединении α совпадают для α , равновесного с β и для α , равновесного с γ .

Таким образом, фазовые переходы первого рода, изображенные на фазовых двухкомпонентных фазовых диаграммах, являются комбинацией перитектоидного и эвтектоидного равновесия и сопровождаются образованием двухфазной области и изменением состава сосуществующих фаз.

Фазовый переход **второго** рода $\alpha-\alpha'$ в соединении α сопровождается не изменением состава соединения α в равновесии с сосуществующими фазами, а только изломом на границе пространства состояния соединения α . Следовательно, фазовый переход **второго** рода не сопровождается образованием двухфазной области $\alpha+\alpha'$. Изображение фазового перехода **второго** рода аналогично фазовому переходу, показанному на Рис 21в.

На фазовых диаграммах фазовый переход **второго** рода обычно обозначается пунктирной линией.

Вопрос 18: как на фазовых диаграммах будет выглядеть пространство состояния соединения, в котором есть фазовый переход третьего рода?

Уравнение Шредера

Уравнение Шредера:

$$\ln x_A^l = \frac{\Delta H_{melt}^A}{R} \left(\frac{1}{T_{melt}^A} - \frac{1}{T^l} \right)$$

описывает аналитический вид линии ликвидуса, которая отделяет поле L от поля ассоциации $L+A$, где A является твердой фазой на основе компонента A , обладающей узкой областью гомогенности: $T^l(x_A^l)$. На Рис. 8 данным уравнением описываются кривые T_aE и T_bE . Другими словами, уравнение Шредера описывает влияние температуры на состав жидкости в ассоциации $L+A$ (жидкий раствор – кристаллы чистого компонента). Подробный вывод уравнения дан в учебнике В.А. Жарикова «Основы физической геохимии».

В качестве параметров в уравнение Шредера подставляются только ΔH_{melt}^A и T_{melt}^A – энтальпия плавления и температура плавления чистого компонента A , а переменными служат T^l – температура кристаллизации расплава, и x_A^l – мольная доля компонента A в жидком растворе, находящемся в равновесии с его кристаллами, т.е. концентрация компонента в насыщенном растворе. При выводе уравнения Шредера использовались допущения, что растворимость кристаллов компонента A не зависит от природы растворителя (компонента B). Кроме того, при анализе уравнения получается два важных вывода: растворимость твердых веществ в жидкости увеличивается с ростом температуры T , и вещества с более высокой температурой плавления менее растворимы.

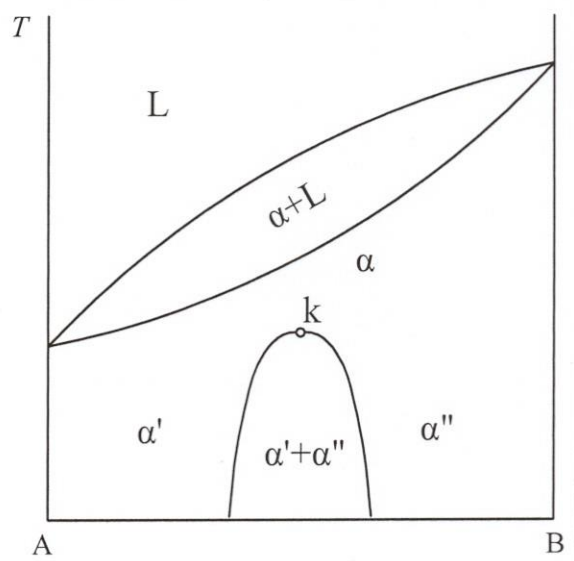
Очевидно, что координаты точки эвтектики (температура и состав) находятся с помощью решения системы уравнений:

$$\left\{ \begin{array}{l} \ln x_A^l = \frac{\Delta H_{melt}^A}{R} \left(\frac{1}{T_{melt}^A} - \frac{1}{T^l} \right) \\ \ln x_B^l = \frac{\Delta H_{melt}^B}{R} \left(\frac{1}{T_{melt}^B} - \frac{1}{T^l} \right) \\ x_A^l + x_B^l = 1 \end{array} \right. \quad \text{или} \quad \left\{ \begin{array}{l} \ln x_A^l = \frac{\Delta H_{melt}^A}{R} \left(\frac{1}{T_{melt}^A} - \frac{1}{T^l} \right) \\ \ln(1 - x_A^l) = \frac{\Delta H_{melt}^B}{R} \left(\frac{1}{T_{melt}^B} - \frac{1}{T^l} \right) \end{array} \right.$$

Трансформация двухкомпонентных Т-х фазовых диаграмм

В данной главе мы рассматривали двухкомпонентные фазовые диаграммы, в которых может существовать в равновесии только три фазы. А теперь сделаем давление

не постоянным параметром, а переменным (добавим еще один интенсивный параметр). Правило фаз примет вид $N = 4 - V$, то есть при определенном давлении и температуре возможно существование четырехфазной ассоциации.



Из-за сложности представления трехмерных диаграмм, рассмотрим несколько двухмерных сечений при различных давлениях (Рис 22а,б,в). Сечение Рис. 22а является фазовой диаграммой с неограниченной смесимостью в жидком состоянии и с бинодальным распадом твердого раствора. Сечение Рис. 22в является фазовой диаграммой с простой перитектикой (аналогично Рис 22а).

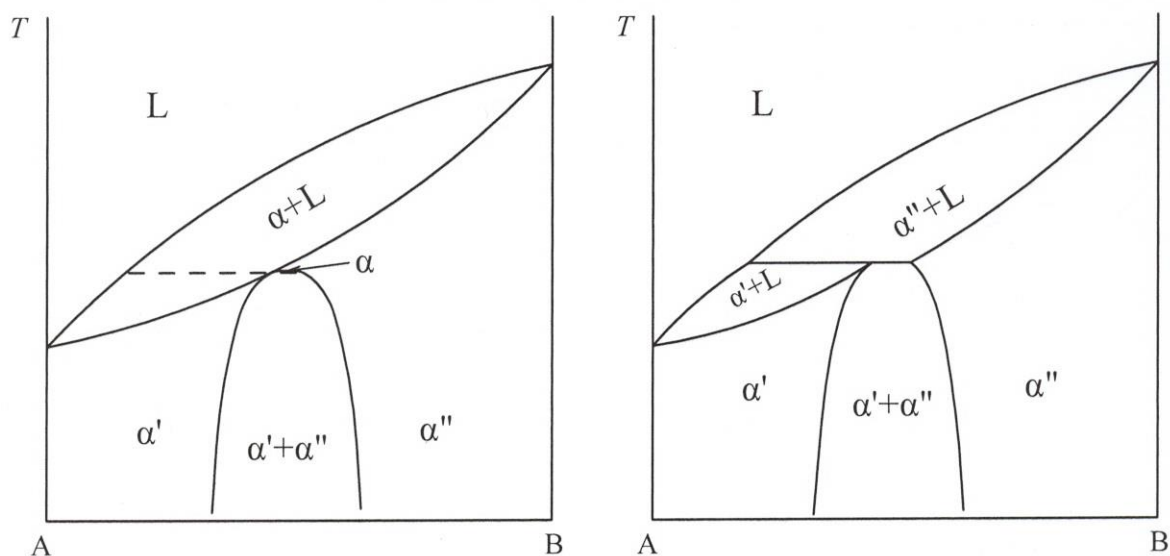


Рис. 22. Диаграмма, в которой диаграмма с бесконечной растворимостью в твердом и жидком состоянии и с бинодальным распадом твердого раствора превращается в диаграмму с простой перитектикой.

Проанализируем, что происходит с системой, показанной на Рис 22а, по мере увеличения давления. Постепенно, температура критической точки бинодали увеличивается, и бинодальная кривая достигает области существования ассоциации $\alpha+L$ (Рис. 22б). Сравним обозначения фаз на Рис. 22а и Рис. 22б. На Рис. 22а твердый раствор α распадается на два твердых раствора α' и α'' , термодинамические свойства

каждого из которых могут быть экстраполированы в область устойчивости фазы α (Рис. 3б).

На Рис. 22б фазы α' и α'' превращаются в одну и ту же фазу α только в одной точке – точке соприкосновения двух двухфазных областей. Поэтому можно относиться к фазам α' и α'' как к отдельным фазам без критических явлений между ними. В результате, двухфазная область $\alpha+L$ превращается в две двухфазные области $\alpha'+L$ и $\alpha''+L$. Граница (изотерма трехфазного равновесия $\alpha'+\alpha''+L$) между данными двухфазными областями на данном рисунке изображена пунктирной линией, т.к. на данной линии фазы α' и α'' еще неотличимы друг от друга. В дальнейшем (Рис. 22в), для фаз α' и α'' уже не существует условий, когда они неотличимы, и изотерма трехфазного равновесия изображена сплошной линией.

Теперь рассмотрим, как фаза α , которая устойчива во всем интервале составов, постепенно сменяется фазой β (Рис. 23). Как и в предыдущем случае, при соприкосновении двух двухфазных областей, появляется вырожденная изотерма трехфазного равновесия (Рис. 23б). Данная изотерма пересекает обе двухфазные области. В дальнейшем, данная изотерма распадается на две изотермы (Рис. 23в), расстояние между которыми постепенно увеличивается (Рис. 23г). С исчезновением данных двух изотерм трехфазного равновесия исчезает фаза α (Рис. 23д).

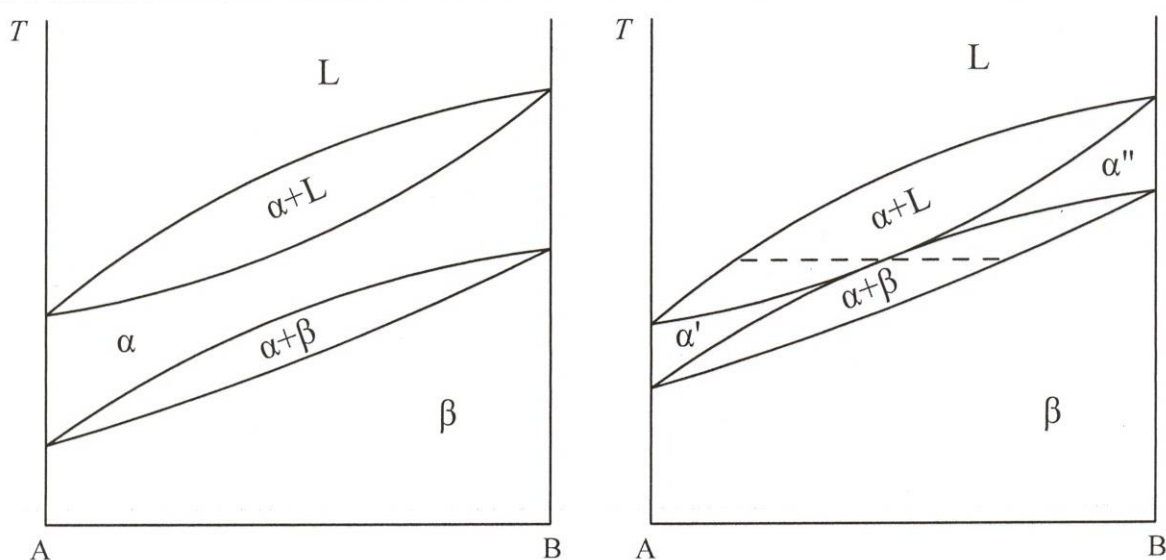


Рис. 23а,б. Диаграмма, в которой постепенно исчезает фаза α , устойчивая во всем интервале составов.

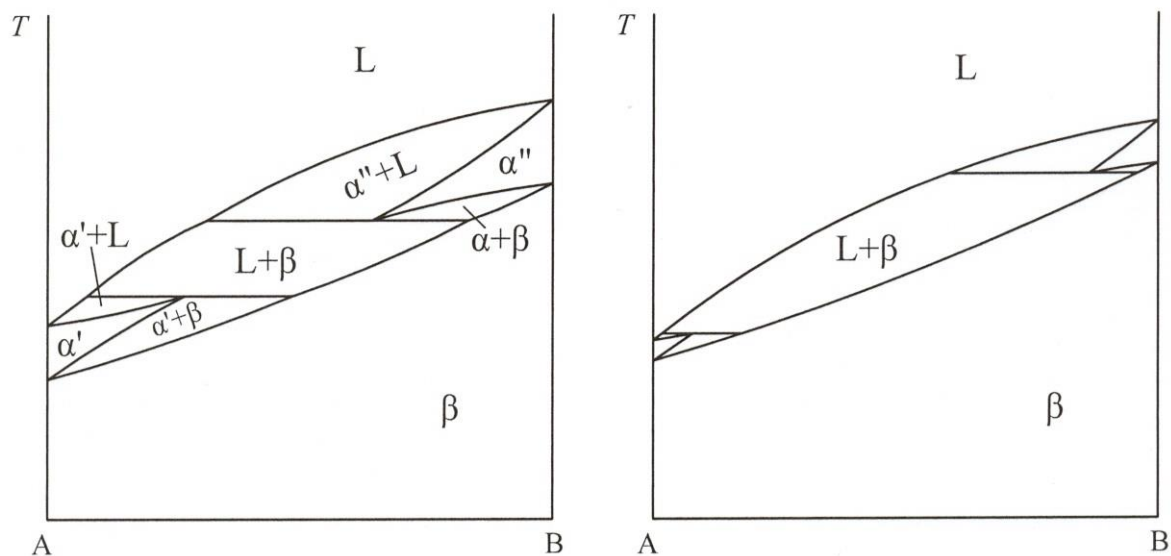


Рис. 23в,г. Диаграмма, в которой постепенно исчезает фаза α , устойчивая во всем интервале составов.

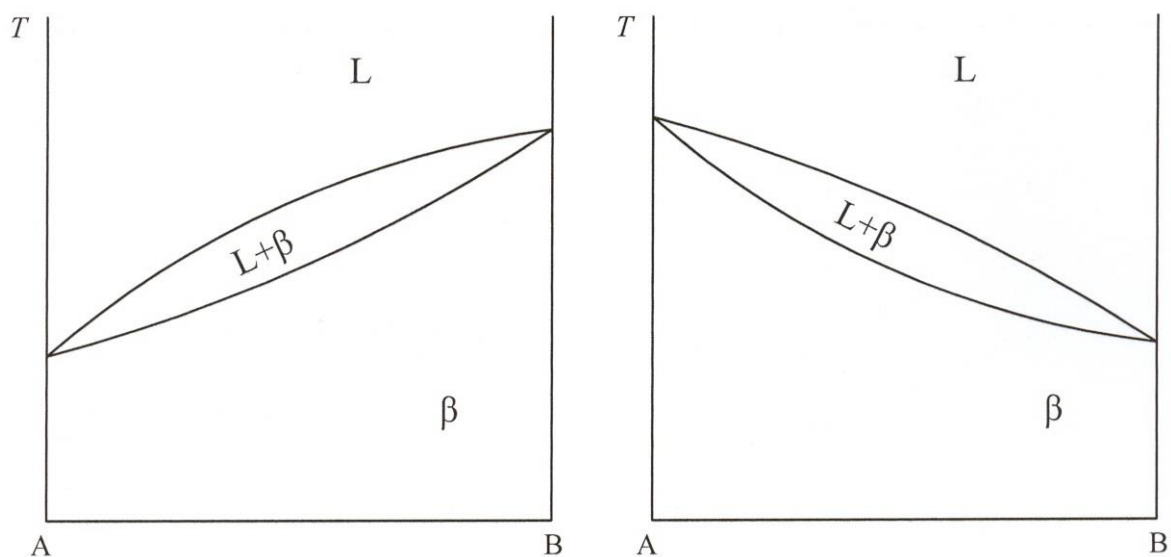


Рис. 23д. Диаграмма, в которой постепенно исчезает фаза α , устойчивая во всем интервале составов.

Рис. 24. Равновесие $L+\beta$

Вопрос 19: трансформируйте фазовую диаграмму с Рис. 23д в фазовую диаграмму с Рис. 24. Подсказка: промежуточный вариант, представляющий собой горизонтально лежащую «чечевицу» невозможен т.к. это противоречит первому закону Коновалова.

Вопрос 20: трансформируйте фазовую диаграмму с Рис. 25а в фазовую диаграмму с Рис. 25б.

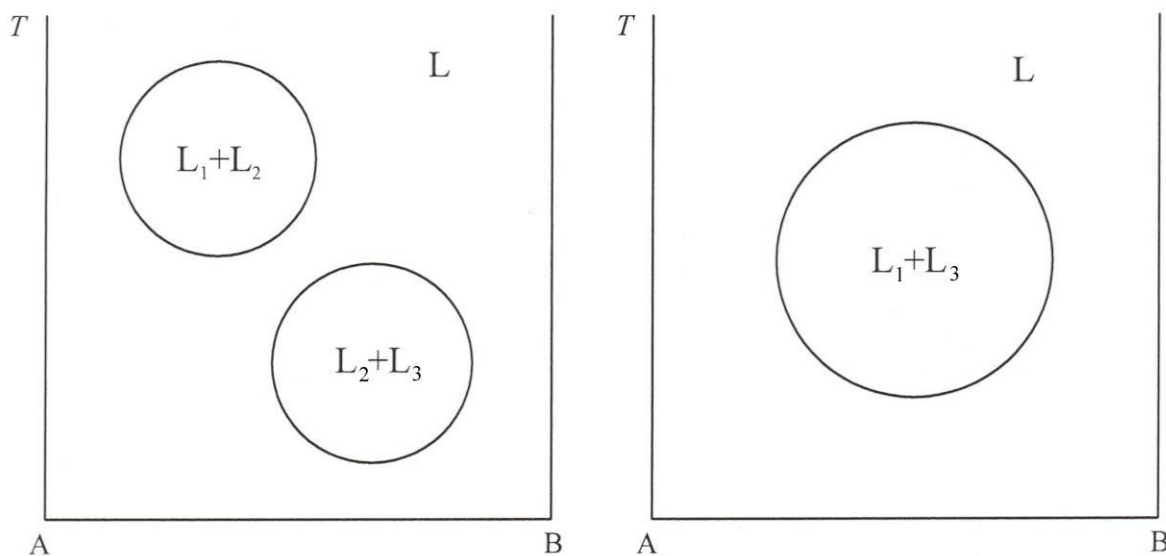


Рис. 25а,б. Вопрос 20.

Построение двухкомпонентной фазовой диаграммы по термодинамическим данным

В принципе, каждую фазовую диаграмму можно построить, зная функциональные зависимости $G(T, P, x)$ - энергия Гиббса в зависимости температуры, давления и состава для всех фаз, теоретически возможных в данной компонентной системе.

Также задачу построения фазовых диаграмм можно решать графически. Если мы зафиксируем давление, то функция $\Delta_f G^\circ(T, x)$ представляет собой поверхность, напоминающую часть поверхности цилиндра, ось которого параллельна оси T , а вогнутость смотрит вниз. Пусть в данной системе могут существовать только две фазы: жидкость и твердый раствор. Рассмотрим несколько изотермических сечений для функций $G(T, x)$ для этих двух фаз (Рис 26). Условию термодинамического равновесия отвечает условие

$$0 = \frac{dG_1(T, x)}{dx_1} + \frac{dG_2(T, x)}{dx_2};$$

то есть равенство производных $G(T, x)$ для обеих фаз. Следовательно, проведя линию, которая является касательной одновременно к двум уравнениям, получим составы фаз, находящихся в равновесии. Если касательную провести невозможно, то стабильна нижняя фаза. Фазы, составы которых не лежат на одной касательной, не могут

находиться в равновесии, так как при одновременном изменении состава на Δx получается выигрыш в энергии. Отложив в координатах x и T несколько пар равновесных составов L и S , можно построить фазовую диаграмму.

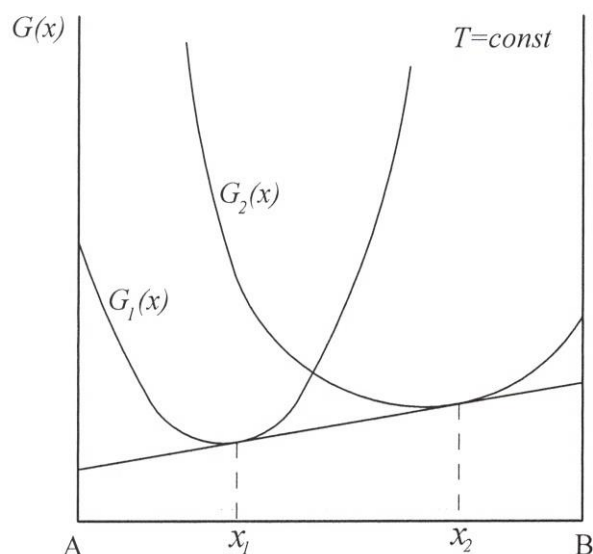


Рис. 26. T - x диаграмма и изотермические сечения $G(T, x)$ для всех возможных фаз.

Диаграммы с участием химического потенциала

Понятие химического потенциала

Как уже было сказано, термодинамическое равновесие подразумевает равенство температуры, давления и химических потенциалов всех компонентов в любой точке системы. Что же представляет собой *химический потенциал*?

Химический потенциал i -того компонента (μ_i) - термодинамическая функция, применяемая при описании состояния систем с переменным числом частиц. В случае системы, состоящей из n компонентов, химический потенциал определяется как приращение внутренней энергии U системы при добавлении к системе бесконечно малого количества молей i -того компонента, отнесённое к этому количеству вещества, при постоянных объёме V , энтропии S и количествах молей каждого из остальных компонентов n_j ($j \neq i$). В общем случае химический потенциал может быть определён как приращение любого из термодинамических потенциалов (U , G , H , F) при определенных постоянных термодинамических параметрах:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{P, S, n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{V, T, n_{j \neq i}}$$

При анализе данного уравнения можно написать альтернативное определение: *Химический потенциал i -того компонента* это энергия добавления одной частицы i -того компонента в систему без совершения внешней работы. Другими словами химический потенциал i -того компонента равен доле внутренней энергии системы, которая приходится на единицу массы i -того компонента.

Химический потенциал компонента в фазе характеризует способность рассматриваемого компонента к выходу из данной фазы (путём испарения, растворения, кристаллизации, химического взаимодействия и т.д.). В многофазных (гетерогенных) системах переход компонента i может происходить самопроизвольно только из фазы, в которой μ_i больше, в фазу, в которой μ_i меньше. Именно отсутствие равенства химических потенциалов во взаимодействующих фазах или внутри одной фазы является той силой, которая приводит к химическим реакциям и диффузионным процессам. Результатом этого становится постепенное выравнивание химических потенциалов всех компонентов.

Рассмотрим подробно изотермо-изобарический потенциал (свободную энергию Гиббса) n -компонентной системы. В интегральном выражении она равна:

$$G = U - TS + pV = TS - pV + \sum_{i=1}^n \mu_i m_i - TS + pV = \sum_{i=1}^n \mu_i m_i$$

или для **мольной** свободной энергии Гиббса:

$$G = \sum_{i=1}^n \mu_i x_i \quad \text{где } x_i - \text{мольная доля } i\text{-го компонента}$$

Из данных выражений понятно, что химический потенциал i -го компонента может считаться парциальной энергией Гиббса i -го компонента. Данное свойство распространяется только для изотермо-изобарического потенциала.

Уравнение Гиббса – Дюгема

Фундаментальное уравнение Гиббса – Дюгема:

$$-SdT + Vdp - \sum_{i=1}^n x_i d\mu_i = 0$$

показывает, как изменяются одни интенсивные параметры равновесной термодинамической системы при изменении других интенсивных параметров. Из уравнения видно, что невозможно изменить только один интенсивный параметр, не изменив другие интенсивные параметры, и при этом оставив систему равновесной.

Действительно, немного изменив температуру в равновесной системе, обязательно изменится давление данной системы и/или химические потенциалы компонентов.

При постоянной температуре и давлении для двухкомпонентной системы уравнение Гиббса – Дюгема имеет вид:

$$x_A d\mu_A + (1 - x_A) d\mu_B = 0 \quad \text{или} \quad x_A \left(\frac{\partial \mu_A}{\partial x_A} \right) + (1 - x_A) \left(\frac{\partial \mu_B}{\partial x_A} \right) = 0$$

Видно, что частные производные могут одновременно иметь разный знак, или одновременно быть равными нулю. Следовательно, при увеличении содержания компонента A химические потенциалы должны или изменяться в противоположные стороны (μ_A при увеличении x_A увеличиваться, а μ_B уменьшаться), или одновременно оставаться постоянными. В равновесных условиях μ_A увеличивается при увеличении x_A .

Химический потенциал зависит как от концентрации данного компонента, так и от вида и концентрации других компонентов системы (фазы). Только в простейшем случае — смеси идеальных газов — μ_i однозначно зависит лишь от парциального давления рассматриваемого компонента и от температуры:

$$\mu_i = \mu_i^o + RT \ln p_i$$

А для смеси неидеальных газов:

$$\mu_i = \mu_i^o + RT \ln f_i$$

где p_i (f_i) — парциальное давление (фугитивность) i -го компонента в газовой смеси, R — газовая постоянная, μ_i^o — значение μ_i при $p_i = 1$ атм. (или при других условиях, которые выбраны в качестве стандартных).

Двухкомпонентные диаграммы «состав – температура – химический потенциал»

Посмотрим, как будут вести себя химические потенциалы компонентов A и B в двухкомпонентной системе в зависимости от фазовых отношений в системе. Для примера возьмем систему с простой эвтектикой. На основе данной фазовой диаграммы (Рис. 27а) построим несколько изотерм химического потенциала (Рис. 27б). Видно, что химические потенциалы компонентов A и B не изменяются в области устойчивости двухфазных и трехфазных ассоциаций, а в области устойчивости однофазных ассоциаций убывают по мере уменьшения содержания соответствующего компонента.

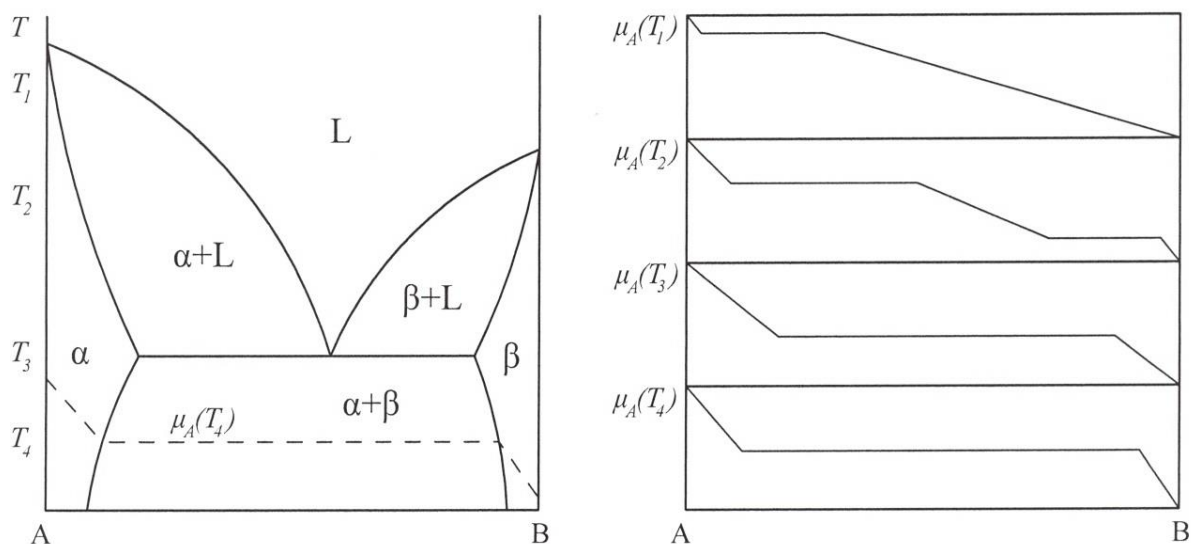


Рис. 27. Изотермы химического потенциала компонента A в системе с простой эвтектикой

Зачастую, зависимости химических потенциалов от состава при фиксированной температуре строятся прямо на фазовой диаграмме. Для примера, μ_A в зависимости от x_B при температуре T_4 изображена на Рис. 27а курсивом.

Кроме того, можно построить трехмерную диаграмму «состав – температура – химический потенциал одного из компонентов»: (Рис. 28). Проекция T - x является фазовой диаграммой (Рис. 27а), проекция μ_A - x (Рис. 29а) топологически не отличается от проекции T - x , и из трех проекций является наименее информативной.

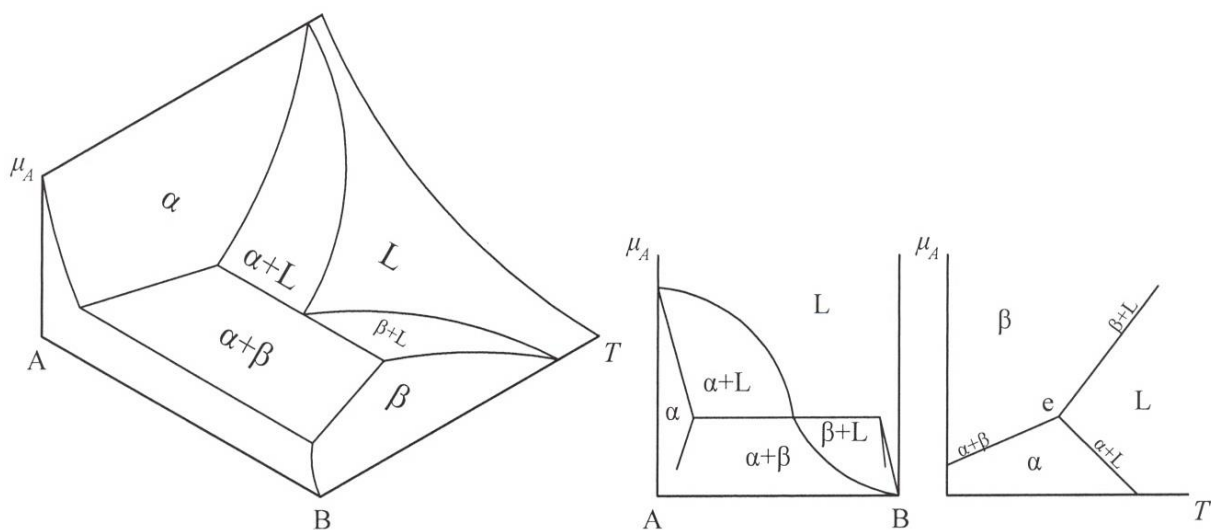


Рис. 28. μ_A - T - x диаграмма для системы с простой эвтектикой

Рис. 29а,б. μ_A - x и μ_A - T сечения μ_A - T - x диаграммы с простой эвтектикой

Рассмотрим проекцию $\mu_A - T$ (Рис. 29б.). Области стабильности однофазных ассоциаций представляют собой двумерные области. Напротив, двухфазные ассоциации изображаются линиями. Трехфазная ассоциация или точка эвтектики является точкой пересечения трех линий двухфазных равновесий. Таким образом, изотерма трехфазного равновесия в проекции $\mu_A - T$ изображается точкой.

Синтектическое равновесие, которое относится к равновесиям перитектического типа, в координатах $\mu_A - x - T$ и $\mu_A - T$ показано на Рис. 30а и Рис. 30б. Различие между равновесиями эвтектического и перитектического типа очевидно. Аналогично критической точке CO_2 на однокомпонентной $T - p$ фазовой диаграмме, критическая точка бинодали изображена, как выколота точка.

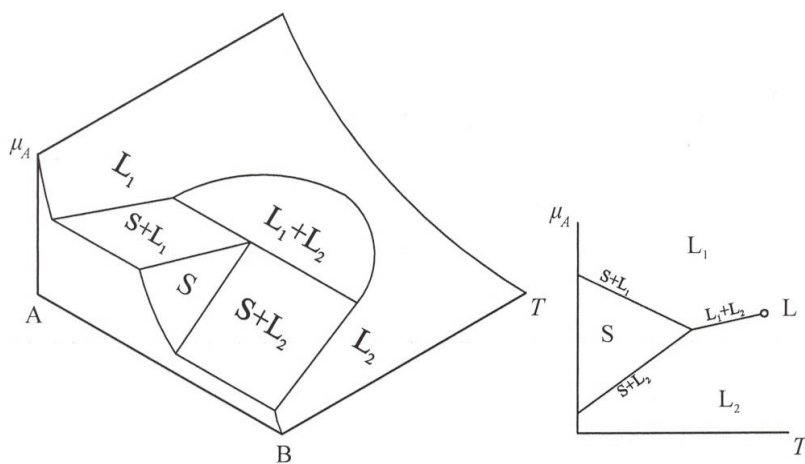


Рис. 30а, б.

Синтектическое равновесие

Вопрос 21: изобразите примерную $\mu_A - T$ диаграмму для $T - x$ диаграммы с Рис. 4.

Диаграммы «логарифм фугитивности летучего компонента – обратная температура» $\lg f_x - 1/T$

Как уже было сказано, в простейшем случае, в случае смеси идеальных газов, химический потенциал i -того однозначно зависит лишь от парциального давления рассматриваемого компонента и от температуры:

$$\mu_i = \mu_i^o + RT \ln p_i$$

В изобарно-изотермических условиях μ_i^o совпадает мольной энергией Гиббса образования идеального газа $\Delta_f G_i^o$ с давлением 1 атм. – табличной величиной. Следовательно, возможен однозначный пересчет химического потенциала в фугитивность идеального газа. Вид зависимости $\ln p_i \left(\frac{1}{T} \right)$ топологически не отличается

от вида зависимости $\mu_i(T)$, в частности прямые линии на диаграмме $\mu_i(T)$ переходят в прямые линии на диаграмме $\lg p_i(1/T)$.

Диаграммы $\lg p_X(1/T)$ позволяют наносить зависимости давления паров идеального газа компонента X над двухфазными ассоциациями в двухкомпонентных системах. Если на линии моновариантного равновесия газ не является идеальным, то все равно возможен пересчет на давление, которое было бы над равновесием, если бы газ был идеальным. Кроме того, всегда можно пересчитать давление, создаваемое идеальным одноатомным газом, на давление, создаваемое идеальным m -атомным газом. Для этого нужно только знать энергию Гиббса реакции $mX = X_m$.

Например, газообразная сера состоит из восьми различных молекул: $S, S_2 \dots S_8$. Чем ниже температура и чем выше общее давление газообразной серы, тем больше в газе многоатомных молекул. При высоких температурах и низких давлениях газ состоит только из двухатомных молекул S_2 . При низких температурах и высоких давлениях суммарное давление выше парциального давления S_2 на порядок.

Очевидно, что молекулярный состав газовой фазы зависит только от температуры и суммарного давления всех молекулярных форм и не зависит от химического состава сосуществующих твердых фаз. Но, несмотря на сложность состава газовой фазы, ее химическую активность можно легко характеризовать с помощью парциального давления одноатомной серы, или двухатомной серы. Общее давление системы, если в его знании есть необходимость, считается как сумма парциальных давлений всех молекулярных форм.

Фазовые диаграммы « $\lg p_X$ - обратная температура» строятся редко, так как многие элементы присутствуют в газе в основном в форме димеров. Поэтому, для систем металл (Me) – галоген, халькоген или кислород (X) обычно строятся диаграммы « $\lg p_{X_2}$ - обратная температура».

В термодинамическом смысле совершенно неважно, строить данные диаграммы для летучего компонента или для металла. Диаграммы для наиболее летучего компонента используются, т.к. во-первых, давление паров металла над моновариантной ассоциацией является чисто умозрительной величиной, которую практически невозможно измерить. Во-вторых, количество металлов в природе заметно превышает количество летучих элементов, поэтому диаграммы фугитивности летучего компонента более универсальны.

Рассмотрим диаграмму $\lg p_{S_2} - 1/T$ (Рис. 31) для системы Ni-S и сравним ее с $T - x$ диаграммой (Рис. 32). Как уже было сказано, двухфазные (в общем случае моновариантные) ассоциации на диаграммах $\lg p_x - 1/T$ изображаются линиями. Изотермы трехфазных равновесий на диаграммах $\lg p_x - 1/T$ изображаются точкой. Каждое неинвариантное равновесие обозначается строчной латинской буквой. Все области стабильности однофазных ассоциаций на Рис. 31 представляют собой двумерные области вне зависимости от ширины области гомогенности.

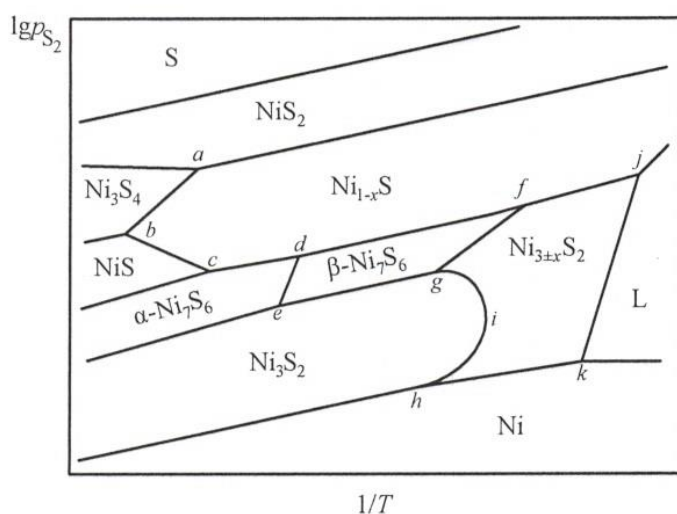


Рис. 31. $\lg p_{S_2} - 1/T$ диаграмма системы Ni – S.

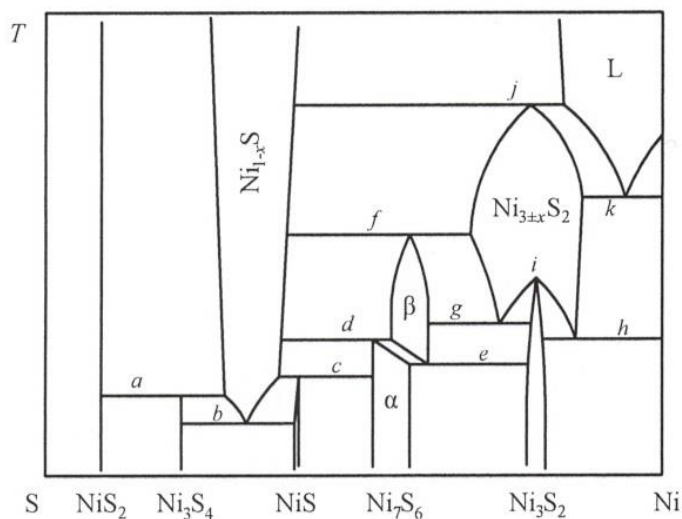


Рис. 32. $T - x$ диаграмма системы Ni – S.

Проанализируем элементы фазовой диаграммы (Рис. 31). Положение каждой моновариантной линии данной диаграммы говорит одновременно о том, какое давление паров серы будет над данным двухфазным равновесием, или какое давление паров серы нужно задать над никелем, чтобы образовалась данная двухфазная ассоциация. Видно,

что при низких температурах, при определенных давлениях паров серы стабильны фазы $S_n(L)$ – жидкая сера, NiS_2 , Ni_3S_4 , NiS , $\alpha-Ni_7S_6$, Ni_3S_2 , а так же металлический никель.

На Рис. 31 и Рис 32 видны трехфазные реакции эвтектического (b, e, g, h, k) и перитектического типа (a, c, d, f, j). Как уже было сказано в предыдущей главе, фазовый переход первого рода в фазе Ni_7S_6 из α -формы в β -форму представляется как комбинация эвтектического (e) и перитектического (d) равновесий. Конгруэнтный распад (азеотропид) фазы Ni_3S_2 в координатах $\lg p_{S_2} - 1/T$ изображается как дуга gih , где i – точка конгруэнтного распада, а ветви gi и ih показывают обе области двухфазного равновесия $Ni_3S_2 + Ni_{3\pm\delta}S_2$.

Аналогичными дугами изображаются конгруэнтное плавление, конгруэнтная сублимация и азеотропы.

Вопрос 22: изобразите в координатах $\lg p_A - 1/T$ фазовые диаграммы с Рис. 4, Рис 7, Рис. 10б, Рис. 21а,б,в,г,д.

Правило фаз в диаграммах $\mu - T$ и $\lg p_x - 1/T$

Необходимым условием термодинамического равновесия является равенство температуры, давления и химических потенциалов всех компонентов в любой точке системы. В состоянии равновесия всегда выполняется правило фаз Гиббса: $N+V=n+\kappa$. Количество степеней свободы определяется количеством термодинамических параметров, которым можно придавать произвольные (в некотором интервале) значения так, чтобы не появлялись новые и не исчезали старые фазы. В двухкомпонентной системе при фиксированном давлении таковыми термодинамическими параметрами являются только температура и химический потенциал одного из компонентов. Химический потенциал другого компонента является зависимым от химического потенциала первого компонента по уравнению Гиббса – Дюгема.

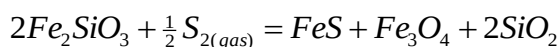
Таким образом, вариантность элементов фазовой диаграммы совпадает с размерностью элементов данной фазовой диаграммы, если в качестве координат выступают все и только независимые *интенсивные* параметры. Подобным свойством обладают однокомпонентные p - T фазовые диаграммы и двухкомпонентные $\mu - T$ и $\lg p_x - 1/T$.

Напротив, двухкомпонентные T -х фазовые диаграммы не обладают таким свойством, так как состав x не является *интенсивным* параметром. Например, и однофазные и двухфазные области имеют двухмерную размерность, и вариантность

равную соответственно двум и одному. Линии (одномерные объекты) на фазовой диаграмме могут характеризовать двухфазные и трехфазные равновесия и иметь вариантность соответственно один и ноль.

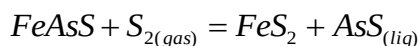
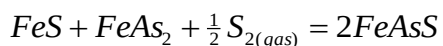
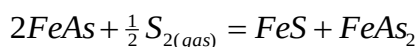
Диаграммы $\lg p_x - 1/T$ для многокомпонентных систем

Линии на $\lg p_x - 1/T$ фазовой диаграмме являются моновариантными. Следовательно, на подобных диаграммах возможно изображение моновариантных равновесий не только в двухкомпонентных, но и в многокомпонентных системах. Примером моновариантного равновесия в четырехкомпонентной системе служит равновесие фаялит – пирротин – магнетит – кварц:



Положение линии данного равновесия говорит одновременно о том, какое давление паров серы будет над данным четырехфазным равновесием, или какое давление паров серы нужно задать, чтобы образовалась данная четырехфазная ассоциация.

В качестве примеров трехкомпонентных моновариантных равновесий можно привести ассоциации



Видно, что в каждой из трех реакций отношение концентраций железа и мышьяка одинаково, и, постепенно увеличивая давление паров серы можно превратить $FeAs$ в ассоциацию $FeS_2 +$ жидкость состава AsS . То есть, концентрации железа и мышьяка связаны уравнением, и можно считать данную систему двухкомпонентной.

Иногда на $\lg p_x - 1/T$ диаграммах для многокомпонентных систем могут быть изображены несколько моновариантных равновесий, в которых не выполняется условие постоянства концентраций нелетучих компонентов. В таком случае можно принять, что данная фазовая диаграмма является набором нескольких изоконцентрационных сечений.

Спинодальный распад твердого раствора

Вернемся к химическому потенциалу одного из компонентов. Построим изотермы химического потенциала компонента A на фазовой диаграмме с бинодальным распадом твердого раствора (Рис. 33а). Очевидно, что изотермы μ_A при температурах

T_4 и T_3 имеют плато, в том промежутке, где устойчива двухфазная ассоциация, а изотерма T_2 имеет нулевую производную в критической точке бинадали.

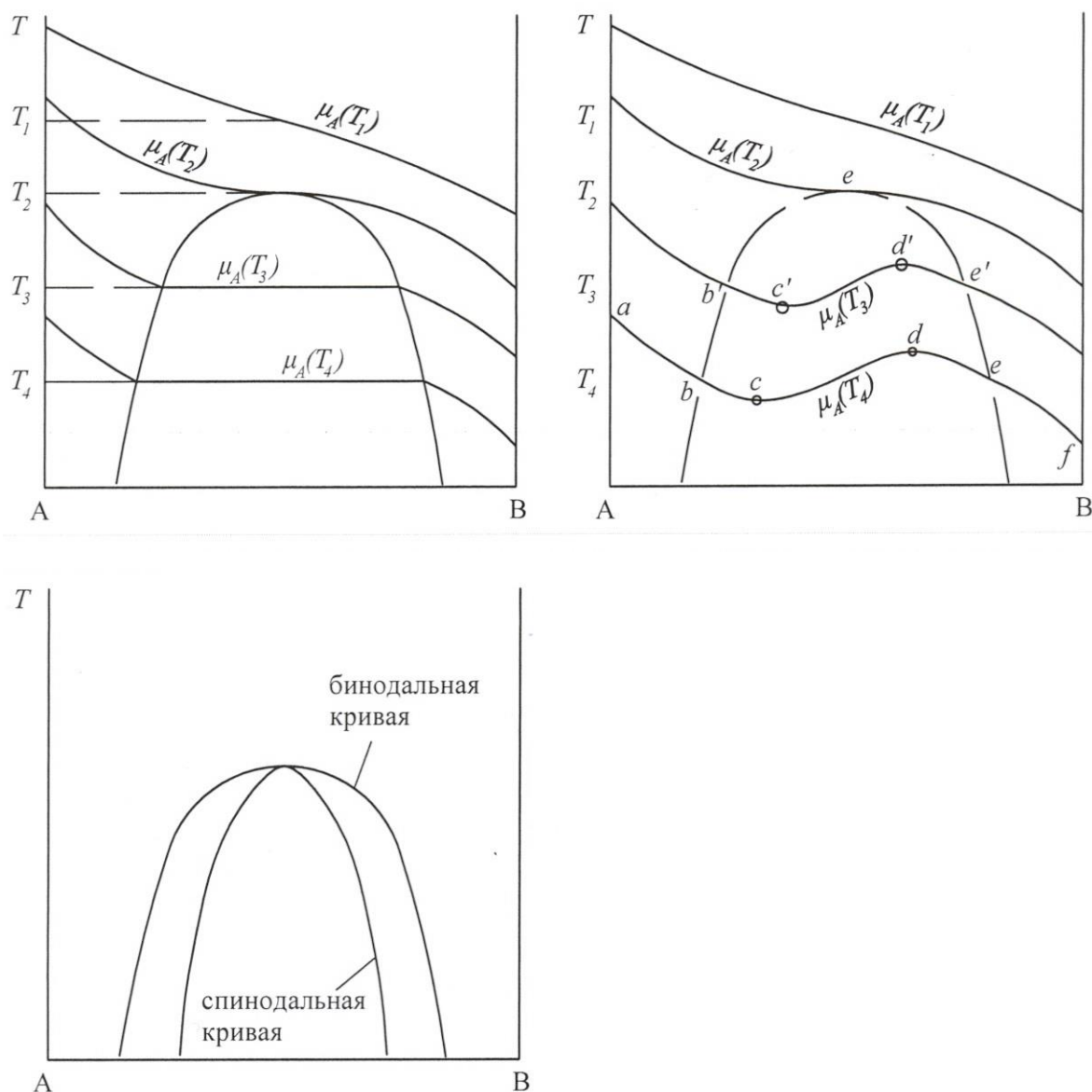


Рис. 33. Схема спинодального распада твердого раствора

Что же будет происходить в реальных системах? В твердых телах возможны кинетические затруднения, при которых не будет равновесного распада твердого раствора. Представим, что из-за кинетических затруднений распада твердого раствора не произошло. Изобразим изотермы химического потенциала μ_A в той области, где должна быть двухфазная ассоциация в равновесных условиях (Рис. 33б). Изотермы μ_A **над** бинодальной кривой не отличаются от изотерм на Рис. 33а. **Под** бинодальной кривой изотермы $\mu_A(T_3)$ и $\mu_A(T_4)$ должны быть непрерывным и гладким

продолжением изотерм, проходящих **над** бинодальной кривой. Поэтому они имеют S-образную форму.

Проанализируем изотерму химического потенциала при температуре T_4 . В интервалах bc и de химический потенциал μ_A уменьшается с уменьшением содержания компонента A . Следовательно, поведение химического потенциала в интервалах bc и de мало отличается от поведения химического потенциала в интервалах ab и ef . Твердый раствор, область существования которого ограничена сверху бинодальной кривой, а снизу кривой $bb'kd'd$ называется метастабильным. Несмотря на то, что термодинамически данный однофазный твердый раствор не является стабильным, при правильной закалке он может существовать неограниченное время.

Химический потенциал компонента A в интервале cd увеличивается по мере уменьшения содержания A . Получается, что твердому раствору выгодно избавляться от компонента A , и, поэтому, под кривой $bb'kd'd$ твердый раствор является неустойчивым или лабильным (от лат. *labilis* — *скользящий, неустойчивый*). Кривая, ограничивающая метастабильный твердый раствор от лабильного называется спинодальной кривой (Рис. 33в). В результате спинодального распада при температуре T_4 образуются два твердых раствора различного состава.

Главной особенностью спинодального распада является равномерная периодичность расположения обеих фаз. Это приводит к тому, что каждая фаза имеет разветвленное трехмерное строение, и отсутствуют изолированные включения. Для спинодального распада нет необходимости в возникновении четкой границы раздела фаз, так как система представляет собой вещество с флуктуациями состава.

Дополнительные вопросы

Вопрос 23: Какова размерность четырехкомпонентной p - T фазовой диаграммы?

Вопрос 24: Чему равно отношение количества вещества фазы L к общему количеству вещества системы в точке (x_1, T_1) на Рис. 6?

Вопрос 25: Сколько фаз сосуществует в критической точке бинодали в двухкомпонентной T - x системе?

Вопрос 26: Перерисуйте фазовую диаграмму с Рис. 4, приняв, что все твердые фазы являются фазами постоянного состава (однофазные поля вырождаются в линии).

Вопрос 27: Показать графически, что невозможно химическое соединение, плавящееся конгруэнтно, которое диссоциировано в твердом состоянии и недиссоциировано в жидком.

Вопрос 28: Что общего у азеотропа и точки конгруэнтного плавления?

Вопрос 29: Построить двухкомпонентную фазовую диаграмму, в которой компоненты не образуют ни жидких, ни твердых растворов. Реальный пример: система Al – Na.

Вопрос 30: Постройте фазовую диаграмму системы Fe-As, пользуясь ее аналитическим описанием. Каждая фазовая реакция характеризуется температурой, составом участвующих фаз (координатами на фазовой диаграмме) и типом реакции:

Реакция	состав фаз %Fe				T, °C	тип реакции
$L = \alpha_{\text{As}}$	0				817	плавление компонента
$L = \alpha_{\text{As}} + \text{As}_2\text{Fe}$	6.5	0.07	33.3		800	эвтектика
$L = \text{As}_2\text{Fe}$	33.3				1020	конгруэнтное плавление
$L = \text{As}_2\text{Fe} + \text{AsFe}$	42	33.3	50		1008	эвтектика
$L = \text{AsFe}$	50				1030	конгруэнтное плавление
$L = \text{AsFe} + \text{AsFe}_2$	60	50	66.7		825	эвтектика
$L = \text{AsFe}_2$	66.7				930	конгруэнтное плавление
$L = \text{AsFe}_2 + (\alpha\text{Fe})$	76	66.7	91		840	эвтектика
$L = (\alpha\text{Fe})$	100				1538	плавление компонента

Вопрос 31: Укажите все элементы фазовой диаграммы (Рис. 34). Изобразите μ_A -T проекцию диаграммы.

Вопрос 32: На фазовой диаграмме (Рис. 35) изображена переходная точка – вырожденное трехфазное равновесие. Трансформируйте его в перитектическое равновесие и в равновесие с конгруэнтно плавящимся соединением α .

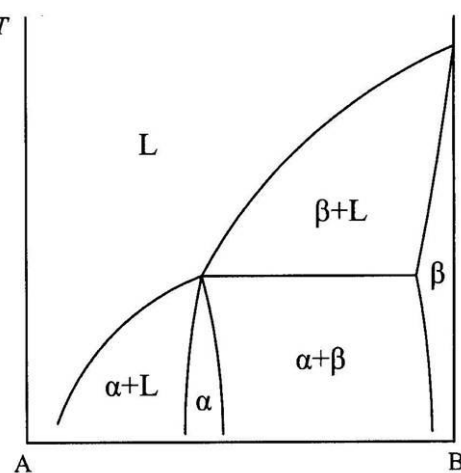
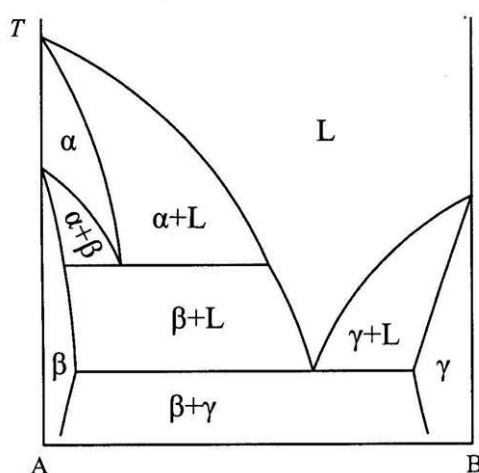


Рис. 34

Рис. 35

Дополнительная литература

- Жариков В.А. Основы физико-химической петрологии. М., МГУ, 1976.
- Жариков В.А. Основы физической геохимии. М., МГУ, 2005.
- Дрейвинг В.П., Калашников Я.А. Правило фаз. М., МГУ, 1964.
- Петров Д.А. Двойные и тройные системы. М, «Металлургия», 1986.
- Новоселова А.В. Фазовые диаграммы, их построение и методы исследования. М., МГУ, 1987.

Оглавление

Необходимые термины.....	2
Однокомпонентные фазовые диаграммы	7
Двухкомпонентные фазовые диаграммы	11
Изотерма трехфазного равновесия	13
Элементы двухкомпонентных фазовых диаграмм	14
Компоненты неограниченно растворимы между собой как в жидком, так и в твердом состоянии и не образуют между собой химических соединений, правило рычага	16
Системы с простой эвтектикой.....	19
Системы с простой перитектикой (системы с инконгруэнтным плавлением).....	20
Эвтектоид и перитектоид	21
Монотектическое, синтектическое и метатектическое равновесие	22
Конгруэнтное плавление	24
Равновесие жидкость – газ, азеотропы, законы Коновалова, трехфазные равновесия с участием газа	26
Принципы построения двухкомпонентных Т-х фазовых диаграмм	29
Изображение на фазовой диаграмме фазового перехода	31
Уравнение Шредера.....	33
Трансформация двухкомпонентных Т-х фазовых диаграмм.....	33
Построение двухкомпонентной фазовой диаграммы по термодинамическим данным.....	37
Диаграммы с участием химического потенциала	38
Понятие химического потенциала	38
Уравнение Гиббса – Дюгема.....	39
Двухкомпонентные диаграммы «состав – температура – химический потенциал»	40
Диаграммы «логарифм фугитивности летучего компонента – обратная температура» $\lg f_X - 1/T$	42
Правило фаз в диаграммах $\mu - T$ и $\lg p_X - 1/T$	45
Диаграммы $\lg f_X - 1/T$ для многокомпонентных систем	46
Спинодальный распад твердого раствора	46
Дополнительные вопросы	48
Дополнительная литература	50
Оглавление	50