

**МИНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ**  
**НАЦІОНАЛЬНА МЕТАЛУРГІЙНА АКАДЕМІЯ УКРАЇНИ**

**І.С.Щеглова, С.М.Масленко**

**РОЗЧИНИ ТА ФАЗОВІ РІВНОВАГИ**

Затверджено Вченою радою академії  
як навчальний посібник

**ДНІПРОПЕТРОВСЬК НМЕТАУ 2006**

УДК 541.1-145( 07)

Щеглова І.С., Масленко С.М. Розчини та фазові рівноваги:  
Навч. посібник. -Дніпропетровськ: НМетАУ, 2006. - 68с.

Викладені термодинамічні умови утворення розчинів, способи вираження їхнього складу, закони ідеальних розчинів, застосування їх до реальних розчинів.

Розглянуті фазові рівноваги і шляхи кристалізації для основних типів одно-, дво- і три-компонентних систем.

Призначений для студентів, які навчаються за напрямом 0905 – металургія.

Іл. 31. Бібліогр.: 5 найм.

Друкується за авторською редакцією.

Рецензенти : Л.В.Захарова, канд. техн. наук, доц. ( УГХТУ )  
А.М.Грещик, канд. хім. наук, доц. ( НМетАУ )

© Національна металургійна академія України, 2006

## ПЕРЕДМОВА

Навчальний посібник містить 2 розділи: “Розчини” та “Фазові рівноваги”, вивчення яких має важливе значення для теорії і практики металургійного виробництва.

Процеси плавлення металургійної шихти у печах, відновлення її компонентів, розчинення різних додатків, газів, взаємодія металевих розплавів з вогнетривами, шлаками відбуваються у високотемпературних розчинах. Тому вивчення основних законів, які дозволяють розрахувати властивості металевих і неметалевих високотемпературних розчинів залежно від їхнього складу, є дуже важливим для інженерів-металургів.

У посібнику наведені основні закони ідеальних розчинів, розглянуті причини відхилення властивостей реальних розчинів від ідеальних, подані характеристики, які дозволяють застосувати закони ідеальних розчинів до реальних, а також приклади використання певних законів для окремих операцій металургійного виробництва.

Більшість металевих сплавів, шлаків, вогнетривів являють собою багатокомпонентні системи, але з певними допущеннями їх можна розглядати як дво- або трикомпонентні системи і використовувати відомі для них закономірності для реальних систем і технологічних процесів. Розділ “Фазові рівноваги” містить відомості про загальні закономірності щодо фазових рівноваг у основних типах одно-, дво- і трикомпонентних системах. Вивчення цього матеріалу необхідно для розуміння процесів, які відбуваються в металевих та неметалевих розплавах при їхньому охолодженні та нагріванні, а також для визначення температур фазових перетворень сплавів, кількості фаз і ступенів вільності, хімічного складу фаз і масового вмісту в них компонентів за певних умов у сплавах різного складу та відомої загальної маси.

Необхідність видання такого посібника обумовлена браком підручників з фізичної хімії, більшість з яких була видана 15-20 років тому. До того ж практично відсутні підручники, видані українською мовою. При складанні посібника були використані матеріали з найпоширеніших підручників, монографій, довідників.

Матеріал викладений у доступній формі, деякі теоретичні положення проілюстровані прикладами розрахунків і практичного застосування у металургійному виробництві.

# 1. РОЗЧИНИ

## 1.1. Загальна характеристика розчинів

Питання теорії розчинів займають важливе місце у металургії. Утворення розчинів може суттєво впливати на напрямки та умови проходження реакцій.

Фізико-хімічні та хімічні процеси, що відбуваються у процесі виробництва чавуну, сталі, кольорових металів та сплавів – це реакції у високотемпературних розчинах. Розплавлені чавун, сталь є рідкими розчинами різних елементів у залізі. Розплавлені шлаки доменних, сталеплавильних печей являються розчинами оксидів.

**Розчин** – це фізично однорідна система, що складається з двох або більшої кількості компонентів, вміст яких може змінюватися у широких межах.

Розчин складається з розчинника та розчинених речовин. **Розчинником** вважають той компонент, що міститься у надлишку або зберігає свій агрегатний стан після утворення розчину.

Розчини займають проміжне положення між хімічними сполуками та механічними сумішами. Від механічних сумішей вони відрізняються більшою однорідністю та існуванням сил хімічної взаємодії між частками компонентів розчину. Наявність такої взаємодії підтверджується виділенням або поглинанням тепла при утворенні розчинів, а також зміною об'єму розчину порівняно до суми об'ємів вихідних компонентів. На відміну від справжніх хімічних сполук сили взаємодії між молекулами та іонами у розчинах слабкіші, а сполуки, що існують у розчинах, не мають постійного складу.

При розчиненні речовини одночасно відбуваються два процеси:

1. Подрібнення речовини до молекул або іонів. Цей процес супроводжується поглинанням тепла, яке витрачається на руйнування кристалів або дисоціацію молекул на іони.  $\Delta H_{\text{подр.}} > 0$ .

2. Взаємодія розчинених часток з молекулами розчинника – **сольватація**. Цей процес самовільний, супроводжується виділенням тепла.  $\Delta H_{\text{вз.}} < 0$ .

У цілому теплота розчинення  $\Delta H_{\text{розч.}}$  дорівнює :

$$\Delta H_{\text{розч.}} = \Delta H_{\text{подр.}} + \Delta H_{\text{вз.}}$$

і може бути як негативною, так і позитивною, залежно від того, яка зі складових переважає.

Розчинність речовин з утворенням істинних розчинів у більшості випадків є обмеженою. У певній кількості розчинника за певної температури розчиняється точно визначена кількість речовини.

**Розчинність ( L )** визначається як концентрація насиченого розчину ( $C_{н.р.}$ ) і дорівнює константі рівноваги процесу утворення насиченого розчину при даній температурі.

$$L = C_{н.р.} = K_{рівн.}$$

**Насиченим** є розчин, який знаходиться у стані рівноваги з кристалами розчиненої речовини або з газом над його розчином.

Оскільки розчинення є рівноважний процес, то залежність розчинності речовини від температури при сталому тиску підкоряється рівнянню ізобари:

$$\frac{d \ln L}{dT} = \frac{\Delta H_{розч.}}{RT^2} . \quad ( 1.1 )$$

Згідно з ним, якщо утворення розчину супроводжується виділенням тепла ( $\Delta H_{розч.} < 0$ ), розчинність речовини зі збільшенням температури буде зменшуватися. Якщо процес розчинення йде з поглинанням тепла, то при збільшенні температури розчинність речовини зростатиме.

## 1.2. Класифікація розчинів

Існує кілька різновидів класифікації розчинів за різними ознаками.

**За агрегатним станом розчинів їх розділяють на :**

- газові;
- рідкі;
- тверді.

**За ступенем дисперсності ( роздрібненості) розчиненої речовини :**

- істинні розчини ( розмір часток у розчині  $1 \div 10 \text{ \AA}$  );
- колоїдні розчини ( розмір часток  $10 \div 1000 \text{ \AA}$  );
- крупнодисперсні суміші ( розмір часток більше  $1000 \text{ \AA}$  ).

**За ступенем насиченості:**

- ненасичені (  $C < C_{нас.}$  );
- насичені (  $C \approx C_{нас.}$  );
- пересичені (  $C > C_{нас.}$  )

**За ступенем розбавлення :**

- розбавлені (  $C \rightarrow 0$  );
- концентровані (  $C \gg 0$  ).

**За агрегатним станом розчинника та розчиненої речовини :**

№ п/п	Агрегатний стан розчиненої речовини	Агрегатний стан розчинника	Позначення розчину	Приклад
1.	газ	газ	г/г	Доменний газ
2.	газ	рідкий	г/р	CO <sub>2</sub> у воді
3.	газ	твердий	г/тв	N <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> у металах
4.	рідкий	газ	р/г	туман
5.	рідкий	рідкий	р/р	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> у воді
6.	рідкий	твердий	р/тв	Hg в Cu
7.	твердий	газ	тв/г	Дим, пил
8.	твердий	рідкий	тв/р	NaCl у воді
9.	твердий	твердий	тв/тв	Сплави металів

**За ступенем взаємодії між частками розчинника та розчиненої речовини у розчині :**

- ідеальні (сили взаємодії між різними молекулами та іонами однакові);
- реальні (сили взаємодії між різними молекулами та іонами неоднакові).

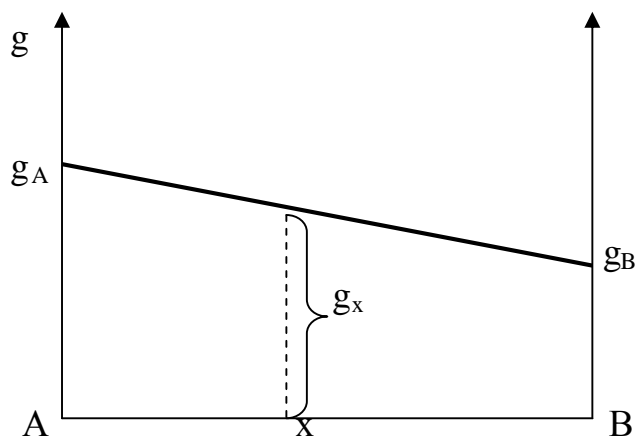
### 1.3. Теорії утворення розчинів

**Фізична теорія** утворення розчинів була висунута наприкінці XIX в. вченими Вант-Гоффом, Арреніусом, Оствальдом.

Згідно з нею, розчини розглядалися як механічні суміші часток розчинника та розчиненої речовини, між якими не існує хімічної взаємодії. Відбувається просто рівномірний розподіл молекул розчиненої речовини у середовищі розчинника.

Залежність властивостей розчину від його складу має лінійний характер ( рис.1.1 ).

Фізична теорія найчастіше підтверджується у системах г/г, рідше – г/р. Для розбавлених розчинів відхилень від фізичної теорії практично не відбувається. При значних концентраціях розчиненої речовини у розчині спостерігаються відхилення від лінійного характеру залежності властивість-склад розчину. При цьому відхилення можуть бути як позитивними ( у більший бік ), так і негативними ( у менший бік ).



Склад розчину, молярна частка

Рис.1.1. Залежність властивостей бінарного розчину від його складу:

- $g$  – екстенсивна властивість розчину  
( маса, об'єм, внутрішня енергія та інші );
- $g_A, g_B$  – значення екстенсивної властивості  
чистих компонентів відповідно А і В;
- $g_x$  – значення екстенсивної властивості розчину  
складу «х»

**Хімічна теорія** була висунута Д.І.Менделєєвим наприкінці XIX ст. як результат багаторічних досліджень водних розчинів неорганічних та органічних речовин. Згідно з хімічною теорією, процес утворення розчинів розглядається як результат хімічної взаємодії молекул розчинника з молекулами або іонами розчиненої речовини. Розчини розглядаються як нестійкі хімічні сполуки змінного складу. Залежність властивостей розчину від його складу не має лінійного характеру. Пізніше деякі з нестійких хімічних сполук були виділені з розчинів у вигляді кристалогідратів ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  та інші).

**Фізико-хімічна теорія** ( кінець XIX - початок XX ст., автори – Д.П.Коновалов, М.С.Курнаков, І.О.Каблуков, М.О.Меншуткін та ін.).

Ця теорія поєднує обидві попередні. Утворення розчинів розглядається як складний фізико-хімічний процес. Між частками у розчинах існують сили взаємодії, що призводять до утворення сполук змінного складу. Однак ці сполуки не являються справжніми хімічними сполуками, тому що не відповідають закону сталості складу.

У своїх граничних випадках фізико-хімічна теорія набуває вигляду:

а) фізичної теорії, якщо сили взаємодії між частками розчинника та розчиненої речовини дуже малі або відсутні ( розбавлені розчини типу г/г, г/р ).

б) хімічної теорії, коли сили взаємодії часток у розчинах значні ( р/р, тв/р ).

#### 1.4. Склад системи. Одиниці концентрації

Властивості систем, а також фазові рівноваги у них визначаються насамперед складом системи і властивостями чистих компонентів – складових системи.

Існують масові та об'ємні одиниці концентрації розчинів.

##### 1.4.1. Масові одиниці концентрації розчинів

Вони показують вміст даного компонента в одиниці маси розчину або розчинника.

**Масовий відсоток (  $\omega$  )** показує, скільки кілограмів даного компонента містяться у 100 кг системи :

$$\omega = \frac{m_i}{\sum m_i} \cdot 100 \quad [ \% ], \quad ( 1.2 )$$

де  $m_i$  – маса і-го компонента у системі, кг;  $\sum m_i$  – загальна маса системи, кг.

**Мольна частка (  $X_i$  )** показує, яку частку від загальної кількості моль усіх компонентів системи становить кількість моль даного компонента

$$X_i = \frac{v_i}{\sum v_i}; \quad X_i = \frac{\frac{m_i}{M_i}}{\sum \frac{m_i}{M_i}}, \quad ( 1.3 )$$

де  $v_i$ - кількість моль даного компоненту у системі;  $\sum v_i$  – загальна кількість моль усіх компонентів системи;  $m_i$  та  $M_i$  – відповідно масовий вміст компонента у кг та молярна маса компонента, кг/моль.

**Молярна концентрація або молярність (  $C_m$  )** показує, скільки моль даного компонента міститься у 1 кг розчинника.

$$C_m = \frac{v_i}{m_{\text{розч.}}} \quad [\text{моль/кг}], \quad ( 1.4 )$$

де  $v_i$ - кількість моль і-го компонента;  $m_{\text{розч.}}$  – маса розчинника, кг.



Наприклад, якщо 100 кг сплаву містять 97 кг Fe та 3 кг C, розчинником вважають залізо. Молярність такого розчину становить

$$C_m = \frac{m_C}{M_C} = \frac{3}{12 \cdot 10^{-3}} = 2,58 \text{ моль/кг}.$$

#### 1.4.2. Об'ємні одиниці концентрації розчинів

Найчастіше ці одиниці концентрації використовують для визначення складу газових сумішей та рідких розчинів.

**Об'ємний відсоток ( %V )** показує, скільки м<sup>3</sup> даного компонента містять 100 м<sup>3</sup> системи.

$$\%V = \frac{V_i}{\sum V_i} \cdot 100 \text{ [%]}, \quad (1.5)$$

де  $V_i$  - об'єм  $i$ -го компонента, м<sup>3</sup>;  $\sum V_i$  - загальний об'єм системи, м<sup>3</sup>.

**Молярна концентрація, або молярність (  $C_m$  )** показує, скільки моль даного компонента містить 1 дм<sup>3</sup> розчину.

$$C_m = \frac{v_i}{\sum V_i} \text{ [моль/дм}^3\text{]}, \quad (1.6)$$

де  $v_i$  - кількість моль  $i$ -го компонента, моль;  $\sum V_i$  - загальний об'єм розчину, дм<sup>3</sup>.

**Молярна концентрація еквівалентів, або нормальність розчину (  $C_N$  )** показує, скільки моль-еквівалентів даного компонента містить 1 дм<sup>3</sup> розчину.

$$C_N = \frac{n_{e,i}}{\sum V_i} \text{ [моль-екв/дм}^3\text{]}, \quad (1.7)$$

де  $n_{e,i}$  - кількість моль-еквівалентів  $i$ -го компонента у розчині;  $\sum V_i$  - загальний об'єм розчину, дм<sup>3</sup>.

Щоб розрахувати кількість моль-еквівалентів даного компонента, треба визначити молярну масу еквівалента даної речовини або сполуки.

$$n_e = \frac{m_i}{M_{e,i}}, \quad M_{e,i} = \frac{M_i}{Z_i}, \quad (1.8)$$

де  $m_i$  - масовий вміст  $i$ -го компонента у розчині, кг;  $M_{e,i}$  - молярна маса еквівалента  $i$ -го компонента, кг/моль-екв;  $M_i$  - молярна маса  $i$ -го компонента, кг/моль;  $Z_i$  - число еквівалентності  $i$ -го компонента.

Для кислоти  $Z$  дорівнює кількості іонів  $H^+$  у її молекулі;

для основи  $Z$  дорівнює кількості груп  $\text{OH}^-$  у молекулі основи; для солі  $Z$  розраховується як добуток кількості іонів металу в молекулі солі на ступінь окислення іонів металу.

Наприклад :  $Z_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 2$  ( 2 іона  $\text{H}^+$  );  $Z_{\text{Fe}(\text{OH})_3} = 3$  (3 іона  $\text{OH}^-$  );  
 $Z_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} = 6$  ( 2 іона  $\text{Al}^{3+}$  ).

### 1.5. Ідеальні розчини. Закон Рауля

Теорія розчинів спрямована на те, щоб пов'язати різні властивості розчинів з їхнім складом і знайти можливості передбачення властивостей розчинів, виходячи з властивостей чистих компонентів. Зважаючи на дуже складний характер взаємодії компонентів у розчинах, рішення цієї задачі у загальному вигляді є практично неможливим. Тому доцільно спочатку розглянути ідеалізовані випадки утворення розчинів, в яких можливо відокремити головні риси явища від другорядних. У теорії розчинів розглядають два основні типи ідеальних розчинів: нескінченно розбавлені та досконалі.

**Ідеальними** вважають розчини, у яких сили взаємодії між різними молекулами однакові. До таких розчинів належать гранично розбавлені і досконалі розчини. **Розбавленими** називають розчини, у яких концентрація розчиненої речовини наближається до нульової. **Досконалими** називають розчини, що утворюються речовинами з дуже близькими фізико-хімічними властивостями. Утворення таких розчинів відбувається без теплового ефекту та зміни об'єму (порівняно до вихідних об'ємів чистих компонентів розчину). Наприклад, досконалі розчини утворюють суміші речовин: бензол-толуол,  $\text{H}_2\text{O}-\text{D}_2\text{O}$ , Ni-Fe, Cu-Fe, Mn-Fe та інші.

Основним законом ідеальних розчинів є **закон Рауля**, який встановлює залежність тиску насиченої пари розчинника над розчином від складу розчину при сталій температурі.

**Насиченою** називається пара, що знаходиться в рівновазі з рідиною або твердим тілом за певної температури. Тиск насиченої пари розчинника над розчином залежить від хімічної природи компонентів розчину, їхньої кількості та температури розчину.

Вивчаючи тиск насиченої пари різних органічних розчинників над розчинами нелетких речовин, Рауль у 1887 році сформулював закон:

«Тиск насиченої пари розчинника над розчином є пропорційним до мольної частки розчинника у розчині при сталій температурі » :

$$P = P_0 X_0, \quad (1.9)$$

де  $X_0$  – мольна частка розчинника у розчині;  $P_0$  – тиск насиченої пари розчинника над чистим розчинником, Па;  $P$  – тиск насиченої пари розчинника над розчином, Па.

Графічно залежність (1.9) являється лінійною (рис.1.2).

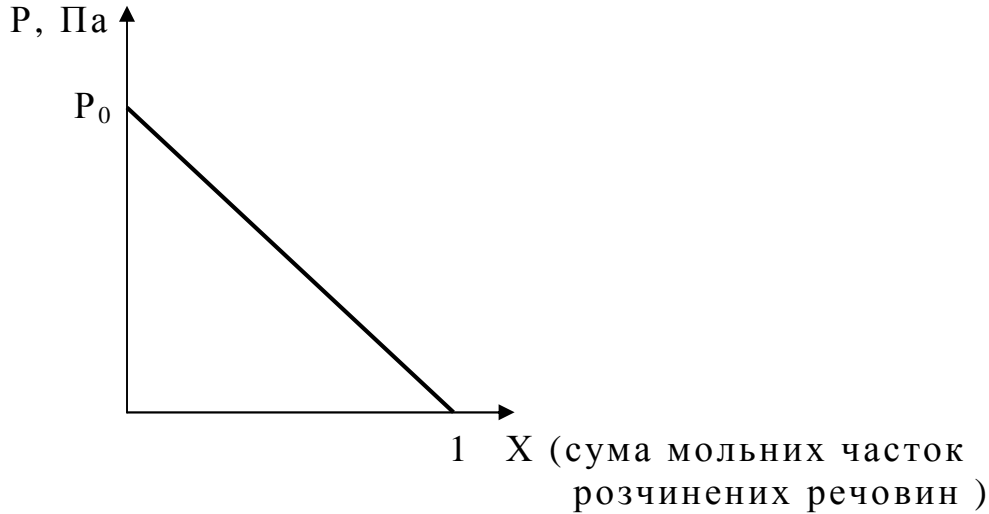


Рис. 1.2. Залежність тиску насиченої пари розчинника над розчином від складу розчину

В окремому випадку для бінарного розчину  $X_0 + X = 1$ ;  $X_0 = 1 - X$ ;  $P = P_0 (1 - X)$ ;  $P = P_0 - P_0 X$ .

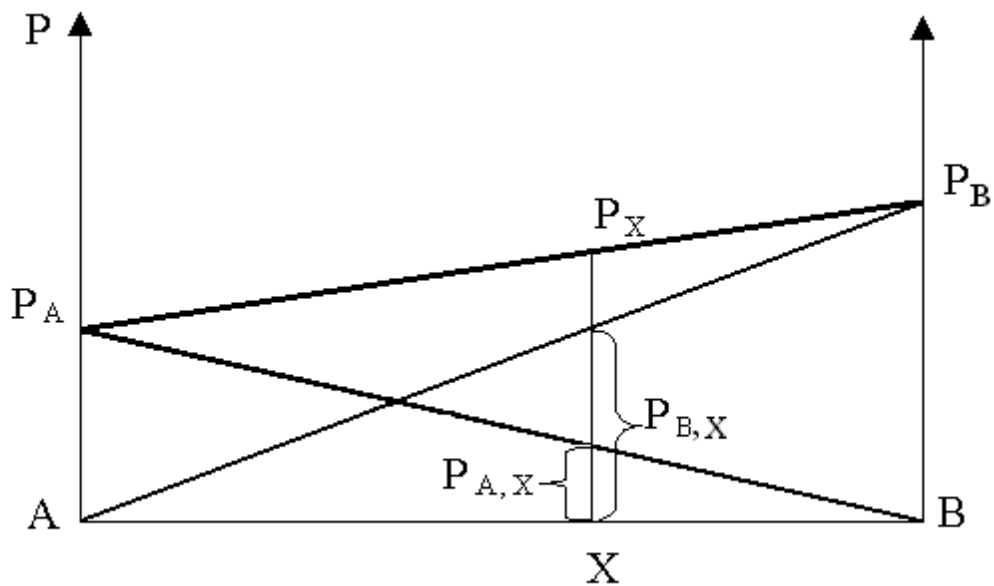
Вигляд закону Рауля для бінарного розчину:

$$\frac{P_0 - P}{P_0} = X, \quad (1.10)$$

де  $X$  – мольна частка розчиненої речовини у розчині.

Отже, для бінарного розчину при сталій температурі відносне зниження тиску насиченої пари розчинника над розчином дорівнює мольній частці розчиненої речовини у розчині.

Якщо розчин складається з двох компонентів (А і В), кожний з яких можна вважати розчинником залежно від його кількості у розчині, закон Рауля можна представити у вигляді діаграми для бінарного розчину (рис.1.3). За допомогою таких діаграм для рідкої системи будь-якого складу  $X$  можна визначити тиск насиченої пари кожного компонента ( $P_{A,X}$  і  $P_{B,X}$ ) та загальний тиск насиченої пари компонентів над розчином ( $P_X$ ).



Склад розчину, мольна частка

Рис.1.3. Залежність тиску насиченої пари компонентів та загального тиску насиченої пари над розчином від складу розчину:

$P_A$  і  $P_B$  – тиск насиченої пари компонентів A і B над чистими компонентами A і B;

$P_{A,B}$  і  $P_{B,A}$  – залежність тиску насиченої пари відповідно компонента A і компонента B над розчином від його складу ;

$P_A P_B$  – залежність загального тиску насиченої пари компонентів над розчином від його складу

У більшості реальних розчинів спостерігаються певною мірою відхилення від закону Рауля, до того ж ці відхилення зростають зі збільшенням концентрації розчинів (рис.1.4). Позитивні відхилення від закону Рауля (у бік більшого тиску) спостерігаються тоді, коли утворення розчину йде з поглинанням тепла та деяким збільшенням об'єму порівняно до об'ємів вихідних компонентів розчину ( $\Delta H_{\text{розч.}} > 0$ ,  $\Delta V_{\text{розч.}} > 0$ ).

Поглинання тепла призводить до зменшення кількості тепла, що необхідне для випаровування компонентів, внаслідок чого процес випаровування полегшується. Тому тиск насиченої пари кожного компонента і загальний тиск насиченої пари компонентів над розчином стає більшим, ніж для ідеального розчину (рис. 1.4,а).

Якщо утворення розчинів супроводжується виділенням тепла та деяким зменшенням об'єму ( $\Delta H_{\text{розч.}} < 0$ ,  $\Delta V_{\text{розч.}} < 0$ ), для них характерні негативні відхилення від закону Рауля

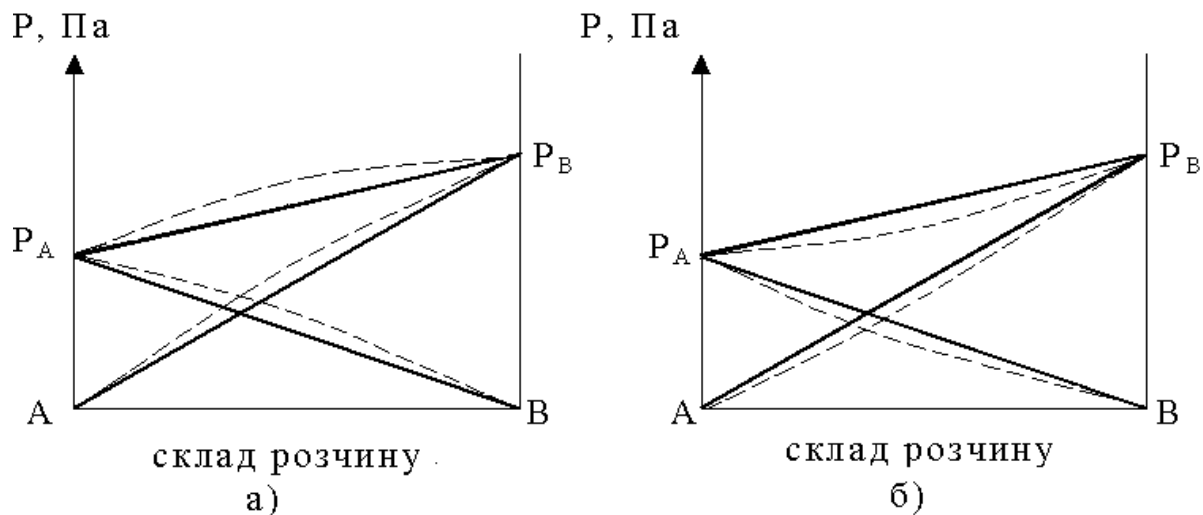


Рис.1.4. Відхилення від закону Рауля:  
а) позитивні; б) негативні

Виділення тепла при утворенні розчинів веде до того, що теплота випаровування компонентів з розчину стає більшою теплоти випаровування чистих компонентів, а тиск насиченої пари над розчином стає меншим, ніж над ідеальним розчином ( рис.1.4,б ).

### 1.6. Наслідки з закону Рауля

Величина тиску насиченої пари розчинника над розчином нелеткої речовини визначає температуру кипіння та замерзання розчину. Будь-яка рідина кипить за тієї температури, при якій тиск насиченої пари розчинника над розчином дорівнює зовнішньому тиску

Тиск насиченої пари розчинника над розчином зменшується зі зростанням концентрації розчиненої речовини. Це призводить до збільшення температури кипіння розчин( рис.1.5).

**Наслідок 1:** Температура кипіння розчину завжди вища за температуру кипіння чистого розчинника при однаковому зовнішньому тиску.

Підвищення температури кипіння ( $\Delta T_{\text{кип.}}$ ) розчину порівняно до чистого розчинника визначається як

$$\Delta T_{\text{кип.}} = T_{\text{кип.}} - T_{\text{кип.0}} , \quad ( 1.10 )$$

де  $T_{\text{кип.0}}$  та  $T_{\text{кип.}}$  – відповідно температури кипіння чистого розчинника та розчину, К.

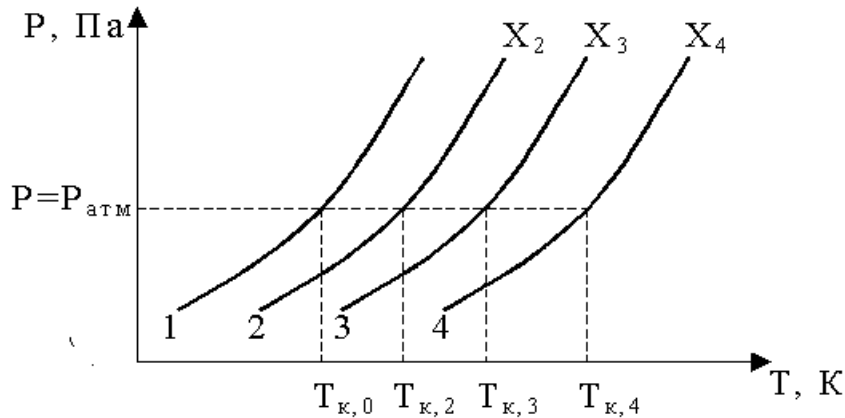


Рис.1.5. Залежність тиску насиченої пари розчинника над чистим розчинником (1) та розчинами(2,3,4) від концентрації розчинів та температури:

$T_{к,0}$  – температура кипіння чистого розчинника, К;  
 $T_{к,2}$ ,  $T_{к,3}$ ,  $T_{к,4}$  – температури кипіння розчинів, К;  
 $X_2$ ,  $X_3$ ,  $X_4$  – мольна частка розчиненої речовини у розчинах;  $X_2 < X_3 < X_4$

Збільшення температури кипіння розчину пропорційне до молярності розчиненої речовини:

$$\Delta T_{кип} = E_{кип} \cdot C_m, \quad (1.12)$$

де  $C_m$  - молярність розчину, моль/кг;  $E_{кип}$  – ебуліоскопічна стала розчинника, кг·К/моль;

**Ебуліоскопічна стала** показує підвищення температури кипіння одномолярного розчину будь-якої речовини у даному розчиннику порівняно до чистого розчинника

$$E_{кип} = \Delta T_{кип}, \text{ при } C_m = 1 \text{ моль/кг.}$$

Ебуліоскопічна стала залежить тільки від природи розчинника і не залежить від природи та концентрації розчиненої речовини. Знаючи температуру кипіння розчинника та питому теплоту його випаровування, можна розрахувати ебуліоскопічну сталу за рівнянням

$$E_{кип} = \frac{R \cdot T_{кип.0}^2}{Q_{вип.0} \cdot 1000}, \quad (1.13)$$

де  $T_{кип.0}$  – температура кипіння розчинника, К;  $R$  – газова стала, 8,31 Дж/моль·К;  $Q_{вип.0}$  – питома теплота випаровування розчинника, Дж/г.

**Наслідок 2** : Температура замерзання розчину завжди нижча за температуру замерзання розчинника при однаковому зовнішньому тиску.

Розчини, на відміну від чистих рідин, не замерзають повністю при постійній температурі. Кристали починають утворюватися за якоїсь однієї температури, їхня кількість зростає при подальшому зниженні температури, доки не затвердіє весь розчин.

**Температурою замерзання розчину вважають температуру, за якої починається утворення у ньому перших кристалів, тобто температуру початку кристалізації.**

Розглянемо залежність тиску насиченої пари розчинника над рідким, твердим розчинником та розчином від температури (рис.1.6).

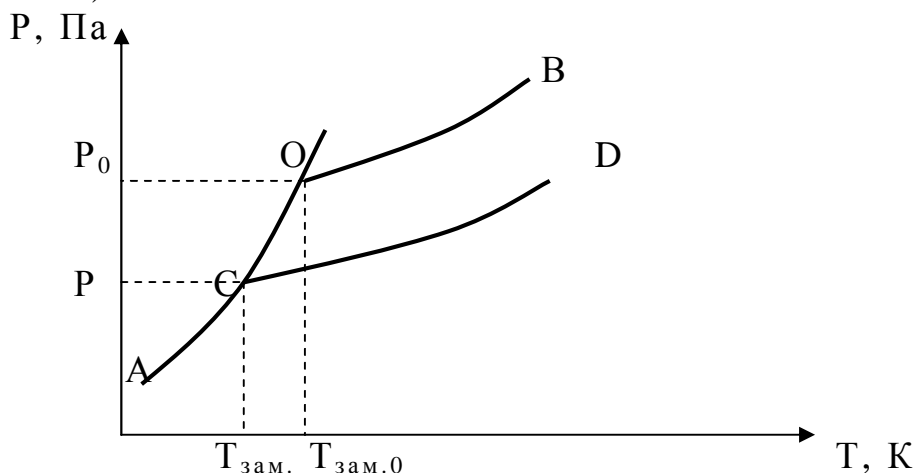


Рис.1.6. Залежність тиску насиченої пари розчинника над твердим ( AO ), рідким ( OB ) розчинником та розчином ( CD ) від температури

Умова замерзання рідини : рідина замерзає тоді, коли тиск насиченої пари розчинника над розчином дорівнює тиску насиченої пари розчинника над твердим розчинником.

Зниження температури замерзання розчину ( $\Delta T_{\text{зам.}}$ ) порівняно до чистого розчинника

$$\Delta T_{\text{зам.}} = T_{\text{зам.0}} - T_{\text{зам.}}, \quad (1.14)$$

де  $T_{\text{зам.0}}$  і  $T_{\text{зам.}}$  – відповідно температури замерзання чистого розчинника і розчину, К.

Зниження температури замерзання розчину пропорційно до моляльності розчиненої речовини у розчині

$$\Delta T_{\text{зам.}} = E_{\text{зам.}} \cdot C_{\text{м}}, \quad (1.15)$$

де  $E_{\text{зам.}}$  – криоскопічна стала, кг·К/моль;  $C_{\text{м}}$  – моляльна концентрація розчину, моль/кг.

Кріоскопічна стала показує зниження температури замерзання одномоляльного розчину порівняно до чистого розчинника

$$\Delta T_{\text{зам.}} = E_{\text{зам.}} \text{ при } C_{\text{м}} = 1 \text{ моль/кг.}$$

Кріоскопічна стала не залежить від природи та концентрації розчиненої у розчині речовини, а визначається лише природою розчинника і може бути розрахована за рівнянням

$$E_{\text{зам.}} = \frac{R \cdot T_{\text{пл.0}}^2}{Q_{\text{пл.0}} \cdot 1000}, \quad (1.16)$$

де  $T_{\text{пл.0}}$  – температура плавлення розчинника, К;  $R$  – газова стала, 8,31 Дж/моль·К;  $Q_{\text{пл.0}}$  – питома теплота плавлення чистого розчинника, Дж/г.

Якщо розчинення речовини у розчині супроводжується дисоціацією молекул на іони, цей процес треба обов'язково враховувати при визначенні температури кипіння або замерзання розчину. Внаслідок дисоціації число іонів розчиненої речовини у розчині стає більшим за число розчинених молекул, що призводить до більш значного зниження тиску насиченої пари розчинника над розчином і відповідної зміни температури кипіння або замерзання.

Отже, для розчинів електролітів

$$\Delta T_{\text{кип}} = E_{\text{кип.}} \cdot C_m \cdot i, \quad (1.17)$$

$$\Delta T_{\text{зам.}} = E_{\text{зам.}} \cdot C_m \cdot i, \quad (1.18)$$

де  $E_{\text{кип.}}$  та  $E_{\text{зам.}}$  – відповідно ебуліоскопічна та кріоскопічна сталі розчинника, кг·К/моль;  $C_m$  – молярна концентрація розчину, моль/кг;  $i$  – ізотонічний коефіцієнт Вант-Гоффа.

Ізотонічний коефіцієнт показує, у скільки разів збільшується кількість розчинених часток у розчині внаслідок дисоціації молекул розчиненої речовини.

$$i = 1 + \alpha \cdot (v - 1), \quad (1.19)$$

де  $\alpha$  – ступінь дисоціації речовини у розчині;  $v$  – кількість іонів, що утворюються з однієї молекули внаслідок її дисоціації у розчині.

$$\alpha = \frac{\text{кількість дисоційованих молекул у розчині}}{\text{загальна кількість розчинених молекул}}$$

Для сильних електролітів ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaNO}_3$  та інші)  $\alpha$  наближається до одиниці. Для слабких електролітів ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$ , органічні кислоти, гідроксиди амфотерних металів)  $\alpha \ll 1$ .

Наслідки з закону Рауля мають велике практичне значення. Наприклад, для зниження температури замерзання мастил до них додають спеціальні добавки; для розморожування ґрунту в умовах вічної мерзлоти його обробляють водним розчином, що містить до 24%  $\text{NaCl}$ . Важливим для металургів є використання другого наслідку для визначення температури початку кристалізації сталей і сплавів, які виявляються значно



нижчими порівняно до температури кристалізації металу - основи сплаву.

Другий наслідок з закону Рауля також використовують для експериментального визначення молярної маси розчиненої речовини ( неелектроліту ) :

$$M = \frac{T_{\text{зам.0}} \cdot m \cdot 100}{m_0 \cdot \Delta T_{\text{зам.}}} , \quad ( 1.20 )$$

де  $E_{\text{зам.0}}$  – криоскопічна стала розчинника, кг·К/моль;  $\Delta T_{\text{зам.}}$  – зниження температури замерзання розчину порівняно до чистого розчинника, К;  $m$  – маса розчиненої речовини, кг;  $m_0$  – маса розчинника, кг;  $M$  – молярна маса розчиненої речовини, кг/моль.

**Задача :** Визначити температуру початку кристалізації чавуну, який містить 4,3 мас.% вуглецю. Температура плавлення чистого заліза становить 1808 К, а теплота плавлення дорівнює  $13,02 \cdot 10^3$  Дж/моль. Вплив інших домішок на зниження температури кристалізації чавуну не враховують.

**Розв'язання.** Залізо складає основу сплаву, отже воно є розчинником цього високотемпературного розчину. Температура плавлення чистого заліза дорівнює 1808 К і водночас є його температурою кристалізації (замерзання).

Зниження температури кристалізації чавуну  $\Delta T_{\text{зам}}$  порівняно до чистого заліза можна визначити за рівняннями 1.14 та 1.15.

За умовами задачі чавун містить 4,3% вуглецю. Отже 100 кг чавуну містять 4,3 кг вуглецю та 95,7 кг заліза. Тоді

$$C_m = \frac{m_C}{m_{\text{Fe}}} , \quad C_m = \frac{4,3}{95,7} = 3,74 \text{ моль/кг.}$$

Кріоскопічну сталу заліза розраховуємо за рівнянням (1.16)

$$E_{\text{зам. Fe}} = \frac{R \cdot T_{\text{пл. Fe}}^2}{Q_{\text{пл. Fe}} \cdot 1000}.$$

Визначаємо питому теплоту плавлення заліза

$$Q_{\text{пл. Fe}} = \frac{\Delta H_{\text{пл. Fe}}}{M_{\text{Fe}}} = \frac{13020}{56} = 232,5 \text{ Дж/г,}$$

де  $\Delta H_{\text{пл. Fe}}$  – мольна теплота плавлення заліза, Дж/моль;  $M_{\text{Fe}}$  – молярна маса заліза, г/моль.

$$E_{\text{зам. Fe}} = \frac{8,31 \cdot (1808)^2}{232,5 \cdot 1000} = 116,84 \text{ кг·К/моль,}$$

$$\Delta T_{\text{зам.}} = 116,84 \cdot 3,74 = 436,98 \approx 437 \text{ К.}$$

Отже, температура початку кристалізації чавуну, що містить 4,3 мас. % вуглецю, буде нижчою за температуру кристалізації чистого заліза на 437 К і становитиме

$$T_{\text{зам.}} = T_{\text{зам. Fe}} - \Delta T_{\text{зам.}} = 1808 - 437 = 1371 \text{ К.}$$

### 1.7. Реальні розчини. Парціальні мольні величини

Внаслідок існування у реальних розчинах сил взаємодії між частками компонентів розчину, мольні властивості компонентів у розчині відрізняються від мольних властивостей чистих компонентів. Наприклад, якщо додати 100 см<sup>3</sup> Н<sub>2</sub>О до 100 см<sup>3</sup> концентрованої Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, то загальний об'єм розчину становитиме 182 см<sup>3</sup>.

Щоб визначити частку, яку вносить даний компонент у загальні властивості розчину, використовують поняття про парціальну мольну величину. Воно стосується тільки екстенсивних властивостей (які залежать від маси речовини) – об'єму, маси, внутрішньої енергії, ентальпії, ентропії, вільної енергії та інших.

У загальному випадку екстенсивна властивість розчину залежить від тиску, температури та його складу. Якщо температура і тиск залишаються незмінними, то екстенсивна властивість залежатиме тільки від складу розчину.

$$g_{\text{заг.}} = f ( n_1, n_2 \dots n_i )_{P,T},$$

де  $g_{\text{заг.}}$  – загальна екстенсивна властивість розчину (  $V, m, H, S, G$  );  $n_1, n_2 \dots n_i$  – кількість моль компонентів у розчині.

При додаванні до розчину будь-яких компонентів загальна екстенсивна властивість зміниться згідно з рівнянням

$$(dg_{\text{заг.}})_{P,T} = \left( \frac{\partial g_{\text{заг.}}}{\partial n_1} \right)_{P,T,n_j} \cdot dn_1 + \left( \frac{\partial g_{\text{заг.}}}{\partial n_2} \right)_{P,T,n_j} \cdot dn_2 + \dots + \left( \frac{\partial g_{\text{заг.}}}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_k} \cdot dn_k,$$

де  $n_i$  – число моль  $i$ -го компонента розчину;  $n_j$  – число моль інших компонентів розчину.

Отже

$$(\partial g_{\text{заг.}})_{P,T} = \sum_{i=1}^K \left( \frac{\partial g_{\text{заг.}}}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_j} \cdot dn_i.$$

Парціальна мольна величина (  $g_i$  ) дорівнює

$$\bar{g}_i = \left( \frac{\partial g_{\text{заг.}}}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_j}. \quad (1.21)$$

**Парціальна мольна величина (ПМВ)** – це часткова похідна від загальної екстенсивної властивості системи за числом

моль  $i$ -го компонента при сталому тиску, температурі та числі моль інших компонентів розчину. Парціальна мольна величина показує, як і наскільки змінюється екстенсивна властивість розчину при додаванні до нього 1 моль даної речовини. ПМВ може приймати позитивні, негативні та нульові значення.

Знаючи парціальні мольні величини компонентів розчину та його склад, можна розрахувати значення загальної екстенсивної властивості за рівнянням Гіббса-Дюгема

$$g_{\text{заг.}} = \sum_{i=1}^k \bar{g}_i \cdot n_i = \bar{g}_1 \cdot n_1 + \bar{g}_2 \cdot n_2 + \dots + \bar{g}_k \cdot n_k. \quad (1.22)$$

Найчастіше використовують такі парціальні мольні величини, як

парціальний мольний об'єм  $\bar{V}_i = \left( \frac{\partial V_{\text{заг.}}}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j}, \quad (1.23)$

парціальна мольна ентальпія  $\bar{H}_i = \left( \frac{\partial H_{\text{заг.}}}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j}, \quad (1.24)$

хімічний потенціал  $\bar{\mu}_i = \bar{G} = \left( \frac{\partial G_{\text{заг.}}}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j}. \quad (1.25)$

**Хімічний потенціал ( $\mu_i$ )** показує, як і наскільки змінюється вільна енергія розчину при додаванні до нього 1 моль  $i$ -го компонента при сталому тиску, температурі і кількості моль інших компонентів системи.

Хімічні потенціали компонентів є важливими термодинамічними характеристиками стану системи. У загальному випадку самовільні процеси в хімічних системах при  $P, T = \text{const.}$  спрямовані у бік зменшення енергії Гіббса -  $G$ . Тому умовою відбування таких процесів буде

$$dG_{P, T} = \left( \sum \mu_i \cdot dn_i \right)_{P, T}, \quad \left( \sum \mu_i \cdot dn_i \right)_{P, T} \leq 0.$$

У гетерогенних системах самовільні процеси йдуть у напрямку вирівнювання хімічних потенціалів кожного з компонентів у різних фазах. У стані рівноваги хімічні потенціали кожного компонента системи у різних фазах будуть однакові.

Для парціальних мольних величин являються справедливими усі термодинамічні співвідношення, що були отримані для чистих речовин.

Чисті речовини:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = C_P,$$

$$G = H - T \cdot S,$$

Парціальні мольні величини:

$$\left(\frac{\partial \bar{H}}{\partial T}\right)_P = \bar{C}_P,$$

$$\bar{G} = \bar{H} - T \cdot \bar{S} \quad \text{та інші.}$$

Залежність хімічного потенціалу  $i$ -го компонента  $\mu_i$  в ідеальному розчині від молярної частки  $X_i$  цього компонента у розчині має вигляд :

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln X_i, \quad (1.26)$$

де  $\mu_i^0$  – стандартний хімічний потенціал  $i$ -го компонента при  $X_i^0 = 1$ .

Хімічний потенціал  $i$ -го компонента у неідеальному (реальному) розчині можна визначити за рівнянням

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i, \quad (1.27)$$

де  $\mu_i^0$  – стандартний хімічний потенціал  $i$ -го компонента при  $a_i^0 = 1$ ;  $a_i$  – активність  $i$ -го компонента.

**Активністю (а)** компонента розчину називається функція концентрації цього компонента, яку треба підставити у вираз для хімічного потенціалу компонента ідеального розчину, щоб отримати її значення для реального розчину. Величина активності, крім концентрації, залежить також від природи розчинника, інших компонентів розчину, їхніх концентрацій, температури, тиску.

**Коефіцієнт активності ( $\gamma$ )** - це відношення активності компонента до його концентрації у розчині.

$$\gamma_x = \frac{a_x}{X}; \quad \gamma_m = \frac{a_m}{C_m}; \quad \gamma_M = \frac{a_M}{C_M}; \quad (1.28)$$

$$a_x = \gamma_x \cdot X; \quad a_m = \gamma_m \cdot C_m; \quad a_M = \gamma_M \cdot C_M, \quad (1.29)$$

де  $X$ ,  $C_m$ ,  $C_M$  – відповідно мольна частка, молярна або молярна концентрація розчиненої речовини;  $a_x$ ,  $a_m$ ,  $a_M$  – активність розчиненої речовини, визначена відповідно через її мольну частку, молярність або молярність;  $\gamma_x$ ,  $\gamma_m$ ,  $\gamma_M$  – коефіцієнти активності.

Для визначення активності та коефіцієнта активності компонента треба обрати стандартний стан, коли ці величини дорівнюють одиниці. Для розчинів двох рідин, що мають необмежену взаємну розчинність, у якості стандартного було обрано чистий компонент (1-й стандартний стан). Таким самим є стандартний стан для розчинника у розчинах газів і твердих речовин.

Для розчиненої речовини ( газ, тверде тіло ) у якості стандартного був обраний гіпотетичний розчин з концентрацією, що дорівнює одиниці, та з властивостями ідеального розчину ( 2-й стандартний стан ).

Коефіцієнт активності відображає відхилення реального стану компонента у розчині від його ідеального стану. Якщо для розчину є справедливим закон Рауля, то коефіцієнт активності  $\gamma = 1$ . Для реальних розчинів з позитивними відхиленнями від закону Рауля  $\gamma > 1$ , а для розчинів з негативними відхиленнями від закону Рауля  $\gamma < 1$ .

Активність легкої розчиненої речовини (  $a_i$  ) може бути визначена за парціальним тиском насиченої пари речовини над розчином

$$a_i = \frac{P_i}{P_i^0}, \quad ( 1.30 )$$

де  $P_i$  – тиск насиченої пари  $i$ -го компонента над розчином, Па;  $P_i^0$  – тиск насиченої пари  $i$ -го компонента над чистим компонентом, Па.

Коефіцієнт активності компонента можна розрахувати, визначивши зниження температури його замерзання відносно до чистого розчинника:

$$\ln \gamma = 2 \cdot \left( \frac{\Delta T_{\text{зам.}}}{E_{\text{зам.}} \cdot C_m} - 1 \right), \quad ( 1.31 )$$

Аналогічно хімічний потенціал чистих реальних газів або газових сумішей при сталій температурі можна визначити за рівнянням

$$\mu = \mu_i^0 + RT \ln f_i, \quad ( 1.32 )$$

де  $\mu_i^0$  – стандартний хімічний потенціал реального газу;  $f_i$  – фугітивність ( леткість ) реального газу, атм.

**Фугітивність (  $f$  )** – це функція парціального тиску чистого газу або газового компоненту у суміші газів, при підстановці якої у вираз хімічного потенціалу ідеального газу можна отримати значення хімічного потенціалу реального газу. Фугітивність пов'язана з тиском газу (  $P_i$  ) через коефіцієнт фугітивності (  $\gamma_i$  )

$$\gamma_i = \frac{f_i}{P_i}. \quad ( 1.33 )$$

Розрахувати фугітивність ( леткість ) газу приблизно можна за рівнянням

$$f_i = \frac{(P_i)^2}{P_{\text{ид.}}}, \quad (1.34)$$

де  $P_i$  – тиск реального газу, Па;  $P_{\text{ид.}} = (RT/V)$  – тиск, який мав би ідеальний газ за вказаних умов ( $V, T$ ).

Для газових та рідких розчинів, що за своїми властивостями наближаються до ідеальних (гранично розбавлених), коефіцієнти активності та фугітивності наближаються до 1. Отже, за цих умов можна користуватися величинами концентрації та парціального тиску речовин, не визначаючи їхньої активності чи фугітивності.

### 1.8. Газові розчини

За звичайних умов (невисокий тиск та температура) гази характеризуються необмеженою взаємною розчинністю. При збільшенні температури взаємна розчинність газів зростає.

В умовах високого тиску взаємна розчинність газів часто буває обмеженою, наприклад у системі  $N_2 - NH_3$  (рис. 1.7).

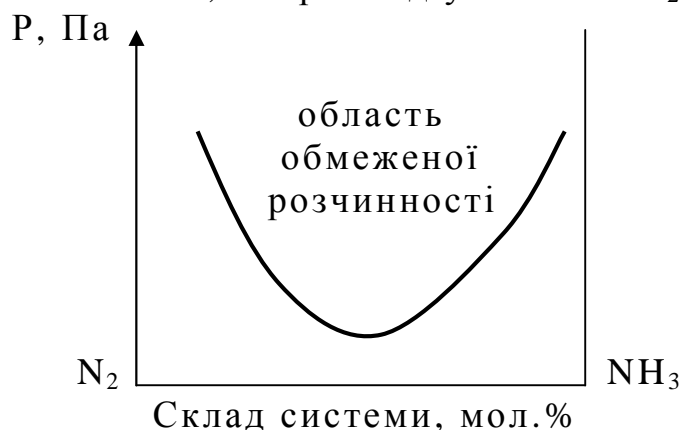


Рис. 1.7. Взаємна розчинність компонентів у системі  $N_2 - NH_3$

У рідких розчинниках гази характеризуються незначною розчинністю. Хорошу розчинність у рідинах мають гази з високими температурами кипіння, великими молекулами:  $CH_4$ ,  $C_2H_4$ ,  $Cl_2$ ,  $CO_2$ ,  $NH_3$ . Незначну розчинність мають інертні гази,  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $H_2$ .

Розчинність газів у рідких розчинниках підкоряється **закону Генрі**: « При сталій температурі розчинність газу у даному розчиннику прямо пропорційна до парціального тиску цього газу над розчином »

$$L_{г/р} = K \cdot P_i, \quad (1.35)$$

де  $L$  – розчинність  $i$ -го газу у рідкому розчиннику,  $\text{кг/м}^3$ ;  
 $P_i$  – парціальний тиск  $i$ -го газу над розчином, Па;  
 $K$  – коефіцієнт Генрі,  $\text{кг/м}^3 \cdot \text{Па}$ .

Коефіцієнт Генрі ( константа Генрі ) залежить від природи газу, розчинника, температури.

Вплив температури на розчинність газів у рідинах визначається рівнянням ізобари ( 1.1). При розчиненні газів у рідких розчинниках не відбувається процес подрібнення молекул газу на атоми (  $\Delta H_{\text{подр.}} = 0$  ). Отже, знак теплоти розчинення визначається знаком другої складової теплоти розчинення -  $\Delta H_{\text{вз.}}$  – теплоти взаємодії з розчинником, яка є негативною. Тому  $\Delta H_{\text{розч.}} < 0$ , і розчинність газів буде знижуватися при збільшенні температури.

Ця залежність покладена в основу процесу дегазації рідин. Наприклад, звільнення від розчинених газів  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$  промислової оборотної води при підвищенні температури ( кип'ятінням ) забезпечує зниження її корозійної активності.

Інший метод дегазації рідин, заснований на законі Генрі, - вакуумування рідких газових розчинів.

Розчинність двохатомних газів у розплавах металів описується **законом Сівертса** : « При сталій температурі розчинність двохатомних газів (  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$  та інших ) у розплавах металів пропорційна до кореня квадратного з парціального тиску цього газу над розплавом »

$$L_{\text{Г/мет.}} = K \cdot \sqrt{P}, \quad ( 1.36 )$$

де  $L_{\text{Г/мет.}}$  - розчинність газу у розплаві металу,  $\text{кг/м}^3$ ;

$P$  – парціальний тиск газу над розплавом, Па;

$K$  – коефіцієнт Сівертса,  $\text{кг/м}^3 \cdot \text{Па}$ .

Коефіцієнт Сівертса ( константа Сівертса ) визначається природою газу, розчинника та температурою.

Розчинність газів у розплавах металів супроводжується подрібненням молекул газів до атомів, що потребує значних витрат енергії. Тому для цих розчинів  $\Delta H_{\text{розч.}} > 0$ , і розчинність двохатомних газів у розплавах металів при збільшенні температури зростає.

Це явище є небажаним у процесі плавки металів, тому що насичення розплаву, наприклад, воднем, веде до погіршення механічних властивостей металу і тому потребує проведення додаткових технологічних операцій по очищенню металу від розчиненого газу.

## 2. ФАЗОВІ РІВНОВАГИ У ГЕТЕРОГЕННИХ СИСТЕМАХ

### 2.1 Загальні поняття. Правило фаз Гіббса

Усі системи можна поділити на гомогенні та гетерогенні. **Гомогенною** (однорідною) називається система, що має однаковий хімічний склад та фізико-хімічні властивості по всьому об'єму системи. **Гетерогенною** (неоднорідною) називається система, в середині якої існують поверхні поділу, що відокремлюють частини системи з різними фізико-хімічними властивостями.

До гетерогенних можна віднести системи, в яких відбуваються агрегатні перетворення речовин (процеси плавлення, випаровування, сублімації, кристалізації), розчинення твердих речовин, гетерогенні реакції та інші.

Стану рівноваги у гетерогенних системах відповідає мінімальне значення одного з термодинамічних потенціалів системи ( $G$ ) та максимальне значення ентропії ( $S$ ) системи, а також однакові значення хімічних потенціалів ( $\mu_i$ ) кожного компонента в усіх фазах системи.

$$G_{\text{рівн}} = G_{\text{min}}, \quad S_{\text{рівн}} = S_{\text{max}}, \quad \mu_{i,I} = \mu_{i,II} = \mu_{i,III}.$$

Загальні закономірності, яким підкоряються рівноважні гетерогенні системи, що складаються з будь-якої кількості фаз та компонентів, визначаються **правилом фаз**. Воно було виведено Д.І.Гіббсом у 1876 році і базується на другому законі термодинаміки.

Правило фаз встановлює залежність між кількістю ступенів вільності, фаз і компонентів системи

$$C = K + P - F, \quad (2.1)$$

де  $C$  – кількість ступенів вільності системи;  $K$  – кількість компонентів у системі;  $F$  – кількість фаз у системі;  $P$  – кількість зовнішніх параметрів стану системи (температура, тиск).

**Фаза** – це тіло або сукупність тіл, що мають однакові фізико-хімічні властивості та термодинамічні параметри у стані рівноваги і відокремлюються від інших частин системи поверхнею розподілу. За агрегатним станом фази розподіляються на газові, тверді та рідкі. Фази, що перебувають у рідкому та твердому стані, зветься **конденсованими**.

**Компоненти** – це індивідуальні речовини, що утворюють систему і можуть існувати як у системі, так і поза нею.



**Кількість компонентів** – це мінімальна кількість незалежних речовин, з яких може бути отримана будь-яка фаза системи.

Якщо в системі не відбуваються хімічні реакції, кількість компонентів дорівнює кількості індивідуальних речовин у системі. Якщо в системі відбуваються хімічні реакції, то кількість компонентів (  $K$  ) дорівнює кількості речовин у системі (  $P$  ) мінус кількість можливих хімічних реакцій (  $X P$  )

$$K = P - X P . \quad ( 2.2 )$$

Наприклад, при низьких температурах у системі, що містить  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $H_2O$ , хімічні реакції не відбуваються і  $K = P = 3$ . У тій самій системі при  $T > 1700 K$  відбувається реакція  $H_2 + \frac{1}{2}O_2 = H_2O$ . Тоді  $K = 3 - 1 = 2$ .

**Ступінь вільності** – це параметр стану системи (  $P, T$ , склад системи), довільна зміна якого не призводить до зміни кількості та природи рівноважних фаз у системі.

**Кількість ступенів вільності ( варіантність )** – це кількість незалежних параметрів стану системи, які можна довільно змінювати у певних межах, не порушуючи фазової рівноваги у системі.

Якщо  $C = 0$ , така система є **ннваріантною** (безваріантною). Вона може існувати за певних умов (  $P, T$ , склад системи). При зміні хоча б одного з цих факторів, фазова рівновага порушується, і кількість або природа фаз змінюються.

Якщо  $C = 1$  – **моноваріантна** (одноваріантна ) система. У такій системі можна змінювати у певних межах один параметр, не порушуючи фазової рівноваги ( кількості та природи фаз ).

Якщо  $C = 2$  – **біваріантна** (двохваріантна) система, можна змінювати у певних межах два параметри, не порушуючи фазової рівноваги.

Для однокомпонентних систем, що містять газову фазу, на стан рівноваги впливають два зовнішні параметри – температура та тиск. Рівняння фаз Гіббса має вигляд

$$C = K + 2 - \Phi . \quad ( 2.3 )$$

Для конденсованих систем, що не містять газової фази ( метали, вогнетриви ), за умови невисокого тиску його впливом можна знехтувати. У цьому випадку рівняння фаз Гіббса має вигляд

$$C = K + 1 - \Phi . \quad ( 2.4 )$$

## 2.2. Фазові перетворення. Рівняння Клапейрона - Клаузіуса

Це рівняння описує залежність температури оборотного ізотермічного фазового переходу або поліморфного перетворення речовини від тиску у системі.

**Фазовим переходом** називається процес зміни агрегатного стану речовини, **поліморфним перетворенням** – зміна структури і властивостей речовини у твердому стані, що обумовлені зміною параметрів стану системи ( температури, тиску, складу системи ).

Фазові переходи – це процеси плавлення, кристалізації, випаровування, конденсації, сублімації. Фазовий перехід може супроводжуватися виділенням або поглинанням тепла, збільшенням або зменшенням об'єму системи. Він здійснюється за умови певної температури, яка не залежить від кількості речовини і є функцією тиску ( рівняння Клапейрона – Клаузіуса ):

$$\frac{dT}{dP} = \frac{T_{\text{ф.п.}} \cdot \Delta V_{\text{ф.п.}}}{\Delta H_{\text{ф.п.}}} \quad , \quad ( 2.5 )$$

де  $T_{\text{ф.п.}}$  – температура фазового переходу, К;  $\Delta H_{\text{ф.п.}}$  – теплота фазового переходу, Дж/моль;  $\Delta V_{\text{ф.п.}}$  – зміна об'єму при фазовому переході, м<sup>3</sup>/моль;  $dT/dP$  – зміна температури фазового переходу при зміні тиску, К/Па.

Розглянемо залежність температури плавлення речовини від тиску у системі.  $\Delta H_{\text{пл.}} = H_{\text{рід.}} - H_{\text{тв.}} > 0$  ( поглинання тепла),  $\Delta V_{\text{пл.}} = V_{\text{рід.}} - V_{\text{тв.}} > 0$  для більшості речовин; винятки – вода, чавун, вісмут, для яких  $\Delta V_{\text{пл.}} < 0$ .

Знак похідної  $dT/dP$  для процесу плавлення є позитивним, якщо  $\Delta V_{\text{пл.}} > 0$ . У цьому випадку при збільшенні тиску зростає і температура плавлення речовини ( рис.2.1,а).

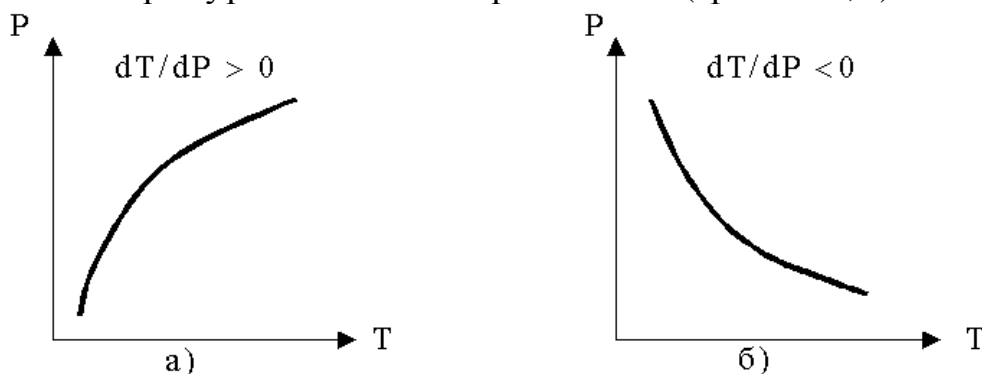


Рис.2.1. Вплив тиску на температуру фазових перетворень речовини

Якщо  $\Delta V_{\text{пл}} < 0$  ( вода, чавун, вісмут ),  $dT/dP < 0$ . Це означає, що за умови збільшення тиску температура плавлення цих речовин повинна знижуватися ( рис. 2.1, б).

Аналіз рівняння Клапейрона – Клаузіуса для процесів випаровування та сублімації показує, що температура цих фазових переходів має зростати при підвищенні тиску.

### 2.3.Однокомпонентні гетерогенні системи.

#### Діаграма стану води

У однокомпонентних системах фази складаються з однієї речовини у різному агрегатному стані або різних кристалічних модифікаціях. Відомо, що сірка у кристалічному стані утворює ромбічну і моноклінну модифікації, існує біле і сіре олово,  $\alpha$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ - залізо та ін. Кожна кристалічна модифікація є окремою фазою.

Правило фаз Гіббса для цих систем має вигляд

$$C = K + 2 - \Phi = 3 - \Phi. \quad ( 2.6 )$$

Отже, найбільша кількість співіснуючих рівноважних фаз не може перевищувати трьох. Таким чином, однокомпонентні системи можуть вміщувати одну, дві або три фази водночас.

Графічна залежність кількості та виду рівноважних фаз від параметрів стану системи ( температури, тиску, складу ) називається **діаграмою фазового стану** системи.

На рис.2.2 наведена діаграма стану води за умови невисокого тиску ( до 1 МПа ). Діаграма складається з трьох полів, що утворюються лініями фазових перетворень АО, ОВ, ОС. Усі лінії збігаються у точці О, яка називається потрійною. У кожному полі система містить одну фазу: тверду, рідку воду або водяну пару. Кількість ступенів вільності у полях діаграми дорівнює  $C = 1+2-1 = 2$ . У межах кожного поля можна довільно змінювати тиск та температуру, не порушуючи фазової рівноваги.

Нахил ліній діаграми відповідає процесам фазових переходів згідно з рівнянням Клапейрона - Клаузіуса. АО – лінія сублімації, відповідає фазовій рівновазі  $\text{H}_2\text{O}_{\text{тв.}} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_{\text{пара}}$ ; ОВ – лінія плавлення, відповідає фазовій рівновазі  $\text{H}_2\text{O}_{\text{тв.}} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_{\text{рід.}}$ ; ОС – лінія випаровування :  $\text{H}_2\text{O}_{\text{рід.}} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_{\text{пара}}$ .

Лінія ОD відображає метастабільний стан переохолодженої води. При незначному зовнішньому впливу або внесенні кристалів льоду у систему відбувається перехід метастабільної рідкої води у стабільний стан  $\text{H}_2\text{O}_{\text{тв.}}$ .

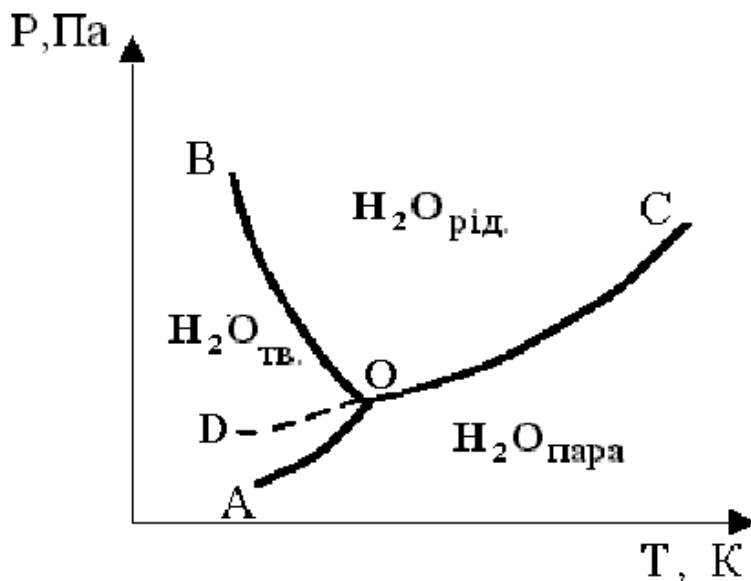


Рис.2.2. Діаграма стану води

Кожній точці на лініях фазових переходів відповідає рівновага двох фаз. Число ступенів вільності у таких випадках дорівнює  $C = 1 + 2 - 2 = 1$ , що відповідає моноваріантному стану. Можна довільно змінити один зовнішній параметр (  $T$  або  $P$  ), а другий розрахувати згідно з рівнянням Клапейрона-Клаузіуса (2.5 ), щоб точка лишалася на лінії фазового перетворення і відповідала рівновазі двох фаз.

Потрійна точка  $O$  (  $T = 273,1576$  К;  $P = 1,013 \cdot 10^5$  Па ) відповідає рівновазі трьох фаз :  $H_2O_{тв.}$   $D$   $H_2O_{рід.}$   $D$   $H_2O_{пара}$  і являється нонваріантною (  $C = 0$  ). Не можна змінити жодного параметру стану системи (  $P, T$  ), щоб не порушити рівновагу трьох фаз.

#### 2.4. Поліморфізм. Енантіотропні та монотропні перетворення. Діаграма стану сірки. Діаграма стану заліза.

Розглянута вище діаграма стану води зображує фазові рівноваги у даній системі за умови невеликого тиску. В області високого тиску діаграма стану  $H_2O$  виявляється набагато складнішою, оскільки вода в цих умовах утворює шість кристалічних модифікацій. Це стосується також багатьох інших речовин, для яких властивим є явище **поліморфізму** ( або **алотропії** ) - здатності речовин існувати у різних кристалічних модифікаціях, що відрізняються за своїми властивостями і структурою. Наприклад, сірка може перебувати у двох кристалічних модифікаціях – ромбічній та моноклінній, вуглець –

у вигляді графіту та алмазу, залізо – у чотирьох кристалічних модифікаціях. Вірогідність утворення тієї чи іншої модифікації визначається параметрами стану системи (  $P, T$  ), а іноді і умовами охолодження речовини.

Взаємні перетворення двох кристалічних модифікацій, які можуть відбуватися як у прямому, так і зворотному напрямку, в залежності від зовнішніх умов, називаються **енантіотропними**. Речовини, на діаграмах стану яких існують точки таких перетворень, називаються енантіотропними. Прикладом таких речовин є сірка, залізо, титан, олово та інші.

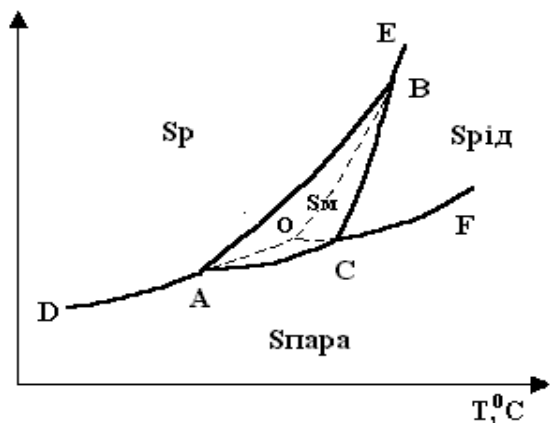
Якщо взаємні перетворення двох кристалічних модифікацій можуть відбуватися лише у одному напрямку, то такі перетворення називаються **монотропними**. Речовини, для яких вони відбуваються, також називаються монотропними. Такими речовинами є вуглець, фосфор, карбонат кальцію та ін.

Прикладом діаграми стану однокомпонентної системи з енантіотропним перетворенням є діаграма стану сірки (рис.2.3). Лінії фазових перетворень сірки на діаграмі: залежність тиску насиченої пари ромбічної (  $AD$  ), моноклінної (  $AC$  ) та рідкої (  $CE$  ) сірки від температури; залежність температури плавлення ромбічної (  $BE$  ) та моноклінної (  $BC$  ) сірки від тиску; залежність температури перетворення ( енантіотропного ) ромбічної сірки на моноклінну від температури (  $AB$  ). Пунктирні лінії на діаграмі відповідають стану метастабільної рівноваги двох фаз.  $OB$  – лінія плавлення перегрітої ромбічної сірки (  $S_{\text{ромб.}} \rightleftharpoons S_{\text{рід.}}$  );  $AO$  – лінія сублімації перегрітої ромбічної сірки (  $S_{\text{ромб.,перегр.}} \rightleftharpoons S_{\text{рід.}}$  );  $OC$  – лінія кипіння переохолодженої рідкої сірки (  $S_{\text{рід.,переохол.}} \rightleftharpoons S_{\text{пара}}$  ). Таким чином, усі лінії цієї діаграми відповідають можливим рівновагам двох фаз, а потрійні точки (  $A, B, C, O$  ) рівновагам трьох фаз.

Виходячи з рівняння фаз Гіббса для однокомпонентних систем, нонваріантний стан утворюється за умови співіснування трьох рівноважних фаз. Отже, хоча сірка і утворює усього чотири фази, одночасно співіснувати можуть не більше, як три фази ( т.  $A, B, C, O$  ).

Діаграма стану заліза ( рис. 2.4) також є діаграмою з енантіотропними перетвореннями. Ця діаграма складається з шести полів. У кожному з них система гомогенна, однофазна, тобто містить або одну з кристалічних модифікацій заліза, або рідке чи газоподібне залізо. Число ступенів вільності у кожному полі дорівнює 2 ( біваріантний стан ).

Р.Па



Р.Па

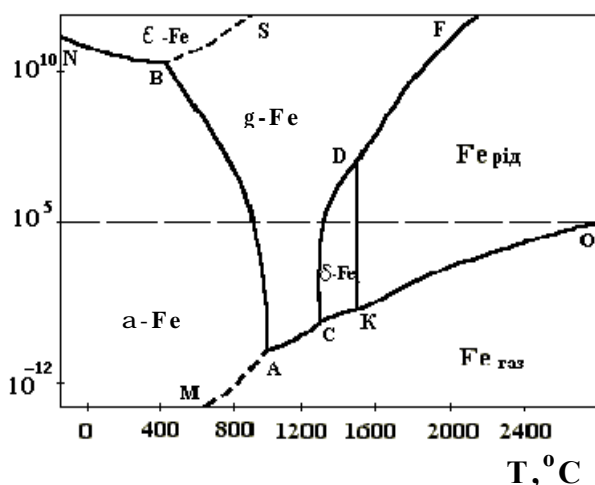


Рис.2.3.Діаграма стану сірки      Рис.2.4.Діаграма стану заліза

Діаграма заліза містить чотири кристалічних фази : **a-**, **g-**, **d-**, **e-** Fe. Фаза **a-Fe** є стабільною низькотемпературною модифікацією заліза, що може зворотно перетворюватися при високому тиску ( $P > 10^{10}$  Па) на **e-Fe** ( лінія BN ). При нагріванні в умовах високого тиску ( $P > 10^{10}$  Па) **e-Fe** зворотно перетворюється на **g-Fe** ( лінія BS ).

При підвищенні температури в інтервалі тиску  $10^{-7} \div 10^{10}$  Па **a-Fe** зворотно перетворюється на **g-Fe** ( лінія AB ). У свою чергу **g-Fe** при нагріванні в умовах тиску  $10^{-2} \div 10^9$  Па може зворотно перетворюватися на **d-Fe** ( лінія CD ).

Усі ці переходи являються енантіотропними, тому що можуть здійснюватися як у прямому, так і зворотному напрямках, залежно від зміни зовнішніх умов.

Лінія KDF – лінія плавлення заліза, ділянка KD відповідає плавленню **d-Fe**, ділянка DF – плавленню **g-Fe**. Лінія MO – лінія випаровування заліза. Кожній ділянці на цій лінії відповідає рівновага двох фаз : на лінії AM - **a-FeDFe<sub>газ.</sub>**; на лінії AC - **g-FeDFe<sub>газ.</sub>**; на лінії СК - **d-FeDFe<sub>газ.</sub>**; на лінії ОК – **Fe<sub>рид.</sub>DFe<sub>газ.</sub>**. Усі точки на лініях діаграми, що відповідають рівновазі двох фаз, являються моноваріантними системами ( $C = 1$ ).

Потрійні точки на діаграмі відповідають рівновазі трьох фаз : т.А (**a-FeDg-FeDFe<sub>газ.</sub>**); т.В (**a-FeDe-FeD g-Fe**); т.С (**g-FeDd-FeDFe<sub>газ.</sub>**); т.Д (**g-FeDd-FeDFe<sub>рид.</sub>**); т.К (**d-FeD DFe<sub>рид.</sub> DFe<sub>газ.</sub>**). Усі потрійні точки згідно з правилом фаз Гіббса є нонваріантними ( $C = 0$ ). Тобто одночасне співіснування трьох певних фаз можливе лише за певних умов ( $P, T$ ).

Зміна хоча б одного з параметрів призводить до зникнення однієї чи двох фаз. Таким чином, хоча загальна кількість фаз у системі заліза становить 6, максимальна кількість співіснуючих фаз не може перевищувати 3.

За допомогою діаграми стану речовини можна визначити її фазовий стан (кількість та вид рівноважних фаз) у певному інтервалі температур і тиску, а також визначити температуру фазового переходу або поліморфного перетворення при певному тиску.

## **2.5. Фазові рівноваги у конденсованих системах**

Цей вид рівноваги має велике значення для технології металевих та неметалевих тугоплавких матеріалів. Конденсовані системи містять лише рідкі та тверді фази. За умови високих температур відбуваються процеси плавлення, відновлення, взаємодії компонентів металургійної шихти у печах, а при охолодженні розплавів чавуну та сталі відбуваються процеси їхньої кристалізації.

Для того, щоб успішно здійснювати усі етапи технологічного процесу при виготовленні металів, сплавів та металевих виробів, дуже важливо знати, як залежать температури фазових перетворень металів та різних оксидів від зовнішніх умов та складу цих матеріалів. Це стосується як процесів наведення легкоплавких шлаків (треба знати залежність температури плавлення шлаку від його складу), так і режимів термічної обробки сталі: необхідно знати температури взаємних перетворень різних модифікацій заліза залежно від вмісту у ньому вуглецю та інших компонентів. Вирішити такі питання дозволяють діаграми плавкості – діаграми стану систем, що містять лише конденсовані фази - тверді та рідкі.

### **2.5.1. Розчинність твердих тіл у рідині Рівняння Шредера**

Розчинність твердих тіл у різних рідинах (у тому числі і розплавах) від температури описується рівнянням Шредера:

$$\left( \frac{\partial \ln X}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta H_{\text{пл.}}}{RT^2}, \quad (2.7)$$

де  $X$  – мольна частка розчиненої речовини у насиченому розчині;  $\Delta H_{\text{пл.}}$  – молярна теплота плавлення речовини, Дж/моль;  $R$  – газова стала, 8,31 Дж /моль.К;  $T$  – температура, К.

Згідно з рівнянням ( 2.7 ) та враховуючи, що теплота плавлення завжди додатна, розчинність твердих тіл у рідині має зростати із збільшенням температури, що звичайно узгоджується з експериментальними даними.

### **2.5.2. Діаграми стану двокомпонентних систем**

У двокомпонентних системах зовнішніми параметрами стану є тиск та температура, а внутрішнім – склад системи. Якщо враховувати вплив на фазові рівноваги усіх трьох параметрів, ми отримуємо трьохмірну, об'ємну діаграму стану, яка є складною в користуванні.

Оскільки для конденсованих систем тиск має незначний вплив на температуру фазових перетворень, то для них тиск можна вважати сталою величиною (  $P \approx 10^5$  Па ). Це дозволяє перейти від трьохмірної діаграми до плоскої, у координатах температура – склад системи.

Правило фаз Гіббса для двокомпонентних конденсованих систем має вигляд  $C = K + 1 - \Phi$ . Мінімальна кількість рівноважних фаз у двокомпонентній системі дорівнює одиниці. У цьому випадку число ступенів вільності може становити  $C = 2 + 1 - 1 = 2$  ( якщо система містить 2 компоненти ) або  $C = 1 + 1 - 1 = 1$  ( якщо система містить один компонент ).

Загальна кількість фаз, що існують у двокомпонентних системах, може бути 4 і більше, але максимальна кількість рівноважних співіснуючих фаз не може перевищувати трьох. У цьому випадку ми отримуємо систему у нонваріантному стані  $C = 2 + 1 - 3 = 0$ .

#### **2.5.2.1. Діаграма стану двокомпонентної системи з необмеженою взаємною розчинністю компонентів у рідкому стані та повною відсутністю взаємної розчинності компонентів у твердому стані ( з простою евтектикою )**

Діаграма стану такого типу характерна для систем Cd – Bi, Pb – Sb, CaO – MgO, SnO – SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – UO<sub>2</sub> та інших.

У загальному випадку діаграми цього типу мають вигляд як наведено на рис.2.5. Вісь абсцис діаграми відображає склад системи ( масові або молярні відсотки ). Чистим компонентам, що утворюють систему, відповідають граничні точки на осі складу системи ( A і B ). Кожна точка на осі складу відповідає умові : % A + % B = 100.



Вісь ординат – вісь температури,  $^{\circ}\text{C}$  або  $\text{K}$ .  $T_A$  і  $T_B$  – відповідно температури плавлення чистих компонентів А і В.

Лінія, вище якої система перебуває у рідкому стані, називається лінією **ліквідус** ( від англ. liquid – рідкий ) – лінія  $T_AET_B$ . Ця лінія відображає графічну залежність температури початку кристалізації сплавів від їхнього складу.

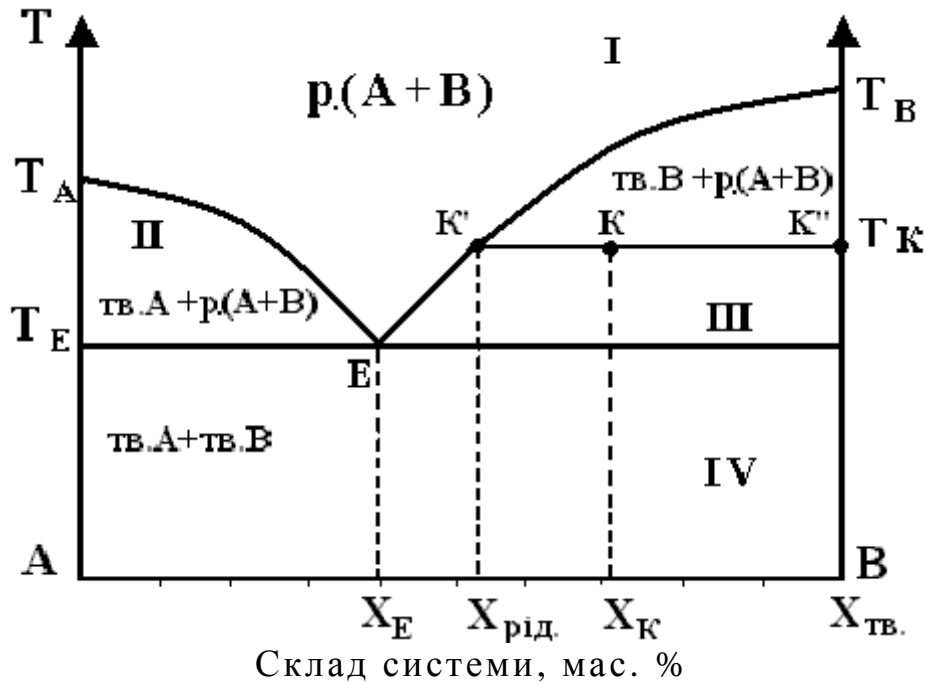


Рис. 2.5 . Діаграма стану двокомпонентної системи з простою евтектикою

Лінія, нижче якої система перебуває у твердому стані, називається лінією **солідус** ( від англ. solid – твердий) – ізотерма  $T_E$ . Положення лінії солідус визначається температурою кристалізації найбільш легкоплавкого сплаву у системі – **евтектичного**. Його склад позначений на осі складу точкою  $X_E$ .

Лінії поділяють діаграму на чотири області, так звані поля діаграми. Верхнє поле ( I ) відповідає рідкому гомогенному стану системи, містить одну фазу – розплав, що складається з обох компонентів. Поля II та III відповідають гетерогенному стану системи і містять дві рівноважні фази – двокомпонентний розплав і кристали одного з компонентів. Нижнє поле IV містить дві тверді фази ( кристали компонентів А і В ) і також відповідає гетерогенному стану системи.

Лінія ліквідус, на якій при охолодження розплавів починається кристалізація чистих компонентів, відповідає рівновазі двох фаз : розплав ( А + В )  $\rightleftharpoons$  тв. А – лінія  $T_AE$ , розплав ( А + В )  $\rightleftharpoons$  тв. В – лінія  $T_BE$ .

На лінії солідус закінчується кристалізація усіх розплавів (крім чистих компонентів А і В). За умови охолодження при евтектичній температурі з розплаву, що має склад  $X_E$ , утворюються одночасно дві тверді фази – кристали компонентів А і В. Отже, цій лінії відповідає рівновага трьох фаз: розплав (А + В) D тв. А + тв. В.

Рівняння фаз Гіббса для двокомпонентної системи з конденсованими фазами має вигляд:  $C = K + 1 - \Phi$ . Безваріантному стану на діаграмі відповідають точки  $T_A, T_B$  ( $C = 1 + 1 - 2 = 0$ ) та лінія солідус ( $C = 2 + 1 - 3 = 0$ ), за винятком систем 100% А та 100% В. Це означає, що для систем, стан яких відповідає безваріантним точкам, не можна змінювати жодного параметру стану системи (температуру, склад), щоб не порушити кількості та виду рівноважних фаз.

За допомогою діаграми стану системи можна визначити ряд важливих характеристик. Наприклад, для системи, стан якої завданий фігуративною точкою К (рис.1.5) :

1. Загальній склад системи –  $X_K$ ;
2. Температуру системи –  $T_K$ ;
3. Кількість та вид рівноважних фаз: дві фази – розплав (А + В) та тверда фаза (тв.В);
4. Склад кожної фази (% А, % В):

Для цього треба провести ізотерму ( $K' K''$ ) через фігуративну точку К до меж поля, в якому знаходиться фігуративна точка. Проекція точки перетинання ізотерми з лінією ліквідус (т.К') на вісь складу визначає склад рідкої фази –  $X_{рід.}$  (47А, 53%В). Проекція точки перетинання ізотерми з віссю температур (т. К'') на вісь складу визначає склад твердої фази –  $X_{тв.}$  (100%В).

5. Співвідношення мас рівноважних фаз.

За **правилом важеля** співвідношення мас рівноважних фаз обернено пропорційне до співвідношення відрізків, що відсікаються фігуративною точкою на ізотермі ( $K' K''$ )

$$\frac{m_{рід.}}{m_{тв.}} = \frac{K'' K}{K' K} \quad , \quad (2.7)$$

де  $m_{рід.}$  – маса рідкої фази,  $m_{тв.}$  – маса твердої фази. Якщо відома загальна маса системи, за допомогою діаграми та правила важеля можна розрахувати масовий вміст кожного компонента у будь-якій фазі.

За допомогою діаграми стану системи при охолодженні сплаву певного складу можна визначити температури початку

та кінця його кристалізації, склад перших кристалів та останньої краплі розплаву, фазовий склад сплаву після закінчення кристалізації, а також температури зворотних процесів при нагріванні твердого сплаву.

Графічно процес кристалізації розплаву будь-якого складу зображують за допомогою кривої охолодження. **Крива охолодження** – це залежність температури системи від часу за умови її повільного рівномірного охолодження.

На рис. 2.6 наведена діаграма стану двокомпонентної системи з простою евтектикою та декілька кривих охолодження для розплавів різного складу.

Охолодження розплавів відбувається повільно і з постійною швидкістю, доки у розплаві не починаються фазові перетворення. Процесу охолодження розплаву відповідає верхня ділянка на усіх кривих охолодження. Фазові перетворення супроводжуються тепловими ефектами. Найбільш вірогідне фазове перетворення, що може відбуватися при охолодженні розплаву, - кристалізація. Вона супроводжується виділенням тепла у зовнішнє середовище, що може частково або повністю компенсувати втрати тепла при охолодженні сплаву. При цьому на кривих охолодження при температурі початку кристалізації відбувається зміна швидкості охолодження. Про це свідчить зміна нахилу кривої до осі абсцис у цей момент. Якщо з початком кристалізації склад рідкої фази залишається незмінним, кристалізація розплаву відбувається при сталій температурі (горизонтальні ділянки на кривих охолодження розплавів чистих компонентів, евтектичного розплаву). Якщо з початком кристалізації склад рідкої фази змінюється, температура у процесі кристалізації не лишається сталою. Це спостерігається при охолодженні двокомпонентних розплавів неевтектичного складу.

Наприклад, охолодження сплаву 1 (рис.2.6) до початку кристалізації відбувається з постійною швидкістю (ділянка 11' кривої охолодження). При температурі, що відповідає точці 1', починається кристалізація сплаву, тому що при цій температурі зменшується швидкість охолодження розплаву, про що свідчить зміна нахилу кривої охолодження. На початку кристалізації склад рідкої фази змінюється, з розплаву випадають кристали компонента В. Склад рідкої фази при охолодженні двокомпонентного розплаву змінюється по лінії ліквідус (ділянка 1'Е), поки не досягне евтектичного (при температурі  $T_E$ ). Відтоді склад рідкої фази лишається незмінним до кінця кристалізації, з розплаву одночасно утворюються крист-

тали обох компонентів ( дві тверді фази ), виділяється тепло в зовнішнє середовище, і температура до кінця кристалізації лишається незмінною ( горизонтальна ділянка на кривій для сплаву 1).

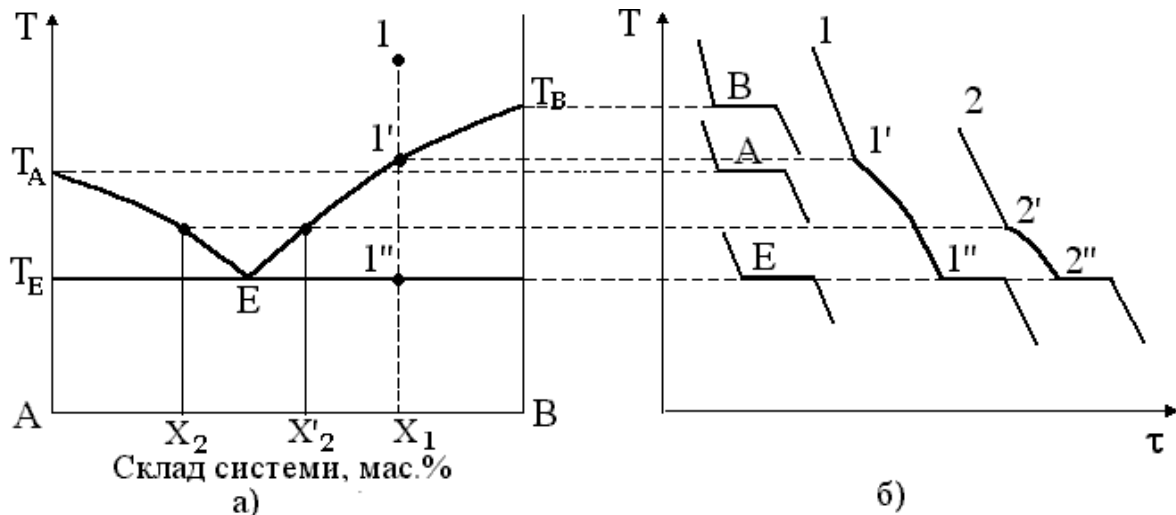


Рис.2.6. Діаграма стану двокомпонентної системи з простою евтектикою (а) та криві охолодження розплавів різного складу (б)

Нижня ділянка на кривих охолодження всіх сплавів після закінчення кристалізації відповідає охолодженню твердих сплавів з постійною швидкістю у відсутності фазових перетворень.

Отже, використовуючи криві охолодження сплавів відомого складу, можна визначити конфігурацію ліній ліквідус та солідус, досліджувати нові системи, будувати діаграми плавкості.

Аналіз кривих охолодження розплавів, побудованих за експериментальними даними, був покладений в основу методу **термічного аналізу** конденсованих систем. Його доцільно використовувати у тих випадках, коли визначення складу рівноважних фаз за допомогою хімічного або інших методів аналізу ускладнено високими температурами, утворенням нестійких сполук та іншими факторами.

**Метод термічного аналізу** полягає в отриманні експериментальним шляхом даних про температуру сплаву у процесі його повільного рівномірного охолодження, побудуванні за цими даними кривих охолодження та їхньому аналізу з метою визначення температур фазових перетворень та складу рівноважних фаз.

Наприклад, треба визначити склад сплаву за його кривою охолодження ( сплав 2, рис.2.6 ). На кривій охолодження сплаву визначають температуру початку його кристалізації ( температуру, при якій змінюється нахил кривої –  $t_2'$  ). Переносять цю температуру на лінію ліквідус, і на осі складу знаходять варіанти складів сплаву, відповідні до температури початку їхньої кристалізації (  $X_2$  і  $X_2'$  ). Два варіанти складу розплаву можливі тоді, коли температура початку кристалізації невідомого сплаву потрапляє на обидві ділянки лінії ліквідус. У цьому випадку для однозначного визначення складу розплаву треба провести додаткові дослідження. До невідомого сплаву додають певну невелику кількість одного з чистих компонентів, нагрівають його до плавлення, а потім у процесі охолодження отримують температурні дані для побудування нової кривої охолодження. Далі за допомогою кривої охолодження цього сплаву і діаграми стану системи визначають його склад, і, порівнюючи з даними для розплаву 2, роблять висновок про склад вихідного розплаву. Якщо ж температура початку кристалізації досліджуваного сплаву потрапляє на одну ділянку лінії ліквідус, його склад визначається однозначно.

**Задача :** Визначити масовий вміст кожного з компонентів у рідкій і твердій фазах системи, що завдана точкою К ( рис. 2.5 ), якщо загальна маса системи становить 100 кг.

**Розв'язання:** Позначимо масу рідкої фаз  $m_{\text{рід.}}$  через  $X$ , тоді маса твердої фази  $m_{\text{ТВ}}$  дорівнює (  $100 - X$  ). Замість відрізків  $K'K$  та  $K''K$  підставимо їхню довжину (  $u$  см, мм або м). За правилом важеля отримаємо рівняння

$$\frac{X}{100-X} = \frac{3,5}{2}; \quad 2X = 3,5(100 - X); \quad 5,5X = 350; \quad X = 63,64 ;$$

$$m_{\text{рід.}} = 63,64 \text{ кг}; \quad m_{\text{ТВ}} = 100 - 63,64 = 36,36 \text{ кг}.$$

Масовий вміст компонентів А ( $m_{\text{А}}^{\text{P.}}$ ) і В ( $m_{\text{В}}^{\text{P.}}$ ) у розплаві :

$$m_{\text{А}}^{\text{P.}} = \frac{\% \text{ мас.А}^{\text{P.}} \cdot m_{\text{P.}}}{100} = \frac{47 \cdot 63,64}{100} = 29,91 \text{ кг},$$

$$m_{\text{В}}^{\text{P.}} = m_{\text{P.}} - m_{\text{А}}^{\text{P.}} = 63,64 - 29,91 = 33,73 \text{ кг}.$$

Масовий вміст компонента В у твердій фазі ( $m_{\text{В}}^{\text{ТВ.}}$ ) дорівнює масі твердої фази, тому що остання складається з 100% В;  $m_{\text{В}}^{\text{ТВ.}} = m_{\text{ТВ.}} = 36,36$  кг. Масовий вміст компонента А у твердій фазі  $m_{\text{А}}^{\text{ТВ.}} = 0$ .

### 2.5.2.2. Діаграма стану двокомпонентної системи з утворенням стійкої хімічної сполуки, що плавиться конгруентно ( без розкладання)

У такій системі компоненти утворюють стійку хімічну сполуку, склад якої позначений на осі складу  $A_xB_y$  (рис.2.7). Формулу хімічної сполуки можна визначити, якщо розрахувати індекси « x » та « y »

$$X:Y = \frac{\text{мас.}\%A}{M_A} : \frac{\text{мас.}\%B}{M_B} , \quad ( 2.8 )$$

де  $M_A$  та  $M_B$  – молярні маси відповідно компонентів A і B, мас.% A та мас.% B – вміст компонентів A і B у сполуці  $A_xB_y$ , мас.%.

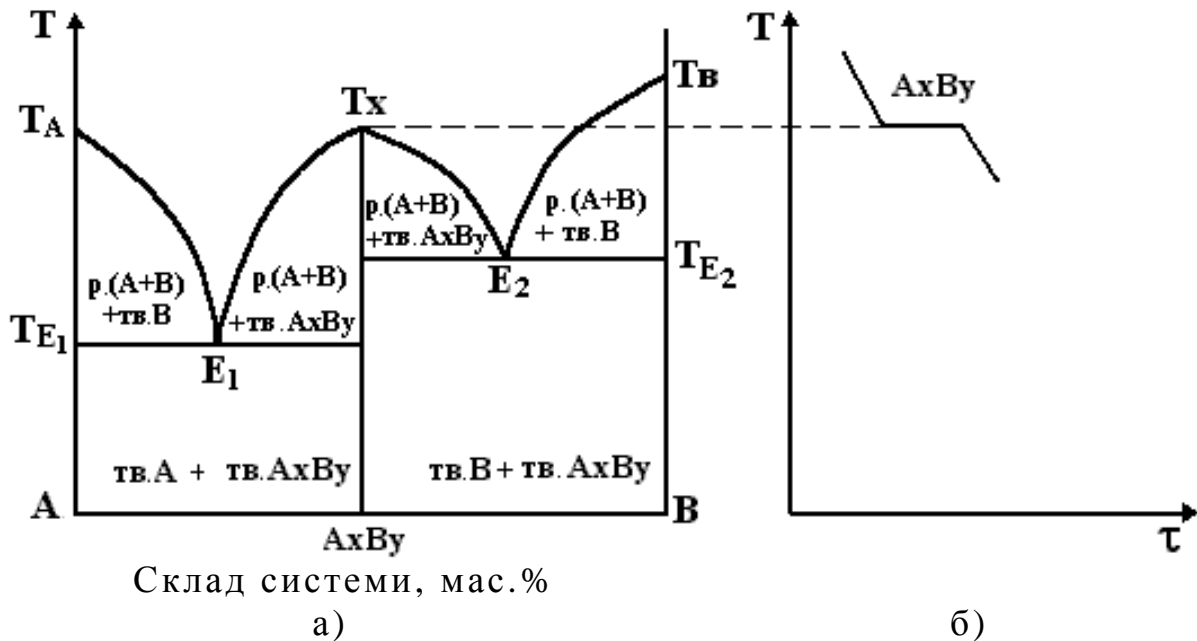
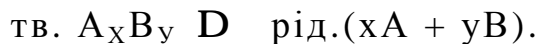


Рис.2.7. Діаграма стану двокомпонентної системи з утворенням стійкої хімічної сполуки ( а ) та крива охолодження розплаву складу  $A_xB_y$  (б)

Ця сполука існує у твердому стані до температури  $T_x$ , при якій відбувається її плавлення та дисоціація на складові:



При охолодженні розплаву, що має склад, відповідний до хімічної сполуки, при температурі  $T_x$  у розплаві відбувається хімічна реакція утворення хімічної сполуки та її кристалізація. Процес відбувається при сталій температурі, тому що супроводжується виділенням тепла, і склад рідкої фази у процесі кристалізації не змінюється.

Правило фаз стосовно розплаву складу  $A_xB_y$  при температурі  $T_X$  :  $C = 1 + 1 - 2 = 0$ . Кількість компонентів розраховують, віднімаючи кількість реакцій між компонентами від кількості індивідуальних речовин :  $K = 2 - 1 = 0$ . Кількість фаз – дві : розплав (A + B) та тв.  $A_xB_y$ . Отже, точка  $T_X$  на діаграмі відповідає нонваріантному стану системи.

$T_A E_1 T_X E_2 T_B$  – лінія ліквідус; ізотерми  $T_{E_1}$  та  $T_{E_2}$  – ділянки лінії солідус.

Ця діаграма складається з двох частин, у кожній з яких є свій евтектичний сплав – відповідно  $E_1$  та  $E_2$ . Кожній з евтектичних температур відповідає рівновага трьох фаз та нонваріантний стан системи (крім сплавів 100% A,  $A_xB_y$  та 100% B).

$T_{E_1}$ : розплав (A + B) D тв. A + тв.  $A_xB_y$  ;  $C = 2 + 1 - 3 = 0$ ;

$T_{E_2}$ : розплав (A + B) D тв. B + тв.  $A_xB_y$  ;  $C = 2 + 1 - 3 = 0$ .

Прикладом двокомпонентних систем з утворенням стійкої хімічної сполуки є системи  $SiO_2-Al_2O_3$ , Ca-Mo, Zn-Mg, Mg-Ca.

### 2.5.2.3. Діаграма стану двокомпонентної системи з утворенням нестійкої хімічної сполуки, що плавиться інконгруентно (з розкладанням)

Діаграма наведена на рис.2.8. Склад нестійкої хімічної сполуки позначено на осі складу  $A_xB_y$ . Хімічну формулу сполуки визначають за рівнянням 2.8.

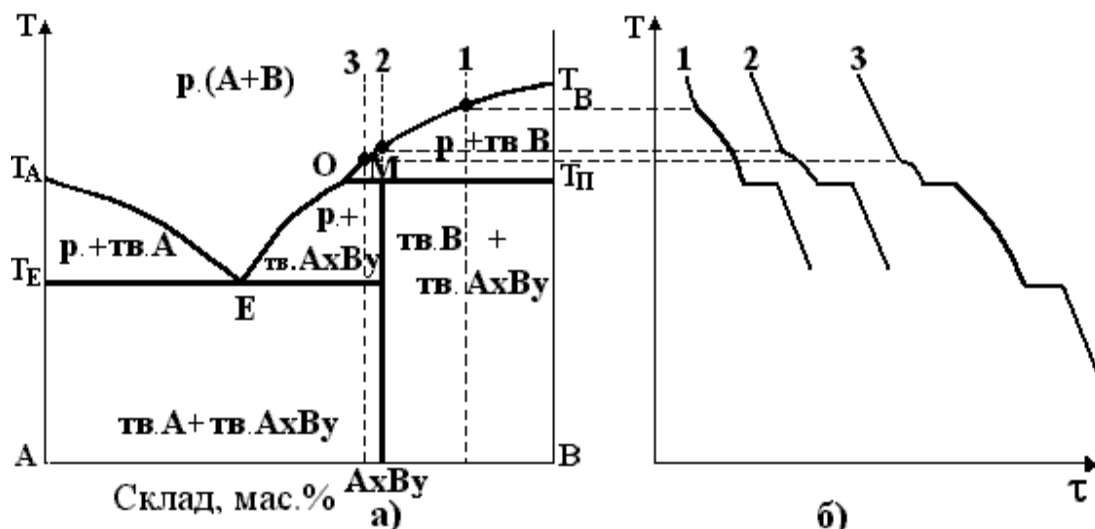
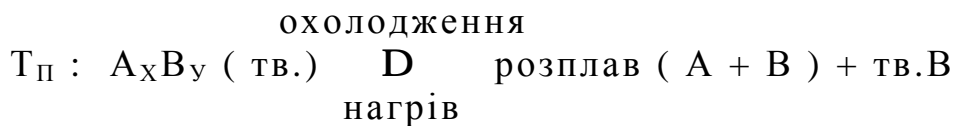


Рис.2.8. Діаграма стану двокомпонентної системи з утворенням нестійкої хімічної сполуки ( а ) та криві охолодження сплавів ( б )

Нестійка хімічна сполука існує у твердому стані до температури  $T_{\Pi}$ , яка називається **перитектичною**. При цій температурі у процесі нагрівання твердої сполуки відбувається реакція розкладання її на двокомпонентний розплав та кристали компонента В. При охолодженні розплавів, склад яких потрапляє на ділянку  $OT_{\Pi}$ , відбувається зворотна реакція утворення хімічної сполуки з двокомпонентного розплаву та кристалів компоненту В.



Кожній точці (крім 100% В та т.О) на перитектичній лінії  $OT_{\Pi}$  відповідає рівновага трьох фаз і нонваріантний стан системи.

$T_{AEOT_B}$  – лінія ліквідус; ізотерми  $T_E$  та  $MT_{\Pi}$  – ділянки лінії солідус.

Розглянемо хід кристалізації розплавів 1, 2, 3, склад яких потрапляє на ділянку  $OT_{\Pi}$ . Першою кристалічною фазою, що утворюється при охолодженні цих розплавів, є кристали компонента В. При подальшому охолодженні розплавів при перитектичній температурі  $T_{\Pi}$  відбувається перитектична реакція, внаслідок якої утворюється нестійка хімічна сполука  $A_xV_y$  з розплаву та кристалів компонента В (горизонтальна ділянка на кривих охолодження при  $T_{\Pi}$ ). Через те, що система 1 містить у надлишку компонент В (порівняно до складу  $A_xV_y$ ), після закінчення перитектичної реакції і утворення хімічної сполуки частина кристалів компонента В не прореагує і залишиться без змін. Тому сплав 1 після закінчення перитектичної реакції буде складатися з двох кристалічних фаз ( $A_xV_y$  та В), які будуть охолоджуватися без подальших перетворень.

Склад розплаву 2 співпадає зі складом нестійкої хімічної сполуки. Тому при перебігу перитектичної реакції кристали компонента В і перитектичний розплав прореагують повністю і утворять лише одну тверду фазу – кристали хімічної сполуки  $A_xV_y$ , яка буде охолоджуватися далі без фазових перетворень.

Вміст компонента В у сплаві 3 менше, ніж у складі  $A_xV_y$ . Тому при перитектичній температурі кристали компонента В повністю витратяться на утворення  $A_xV_y$ , а частина розплаву, що має склад, відповідний до т.О, буде у надлишку. При подальшому охолодженні з цього розплаву буде кристалізувати-



ся сполука  $A_xB_y$ , а склад рідкої фази при кожній температурі можна визначити на лінії ліквідус (ділянка  $OE$ ). Кристалізація сплаву 3 закінчується при евтектичній температурі. При цьому склад розплаву та температура лишаються незмінними (нижня горизонтальна ділянка на кривій охолодження сплаву 3). При температурі  $T_E$  з розплаву одночасно утворюються дві кристалічні фази -  $A$  та  $A_xB_y$ . Проекція точки перетину складу розплаву з лінією ліквідус на вісь температур визначає температуру початку кристалізації розплаву ( $T_{\text{поч}}$ ), а з лінією солідус – температуру кінця кристалізації ( $T_{\text{кін}}$ ). При евтектичній температурі система перебуває у нонваріантному стані ( $C = 2 + 1 - 3 = 0$ ). Після закінчення кристалізації суміш кристалів охолоджується без фазових перетворень.

У системах з утворенням однієї хімічної сполуки (стійкої або нестійкої) усього може утворюватися 6 фаз - тв.  $A$ , тв.  $B$ , тв.  $A_xB_y$ , рідкий ( $A$ ), рідкий ( $B$ ), розплав ( $A + B$ ), але одночасно співіснувати можуть лише 3 фази (згідно з правилом фаз  $C = 2 + 1 - \Phi$ ).

Прикладом системи з утворенням нестійкої хімічної сполуки є системи  $KCl - CuCl_2$ ,  $La_2O_3 - Al_2O_3$ ,  $CaF_2 - CaCl_2$ .

#### **2.5.2.4. Діаграма стану двокомпонентної системи з необмеженою взаємною розчинністю компонентів у рідкому та твердому стані**

Необмеженою взаємною розчинністю у твердому стані характеризуються речовини, що мають однаковий тип та близькі параметри кристалічної решітки. Це ізоморфні суміші. Прикладом є системи  $Cu - Ni$ ,  $Ag - Au$ ,  $Fe - Ni$  та інші. При кристалізації ізоморфних сумішей утворюється лише одна кристалічна фаза. Це твердий розчин заміщення, у якому частки одного компонента заміщують у вузлах кристалічної решітки частки іншого компонента. Таким чином, кожний кристал твердого розчину складається з обох компонентів, вміст яких може коливатися у широких межах. Загальний вигляд діаграми стану двокомпонентної системи з необмеженою взаємною розчинністю компонентів у твердому та рідкому стані наведено на рис. 2.9(а).

$T_A1'T_B$  – лінія ліквідус, вище неї система перебуває у рідкому гомогенному стані.

$T_A1''T_B$  – лінія солідус, нижче якої система перебуває у твердому гомогенному стані.

Поле, що знаходиться між лініями ліквідус і солідус, містить 2 фази – розплав (А + В) та твердий розчин (А + В). У цьому полі система перебуває у гетерогенному стані.

Розглянемо кристалізацію розплаву 1, що містить обидва компоненти. Графічно хід кристалізації зображено на рис.2.9(б).

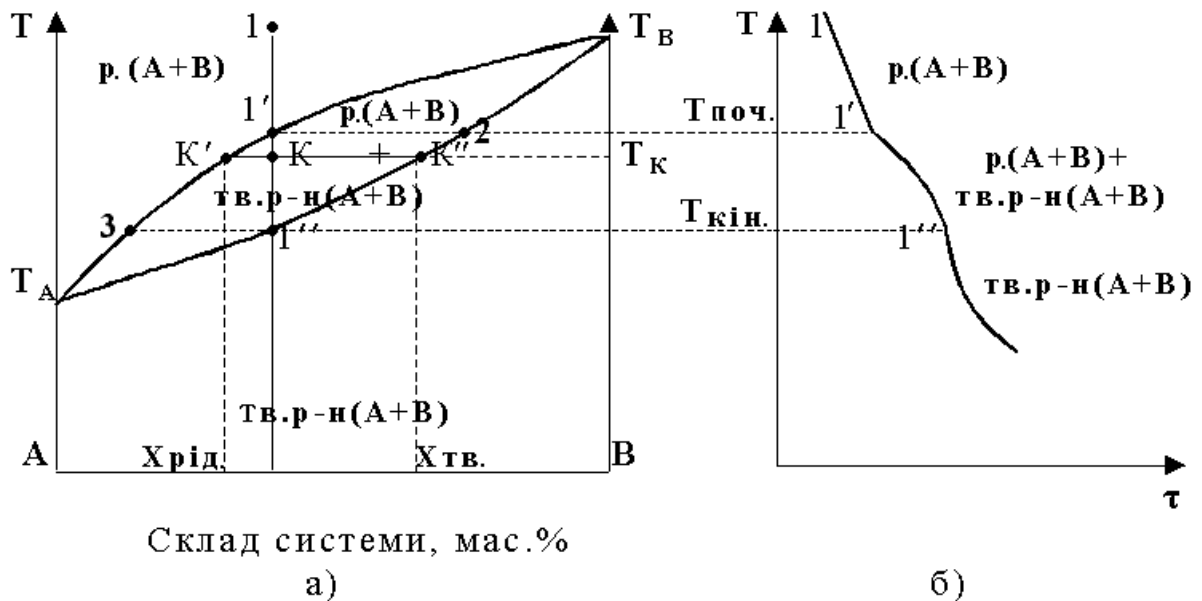


Рис.2.9. Діаграма стану двокомпонентної системи з необмеженою взаємною розчинністю компонентів у рідкому та твердому стані ( а ) та крива охолодження двокомпонентного розплаву ( б )

Ділянка 11' на кривій відповідає процесу охолодження розплаву до початку кристалізації. Проекція точки перетину складу розплаву з лінією ліквідус на вісь температур визначає температуру початку кристалізації розплаву ( $T_{\text{поч}}$ ), а з лінією солідус – температуру кінця кристалізації ( $T_{\text{кін}}$ ). Ділянка 1'1'' на кривій охолодження відповідає процесу кристалізації розплаву. Система на протязі усього процесу містить дві фази – розплав (А+В) та кристали твердого розчину (А+В). Особливістю кристалізації розплавів у таких системах є те, що склад твердої і рідкої фаз у процесі кристалізації безперервно змінюється, тому і температура кристалізації буде змінюватися разом із складом фаз. На кривій охолодження даного розплаву відсутні горизонтальні ділянки. Склад твердого розчину при будь-якій температурі визначають на лінії солідус, рідкої – на лінії ліквідус. Склад перших кристалів, що утворюються з розплаву 1 при температурі початку кристалізації ві-

дповідіає складу твердого розчину у т.2. Склад останньої краплі розплаву при температурі кінця кристалізації відповіає складу розплаву у т.3. Наприкінці кристалізації склад твердого розчину співпадає зі складом вихідного розплаву. Після закінчення кристалізації сплав охолоджується без будь-яких фазових перетворень (нижня ділянка кривої охолодження).

Склад рівноважних фаз у системі 1 при температурі  $T_K$ : т.К' визначає склад рідкої фази, проекція її на вісь складу –  $X_{рід.}$ ; т.К'' визначає склад твердої фази, проекція її на вісь складу –  $X_{тв.}$ . Правило важеля для т.К :

$$\frac{m_{рід.}}{m_{тв.}} = \frac{K''K}{K'K}$$

Число ступенів вільності у полях діаграми:

$C_{гом.} = 2 + 1 - 1 = 2$  ( верхня та нижня гомогенні області діаграми );  $C_{гет.} = 2 + 1 - 2 = 1$  ( середня гетерогенна область діаграми ). Безваріантний стан система має лише у точках  $T_A$  та  $T_B$ , тому що ці точки відповідають стану однокомпонентної системи, що складається з двох рівноважних фаз ( розплаву чистого компонента та його кристалів ),  $C = 1 + 1 - 2 = 0$ .

Якщо температури плавлення чистих компонентів не дуже розрізняються, на діаграмі плавлення ( рис.2.10,а) можуть спостерігатися екстремальні точки ( мінімум, максимум ), у яких система при фазовому перетворенні складається з двох рівноважних фаз однакового складу. Кристалізація розплавів, склад яких відповіає екстремальним точкам на діаграмі, відбувається при сталій температурі ( рис.2.10,б ).

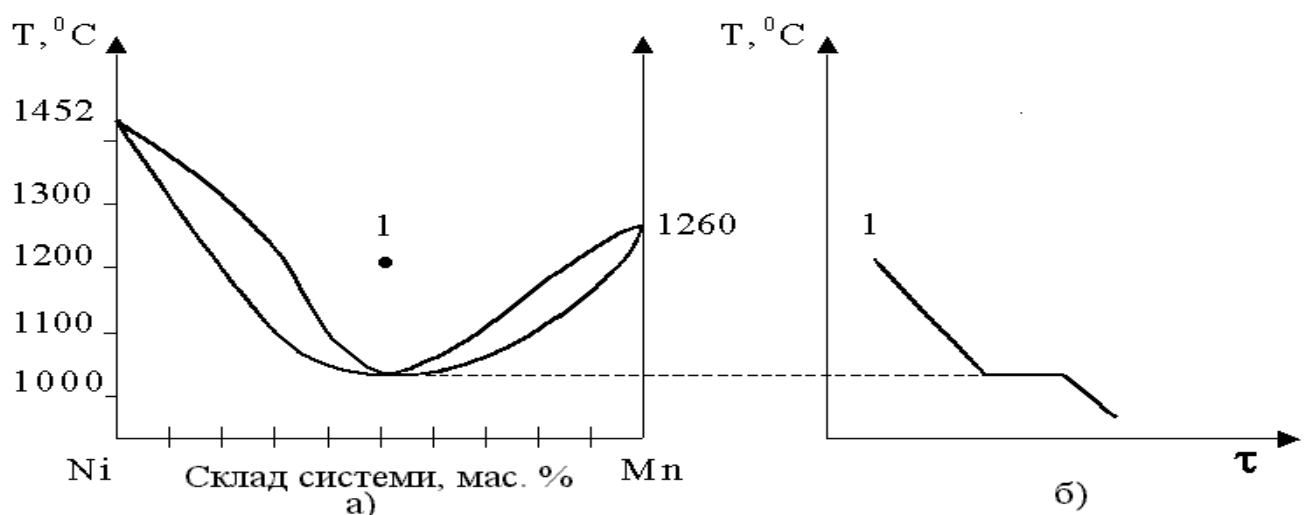


Рис.2.10. Діаграма стану системи Mn-Ni ( а) та крива охолодження розплаву 1 ( б )

#### 2.5.2.5. Визначення теплоти плавлення чистого

## КОМПОНЕНТА

За допомогою діаграм плавкості можна визначати не тільки фазовий стан систем за певних умов і температури фазових перетворень. Згідно з інтегральною формою рівняння Шредера ( 2.9 ) можна за діаграмами стану розрахувати теплоту плавлення кожного з компонентів.

$$\Delta H_{\text{пл.А}} = \frac{R \cdot (T_{\text{пл.А}})^2 \cdot X_{\text{В}}^{\text{р}} \cdot (1-K)}{\Delta T_{\text{пл.}}}, \quad (2.9)$$

де  $\Delta H_{\text{пл.А}}$  – мольна теплота плавлення компонента А, Дж/моль;  $R$  – газова стала, Дж/моль·К;  $T_{\text{пл.А}}$  – температура плавлення компонента А, К;  $\Delta T_{\text{пл.}} = T_{\text{пл.А}} - T_{\text{пл.доп.}}$  – різниця температур плавлення компонента А та допоміжного сплаву, К;  $X_{\text{В}}^{\text{р}}$  – мольна частка компонента В у розплаві при температурі плавлення допоміжного сплаву;  $K = X_{\text{В}}^{\text{тв.}} / X_{\text{В}}^{\text{р}}$ ;  $X_{\text{В}}^{\text{тв.}}$  – мольна частка компонента В у твердій фазі при температурі плавлення допоміжного сплаву.

Допоміжний сплав обирають таким чином, щоб вміст компонента В у ньому складав не більше 10%, тобто поблизу чистого компонента А.

Розглянемо розрахунок теплоти плавлення міді у системі Cu – Pd ( рис.2.11 ).

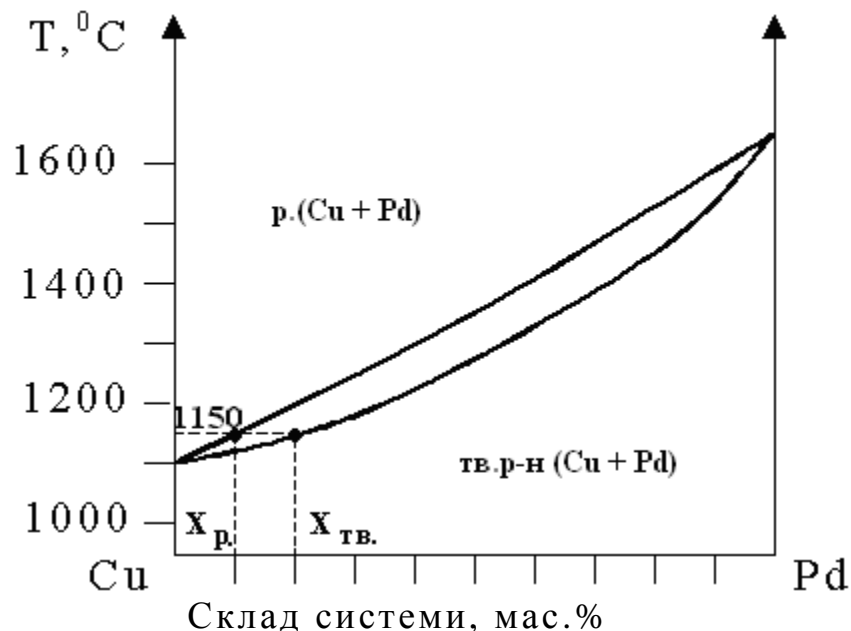


Рис.2.11. Діаграма стану системи Cu – Pd

$$\Delta H_{\text{пл.Сu}} = \frac{R \cdot (T_{\text{пл.Сu}})^2 \cdot X_{\text{Pd}}^{\text{р}} \cdot (1-K)}{\Delta T_{\text{пл.}}}$$

$T_{плCu} = 1100 + 273 = 1373$  К. Допоміжний сплав містить 10% Pd, 90% Cu. Температура плавлення допоміжного сплаву –  $1150^{\circ}\text{C}$  ( $1423$  К). При температурі плавлення допоміжного сплаву склад твердої фази – 20% Pd, 80% Cu; склад розплаву – 10% Pd, 90% Cu.

Мольна частка паладію у розплаві

$$X_{Pd}^{p.} = \frac{\frac{\text{мас.}\% Pd^{p.}}{M_{Pd}}}{\frac{\text{мас.}\% Pd^{p.}}{M_{Pd}} + \frac{\text{мас.}\% Cu^{p.}}{M_{Cu}}} = \frac{\frac{10}{106,4}}{\frac{10}{106,4} + \frac{90}{63,54}} = 0,062.$$

Мольна частка паладію у твердій фазі:

$$X_{Pd}^{тв.} = \frac{\frac{\text{мас.}\% Pd^{тв.}}{M_{Pd}}}{\frac{\text{мас.}\% Pd^{тв.}}{M_{Pd}} + \frac{\text{мас.}\% Cu^{тв.}}{M_{Cu}}} = \frac{\frac{20}{106,4}}{\frac{20}{106,4} + \frac{80}{63,54}} = 0,13;$$

$$X_{Pd}^{тв.} = \frac{\frac{\text{мас.}\% Pd^{тв.}}{M_{Pd}}}{\frac{\text{мас.}\% Pd^{тв.}}{M_{Pd}} + \frac{\text{мас.}\% Cu^{тв.}}{M_{Cu}}} = \frac{\frac{20}{106,4}}{\frac{20}{106,4} + \frac{80}{63,54}} = 0,13;$$

$$K = \frac{X_{Pd}^{тв.}}{X_{Pd}^{p.}} = \frac{0,13}{0,062} = 2,1;$$

$$\Delta H_{пл.Cu} = \frac{8,31 \cdot 1373^2 \cdot 0,062 \cdot (1-2,1)}{1373-1423} = 21368 \text{ Дж/моль.}$$

Якщо у системі кристалізуються не тверді розчини, а чисті компоненти, рівняння Шредера має спрощений вигляд, тому що  $X_B^{тв.} = 0$ ,  $K = 0$  :

$$\Delta H_{пл.A} = \frac{R \cdot (T_{пл.A})^2 \cdot X_B^{тв.}}{\Delta T_{пл.}} \quad (2.10)$$

### 2.5.2.6. Діаграми стану двокомпонентних систем з обмеженою розчинністю компонентів у твердому стані

Обмежена розчинність компонентів у твердому стані обумовлена тим, що ці компоненти здатні утворювати тверді розчини впровадження (а і b), в яких частки одного компонента розміщуються між вузлами кристалічної решітки другого компонента. Але об'єм цих порожнин є обмеженим, отже і взаємна розчинність у твердому стані виявляється обмеженою. При утворенні твердих розчинів впровадження атоми або молекули двох компонентів сильно розрізняються за своїми розмірами (наприклад, тверді розчини у металах металоїдів – бору, вуглецю, водню, азоту, сірки).

Розрізняють два типи діаграм з обмеженою взаємною розчинністю компонентів у твердому стані: з **евтектичним та перитектичним перетвореннями**. Перший тип діаграми властивий системам, що складаються з компонентів, які мають близькі температури плавлення, а тверді розчини являються стійкими при нагріванні до температури їхнього плавлення (рис.2.12,а). Твердий розчин a містить переважно компонент A і невелику кількість компонента B (розчин компонента B у компоненті A). Твердий розчин b містить переважно компонент B і невелику кількість компонента A (розчин компонента A у компоненті B). Обмежена розчинність компонентів у

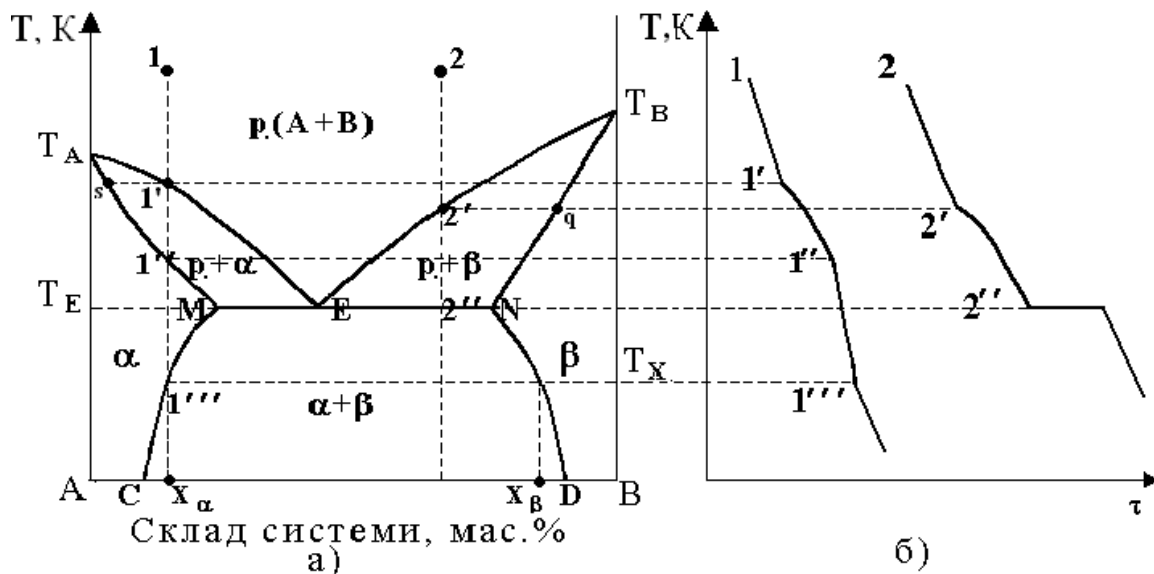


Рис.2.12. Діаграма стану двокомпонентної системи з обмеженою розчинністю компонентів у твердому стані з **евтектичним перетворенням** (а) та криві охолодження сплавів (б)

твердому стані зображена на діаграмі лініями MC (розчинність B у A, склад a) та ND (розчинність A у B, склад b). Зі

зниженням температури взаємна розчинність компонентів зменшується.

$T_A E T_B$  – лінія ліквідус;  $T_A M N T_B$  – лінія солідус;  $T_E$  – евтектична температура,  $E$  – евтектичний сплав.

Верхнє, ліве та праве поля діаграми містять кожне лише одну фазу - відповідно розплав  $(A+B)$ , твердий розчин  $a$  або  $b$ . Кожне з цих полів відповідає гомогенному біваріантному стану системи ( $C = 2+1-1 = 2$ ). Інші поля містять по 2 фази, отже відповідають гетерогенному моноваріантному стану системи ( $C = 2+1-2 = 1$ ).

Точки на лінії  $MN$  характеризуються рівновагою трьох рівноважних фаз – розплав  $(A+B)$   $D$   $a$  +  $b$  та нонваріантним станом ( $C = 2+1-3=0$ ).

Розглянемо кристалізацію сплавів 1 та 2 (рис.2.12,б).

Температура початку кристалізації сплаву 1 відповідає температурі точки  $1'$ , а температура кінця кристалізації – температурі точки  $1''$ . При охолодженні склад рідкої фази у процесі кристалізації змінюється по лінії ліквідус (ділянка  $1'E$ ), а склад твердої фази – по лінії солідус (ділянка  $sM$ ). Після закінчення кристалізації сплав містить одну тверду фазу – твердий розчин впровадження ( $a$ ), який охолоджується без фазових перетворень до  $t.1'''$ . Нижче цієї температури внаслідок зменшення розчинності компонента  $B$  у компоненті  $A$  відбувається перекристалізація сплаву у твердому стані. Надлишок компонента  $B$  виділяється у вигляді твердого розчину  $b$ . При температурі  $T_x$  склад твердого розчину  $a$  відповідає  $X_a$  на осі складу, склад твердого розчину  $b$  -  $X_b$ . При подальшому охолодженні склад твердих фаз безперервно змінюється, склад  $a$  - по лінії  $MC$ , склад  $b$  - по лінії  $ND$ .

При охолодженні розплаву 2 до  $t.2'$  відбувається зниження температури без фазових перетворень. Початок його кристалізації відповідає точці  $2'$ , кінець кристалізації – точці  $2''$ . В інтервалі температур  $T_{2'}$  -  $T_{2''}$  у системі присутні дві фази – розплав  $(A+B)$  і твердий розчин  $b$ . Склад твердого розчину визначається на лінії солідус (ділянка  $qN$ ), а склад розплаву – на лінії ліквідус (ділянка  $2'E$ ). Система цілком переходить у твердий стан при евтектичній температурі, коли з розплаву одночасно утворюються два тверді розчини -  $a$  і  $b$ .

При охолодженні нижче температури  $T_E$  відбувається перекристалізація обох твердих розчинів, склад яких за будь-якої температури визначається на лініях обмеженої розчинності  $MC$  (склад  $a$ ) і  $ND$  (склад  $b$ ).

Другий тип двокомпонентної діаграми з обмеженою розчинністю компонентів у твердому стані з **перитектичним перетворенням** спостерігається тоді, коли температури плавлення чистих компонентів сильно розрізняються між собою, а один з твердих розчинів (**b**) є стійким лише до певної температури  $T_{\Pi}$  (рис.2.13,а).

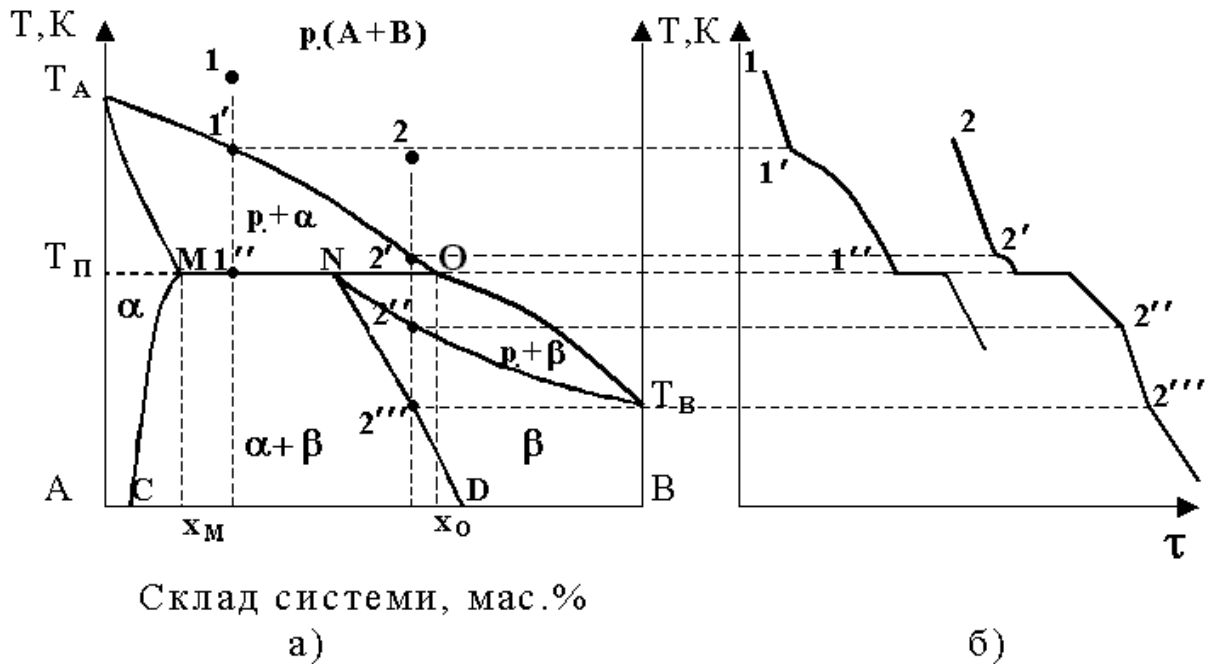


Рис.2.13. Діаграма стану двокомпонентної системи з обмеженою розчинністю компонентів у твердому стані з **перитектичним перетворенням** ( а ) та криві охолодження сплавів ( б )

Твердий розчин впровадження **b** існує нижче температури  $T_{\Pi}$ , що називається **перитектичною**. При нагріванні до цієї температури він розкладається на розплав, склад якого визначається точкою **O** на лінії ліквідус ( $X_O$ ), та твердий розчин **a**, склад якого визначається на лінії солідус точкою **M** ( $X_M$ ). У процесі охолодження розплавів при перитектичній температурі відбувається зворотна реакція утворення твердого розчину **b** з розплавів та твердого розчину **a**. Ізотерма **OM** відповідає рівновазі трьох фаз і нонваріантному стану системи.

$T_A O T_B$  – лінія ліквідус,  $T_A M N T_B$  – лінія солідус. **MC** та **ND** – лінії обмеженої розчинності компонентів у твердому стані ( **MC** – розчинність компонента **B** у **A**, **ND** – розчинність компонента **A** у **B** ).

Розглянемо процеси, що відбуваються при кристалізації систем, позначених на рис.2.13(а) точками **1** і **2**.



Охолодження сплаву 1 до початку кристалізації відповідає ділянці 11' на кривій охолодження. Температура точки 1' на лінії ліквідус відповідає початку кристалізації сплаву. З розплаву утворюються кристали твердого розчину **a**, склад яких при охолодженні визначається на лінії  $T_{AM}$ , а склад розплаву змінюється по лінії ліквідус (ділянка 1'O). В інтервалі температур  $T_{1'}-T_{1''}$  у системі співіснують дві фази – твердий розчин **a** та розплав (A+B). При перитектичній температурі  $T_{\Pi}$  відбувається утворення твердого розчину **b** з розплаву та кристалів **a**. Під час перитектичної реакції склад розплаву залишається незмінним, тому на кривій охолодження цій температурі відповідає горизонтальна ділянка. На утворення твердого розчину **b** при перитектичній температурі рідка фаза витрачається повністю, а твердий розчин **a** - частково. Після закінчення реакції система містить два твердих розчини - **a** і **b**. Склад твердих розчинів при охолодженні нижче перитектичної температури безперервно змінюється по лініях обмеженої розчинності компонентів у твердому стані (склад **a** - по лінії MC, склад **b** - по лінії ND). Отже, охолодження твердих розчинів супроводжується їхньою перекристалізацією у твердому стані.

Хід кристалізації сплаву 2 дещо відрізняється від попереднього. При охолодженні цього сплаву до перитектичної температури відбуваються ті ж самі процеси – спочатку охолодження розплаву (ділянка 22' на кривій охолодження), потім – кристалізація твердого розчину **a** ( $2'T_{\Pi}$ ). Кількість кристалів **a**, що утворюються до перитектичної температури  $T_{\Pi}$ , є незначною порівняно до кількості розплаву. Тому при перебігу перитектичної реакції кристали **a** витратяться повністю, а розплав – лише частково. Перитектична реакція відбувається при сталій температурі (горизонтальна ділянка на кривій охолодження). Після її закінчення система 2 складається з твердого розчину **b** і розплаву (A+B). При подальшому охолодженні триває кристалізація розплаву з утворенням твердого розчину **b**. Склад розплаву при охолодженні змінюється по лінії ліквідус (ділянка  $OT_B$ ), склад твердого розчину **b** - по лінії солідус (ділянка  $NT_B$ ). Кристалізація розплаву закінчується у точці 2'' на лінії солідус, після чого система 2 складається лише з одної твердої фази – твердого розчину **b**. Подальше охолодження відбувається до  $T_{2''}$  без фазових перетворень (ділянка 2''2''' на кривій охолодження). Нижче  $T_{2''}$  внаслідок

зменшення взаємної розчинності компонентів у твердому стані, відбувається перекристалізація твердого розчину **b** з утворенням другої твердої фази - твердого розчину **a**. Процес охолодження твердих розчинів нижче  $T_2''$  супроводжується зміною їхнього складу по лініях обмеженої розчинності компонентів у твердому стані. У процесі перекристалізації при зниженні температури вміст розчиненого компонента у складі твердих розчинів зменшується.

### **2.5.3. Діаграми стану трикомпонентних систем**

#### **2.5.3.1. Діаграма стану трикомпонентної системи з необмеженою розчинністю компонентів у рідкому стані та відсутністю взаємної розчинності у твердому стані**

У трикомпонентних системах змінними параметрами стану є тиск та температура (зовнішні), вміст двох компонентів (внутрішні). Звичайно дослідження трикомпонентних конденсованих систем ведуть за умови сталого тиску (наближеного до атмосферного). Залежність фазових рівноваг у трикомпонентних системах від трьох змінних параметрів (температури та двох концентрацій  $C_1$  та  $C_2$ ) зображується у вигляді об'ємної фігури, що є тригранною призмою (рис.1.15,а). Основою призми є рівнобічний трикутник складу системи, а висотою – вісь температур. Вершини рівнобічного трикутника відповідають чистим речовинам А,В і С. Усі точки, що лежать на бічних сторонах трикутника, відповідають складу двокомпонентних систем. Точки, що знаходяться всередині трикутника, відображають склад трикомпонентних систем. Бічні сторони (грані) призми є діаграмами стану двокомпонентних систем.

Визначення складу трикомпонентної системи за методом Розебома базується на одній з властивостей концентраційного трикутника: усі точки, що належать прямій, паралельній одній зі сторін трикутника, відповідають постійному вмісту того компонента, вершина якого лежить проти цієї сторони.

Наприклад, треба визначити вміст кожного компонента у сплаві, позначеному точкою К на рис.2.15(б).

Для визначення вмісту компонента А треба через т.К провести пряму  $b_1c_1$  паралельно ВС. Вміст компонента А визначають на сторонах трикутника АВ і АС, кожна з яких відповідає складу двокомпонентної системи і сумарний вміст обох

компонентів у кожній точці на них дорівнює 100%. Отже,  $% A = Bb_1 = Cc_1$ .

Для визначення вмісту компонента В проводимо через т.К лінію  $a_1c_2$  паралельно АС.  $%B = Aa_1 = Cc_2$ .

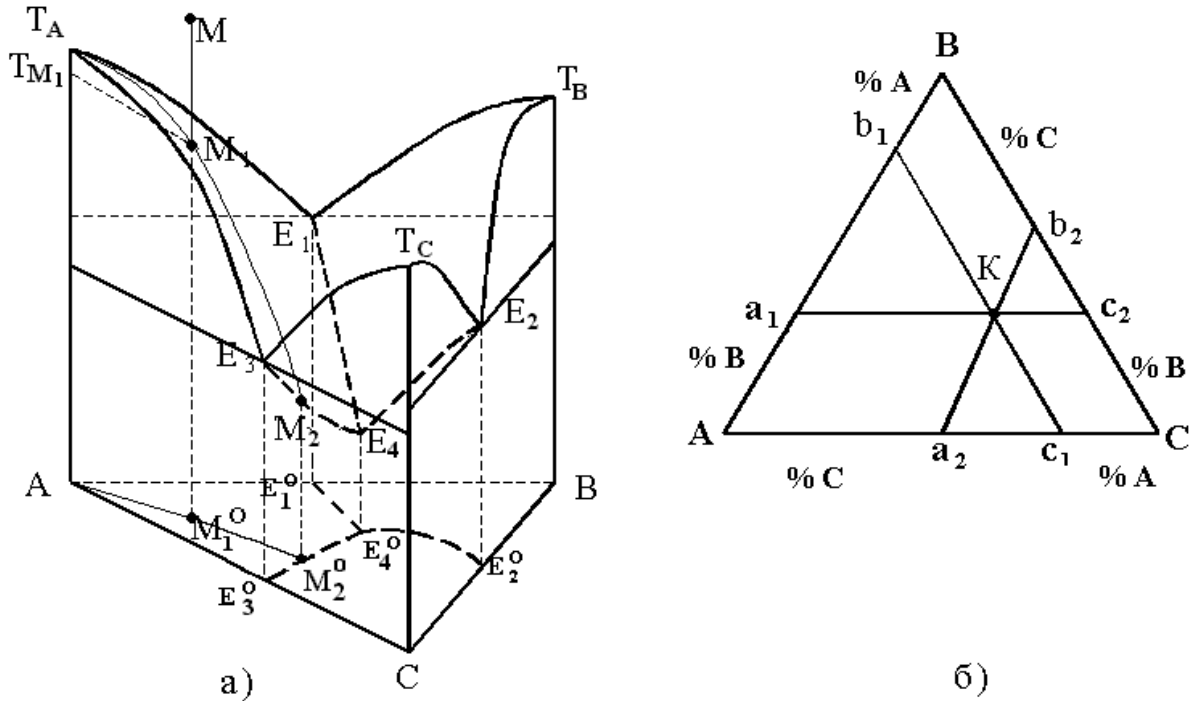


Рис.2.15. Діаграма стану трикомпонентної системи ( з потрійною евтектикою ) (а) та трикутник складу системи (б)

Для визначення вмісту компонента С проводимо через т.К лінію  $a_2b_2$  паралельно АВ.  $%C = Aa_2 = Bb_2$ , або визначивши вміст компонентів А і В, можна розрахувати

$$%C = 100 - \%A - \%B.$$

На ребрах призми позначені температури плавлення чистих компонентів А, В і С – відповідно  $T_A$ ,  $T_B$  і  $T_C$  (рис.2.15, а). Зверху діаграма обмежена поверхнею ліквідус, що складається з ділянок  $T_A E_1 E_4 E_3 T_A$ ,  $T_B E_2 E_4 E_1 T_B$ ,  $T_C E_3 E_4 E_2 T_C$ . Вище неї система перебуває у рідкому стані. На кожній з ділянок поверхні ліквідус при охолодженні розплавів відбувається кристалізація одного з компонентів ( саме того, чия температура плавлення належить до даної ділянки). Так, на поверхні  $T_A E_1 E_4 E_3 T_A$  починається кристалізація компонента А, на поверхні  $T_B E_2 E_4 E_1 T_B$  – компонента В, на поверхні  $T_C E_3 E_4 E_2 T_C$  – компонента С.

Ділянки поверхні ліквідус перетинаються по лініях подвійних евтектик  $E_1E_4$ ,  $E_2E_4$ ,  $E_3E_4$ . На цих лініях усі точки відповідають рівновазі трьох фаз :

на лінії  $E_1E_4$  - тв.А + тв.В **D** розплав ( А + В + С );

на лінії  $E_2E_4$  - тв.В + тв.С **D** розплав ( А + В + С );

на лінії  $E_3E_4$  - тв.А + тв.С **D** розплав ( А + В + С ).

Лінії подвійних евтектик збігаються у точці  $E_4$ , що має назву **потрійної евтектики** і відповідає рівновазі чотирьох фаз: тв.А + тв.В + тв.С **D** розплав ( А + В + С ). Розплав, що має склад, відповідний до  $E_4$ , відповідає найбільш легкоплавкому сплаву в цій системі. Ізотермічна площина, що проходить через точку  $E_4$ , є поверхнею солідус даної системи.

Розглянемо хід кристалізації розплаву, стан якого позначений точкою М ( рис.2.15, а). При охолодженні цього розплаву його кристалізація починається при температурі, що відповідає  $t.M_1$ , коли температура системи добігає поверхні ліквідус. Перші кристали – кристали компонента А. При подальшому охолодженні склад розплаву змінюється по лінії  $T_A M_1 M_2$ , а тверда фаза має склад 100% А. Коли склад розплаву при охолодженні досягне лінії подвійної евтектики  $E_3E_4$ , з розплаву одночасно кристалізуються обидва компоненти А і С. Склад розплаву при зниженні температури змінюється по лінії подвійної евтектики - ділянка  $M_2E_4$ . Закінчується кристалізація розплаву при температурі потрійної евтектики  $T_{E_4}$ , коли з розплаву одночасно утворюються кристали усіх трьох компонентів. При температурі потрійної евтектики склад розплаву залишається незмінним, і температура системи не змінюється до кінця кристалізації. Після закінчення кристалізації сплав М буде складатися з первинних кристалів компонента А, подвійної евтектики ( тв.А + тв.С ), потрійної евтектики ( тв.А + тв.В + тв.С ). Первинні кристали компонента А і кристали цього компонента у складі евтектик розрізняються лише за розмірами ( первинні мають більший розмір ) та формою, але їхній склад і властивості однакові. Отже сплав у твердому стані містить три кристалічні фази : тв.А + тв.В + тв.С.

Користування об'ємною діаграмою для практичних цілей є, хоча і наочним, але достатньо складним. Тому, щоб отримати плоске зображення потрійної діаграми, її зображують у вигляді проекції на площину концентраційного трикутника.

Розтинаючи об'ємну діаграму ізотермічними поверхнями при різних температурах та проектуючи лінії їхнього перетину з поверхнями ліквідус на площину трикутника складу, отрима-

ємо ряд ізотермічних проєкцій, що відображають рельєф поверхні ліквідус. За допомогою цих ізотерм можна визначати на плоскому зображенні діаграми температури фазових перетворень, що відбуваються зі сплавами при їхньому охолодженні або нагріванні ( рис.2.16).

Розглянемо фазові рівноваги у потрійній системі Bi-Sn-Pb, яка характеризується необмеженою розчинністю компонентів у рідкому стані та відсутністю взаємної розчинності у твердому стані ( з потрійною евтектикою ) – рис.2.16.

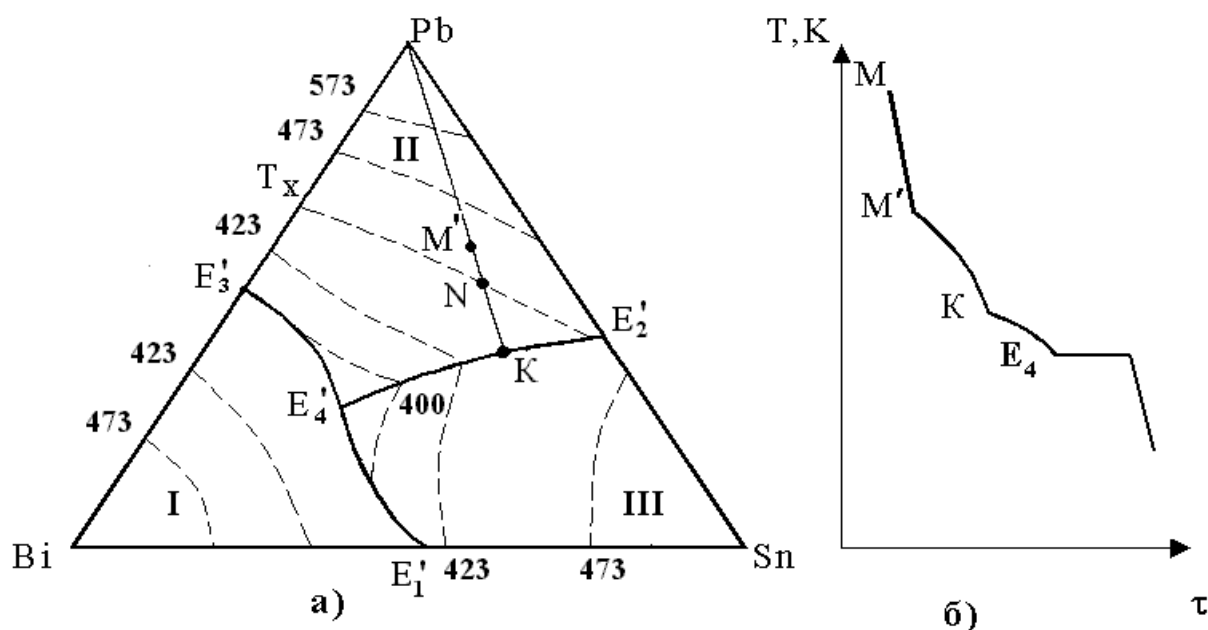


Рис.2.16. Проекція діаграми стану Bi-Sn-Pb на площину концентраційного трикутника (а) та крива охолодження сплаву М ( б)

Фазові рівноваги у полях діаграми :

- I. тв. Bi + розплав (Bi+Sn+Pb ), 2 фази,  $C = 3 + 1 - 2 = 2$ ;
- II. тв. Pb + розплав (Bi+Sn+Pb ), 2 фази,  $C = 2$ ;
- III. тв. Sn + розплав (Bi+Sn+Pb ), 2 фази,  $C = 2$ .

Фазові рівноваги на лініях діаграми :

- $E_1'E_4'$  - тв. Bi + тв. Sn + розплав (Bi+Sn+Pb );
  - $E_2'E_4'$  - тв. Sn + тв. Pb + розплав (Bi+Sn+Pb);
  - $E_3'E_4'$  - тв. Pb + тв. Bi + розплав (Bi+Sn+Pb );
- } 3 фази;  
}  $C=3+1-3=1$

Безваріантний стан мають системи, якщо їхній стан відповідає точкам  $T_{Bi}\zeta$ ,  $T_{Sn}\zeta$ ,  $T_{Pb}\zeta$ ,  $E_1\zeta$ ,  $E_2\zeta$ ,  $E_3\zeta$ ,  $E_4\zeta$ .

- $T_{Bi}\zeta$  - тв. Bi + розплав ( 100% Bi );
  - $T_{Sn}\zeta$  - тв. Sn + розплав ( 100% Sn);
  - $T_{Pb}\zeta$  - тв. Pb + розплав ( 100% Pb);
- } 2 фази;  
}  $C = 1 + 1 - 2 = 0$

$E_1\zeta$  - тв.  $Bi$  + тв.  $Sn$  + розплав ( $Bi + Sn$ ); } 3 фази;  
 $E_2\zeta$  - тв.  $Sn$  + тв.  $Pb$  + розплав ( $Sn + Pb$ ); }  $C = 2+1-3=0$ .  
 $E_3\zeta$  - тв.  $Pb$  + тв.  $Bi$  + розплав ( $Pb + Bi$ ); }  
 $E_4\zeta$  - тв.  $Bi$  + тв.  $Sn$  + тв.  $Pb$  + розплав ( $Bi+Sn+Pb$ ); 4 фази;  
 $C = 3 + 1 - 4 = 0$ .

Розглянемо хід кристалізації розплаву, склад якого позначений точкою  $M'$  на рис.2.16.

Первинний стан розплаву, позначений точкою  $M$ , заходиться вище поверхні ліквідус. Коли розплав при охолодженні досягає поверхні ліквідус, починається його кристалізація. Температура початку кристалізації визначається положенням т. $M'$ , яка знаходиться на поверхні ліквідус. Точка  $M'$  потрапляє між ізотермами 473 та 423 К, отже температура початку кристалізації становить близько 460 К. Перші кристали, що утворюються – кристали  $Pb$ . Щоб визначити склад розплаву, рівноважного з кристалами  $Pb$  при охолодженні розплаву, з'єднують т. $M'$  з вершиною  $Pb$  та подовжують лінію до найближчої подвійної евтектики. Склад рівноважного розплаву змінюється при охолодженні по лінії  $M'K$ . Коли склад розплаву співпадає з точкою  $K$ , з розплаву починають одночасно кристалізуватися два види кристалів - тв. $Sn$ +тв. $Pb$ . Склад розплаву при цьому змінюється по лінії подвійної евтектики у бік  $E_4'$ . Кінець кристалізації сплаву відповідає температурі  $T_{E_4'}$ , коли з розплаву одночасно утворюються кристали усіх трьох компонентів. Склад розплаву і відповідно його температура до кінця кристалізації залишаються незмінними. Графічне зображення ходу кристалізації розплаву  $M$  наведено на рис. 2.16 (б).

За допомогою діаграми можна визначити хімічний склад та фазовий стан системи, температури фазових перетворень, а також маси рівноважних фаз і маси компонентів у кожній з них при даній температурі із застосуванням правила важеля у трикомпонентних системах.

**Задача:** Визначити маси рівноважних фаз у системі, що завдана т. $M'$  на рис.2.16(а) при температурі  $T_x$ ; загальна маса системи складає 200 кг.

При температурі  $T_x$  склад розплаву, рівноважного з кристалами  $Pb$ , відповідає точці  $N$ , що є точкою перетину лінії  $PbM'K$  з ізотермою  $T_x$ . Масі розплаву ( $m_p$ ) відповідає відрізок  $M'Pb$ , а масі кристалів ( $m_{тв.}$ ) -  $M'N$ . Згідно з правилом важеля :

$$\frac{m_p}{m_{тв.}} = \frac{M'Pb}{M'N} ;$$

Позначимо  $m_p$  через «  $x$  », тоді  $m_{тв.} = 200 - x$ ;  
 $\frac{x}{200-x} = \frac{5}{1}$ ;  $m_p = 166,7$  кг;  $m_{тв.} = 200 - 166,7 = 33,3$  кг.

### 2.5.3.2. Діаграма стану трикомпонентної системи з утворенням однієї подвійної хімічної сполуки, що плавиться конгруентно

Компоненти А і В утворюють стійку хімічну сполуку  $A_xB_y$  (рис. 2.17). Бічна сторона АВ концентраційного трикутника є проекцією діаграми стану двокомпонентної системи з утворенням стійкої хімічної сполуки, подібної до діаграми на рис. 2.7.

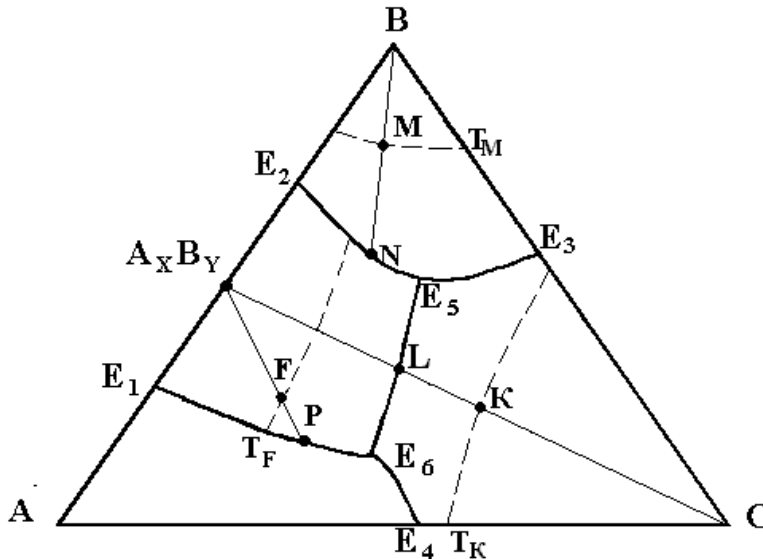


Рис.2.17. Діаграма стану трикомпонентної системи з утворенням однієї подвійної хімічної сполуки, що плавиться конгруентно

Точки А, В,  $A_xB_y$  відповідають проекціям температур плавлення відповідно компонентів А і В та хімічної сполуки  $A_xB_y$ .  $E_1$  та  $E_2$  – подвійні евтектики, що відповідають рівновазі трьох фаз:

$E_1$  - тв.А + тв. $A_xB_y$  + розплав ( А+В );

$E_2$  - тв.В + тв. $A_xB_y$  + розплав ( А+В ).

Фазові рівноваги в полях діаграми :

$BE_2E_5E_3$  – тв.В + розплав ( А+В+С );

$CE_4E_6E_5E_3$  – тв.С + розплав ( А+В+С );

$AE_1E_6E_4$  – тв.А + розплав ( А+В+С );

$A_xV_yE_1E_6E_5E_2$  – тв. $A_xV_y$  + розплав (  $A+B+C$  ).

Фазові рівноваги на лініях діаграми:

$E_1E_6$  – тв. $A$  + тв. $A_xV_y$  + розплав (  $A+B+C$  );

$E_2E_5$  – тв. $B$  + тв. $A_xV_y$  + розплав (  $A+B+C$  );

$E_3E_5$  – тв. $B$  + тв. $C$  + розплав (  $A+B+C$  );

$E_4E_6$  – тв. $A$  + тв. $C$  + розплав (  $A+B+C$  );

$E_5E_6$  – тв. $C$  + тв. $A_xV_y$  + розплав (  $A+B+C$  ).

Потрійні евтектики  $E_5$  та  $E_6$  відповідають рівновазі чотирьох фаз:

$E_5$  – тв. $B$  + тв. $A_xV_y$  + тв. $C$  + розплав (  $A+B+C$  );

$E_6$  – тв. $A$  + тв. $A_xV_y$  + тв. $C$  + розплав (  $A+B+C$  ).

Кінець кристалізації систем, що містять усі три компоненти, може відповідати одній з потрійних евтектик –  $E_5$  або  $E_6$ . Якщо фігуративна точка, що відображає стан системи, потрапляє у трикутник  $A_xV_yCB$ , кристалізація закінчується у точці  $E_5$ . Якщо ж фігуративна точка потрапляє у трикутник  $A_xV_yCA$ , кристалізація закінчується у т. $E_6$ .

Наприклад, для т. $M$  хід кристалізації позначено на рис.2.17 стрілками. Температура початку кристалізації системи  $M$  –  $T_M$ . Перші кристали, що утворюються на початку кристалізації, - кристали компонента  $B$ . Склад розплаву при охолодженні у процесі кристалізації змінюється по лінії  $MN$ . У точці  $N$  починається одночасна кристалізація компонента  $B$  та хімічної сполуки  $A_xV_y$ . При подальшому охолодженні склад розплаву змінюється по лінії подвійної евтектики  $NE_5$ . У точці потрійної евтектики  $E_5$  відбувається одночасна кристалізація компонентів  $B, C$  та хімічної сполуки з трикомпонентного розплаву за умови сталої температури, тому що склад розплаву до кінця кристалізації лишається незмінним.

Якщо фігуративна точка, що завдає стан системи, потрапляє у поле  $A_xV_yE_1E_6E_5E_2$ (т. $F$ ), то першою кристалічною фазою, що буде утворюватися при охолодженні розплаву, є хімічна сполука  $A_xV_y$ . Склад розплаву при охолодженні визначається спочатку на лінії  $FP$ , потім на лінії подвійної евтектики  $PE_6$ . Закінчується кристалізація розплаву у точці  $E_6$  при незмінній температурі. З розплаву одночасно утворюються кристали трьох фаз :  $A_xV_y$ , тв. $C$ , тв. $B$ .

Коли фігуративна точка, що позначає стан системи, потрапляє на лінію  $C-A_xV_y$  (точка  $K$  ), то при охолодженні система повністю кристалізується у точці  $L$ , не досягаючи жодної з потрійних евтектик, тому що співвідношення компонентів у системах, склад яких потрапляє на лінію  $C - A_xV_y$  відповідає



іх співвідношенню у складі  $A_xB_y$ . При охолодженні системи нижче температури  $T_K$  у процесі утворення кристалів компонента  $C$  склад розплаву змінюється по лінії  $KL$ . У точці  $L$  починається одночасна кристалізація компонента  $C$  та хімічної сполуки  $A_xB_y$ . Процес відбувається при сталій температурі до повного затвердіння розплаву.

### 2.5.3.3. Діаграма стану трикомпонентної системи з утворенням однієї потрійної хімічної сполуки, що плавиться конгруентно

Загальний вид діаграми зображено на рис. 2.18. Поверхня ліквідус має чотири максимуми (  $A, B, C, O$  ), що відповідають проєкціям температур плавлення на площину концентраційного трикутника відповідно чистих компонентів  $A, B, C$  та потрійної хімічної сполуки  $A_xB_yC_z$ .

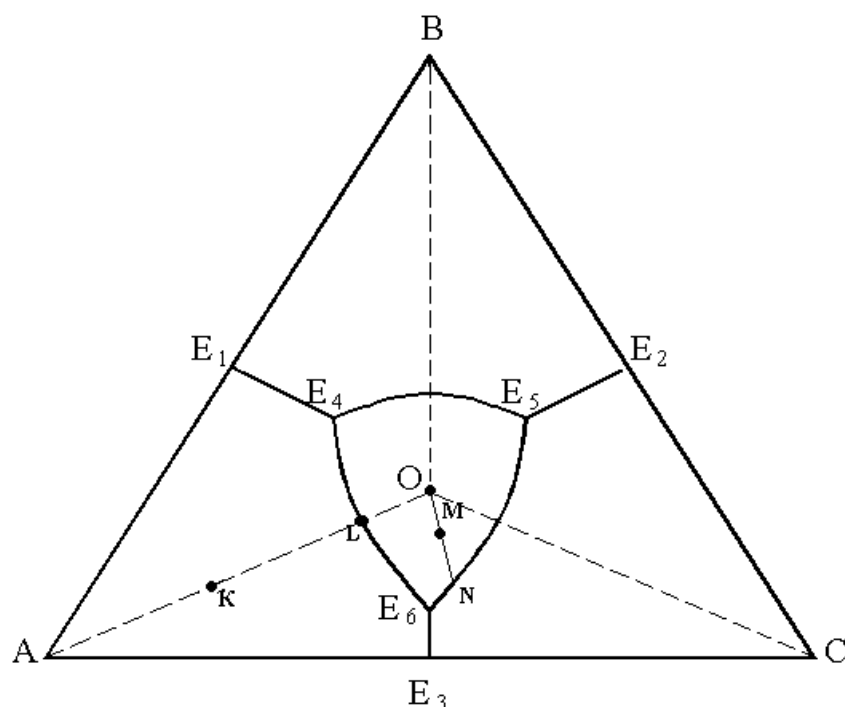


Рис.2.18. Діаграма стану трикомпонентної системи з утворенням однієї потрійної хімічної сполуки, що плавиться конгруентно

Фазові рівноваги у полях :

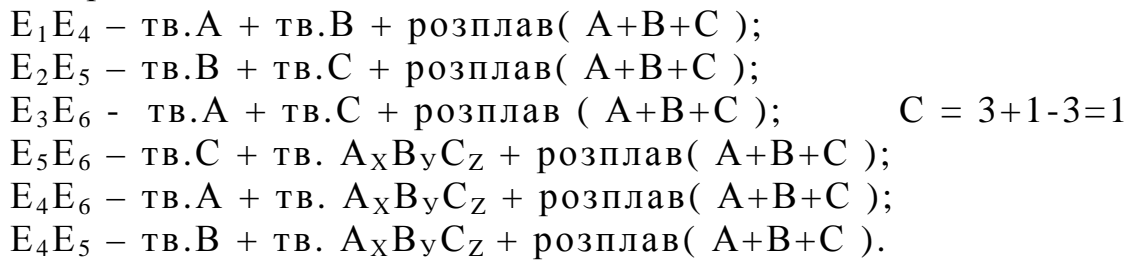
$AE_1E_4E_6E_3$  – тв.  $A$  + розплав ( $A+B+C$ );

$BE_1E_4E_5E_2$  – тв.  $B$  + розплав ( $A+B+C$ );  $C = 3+1-2=2$

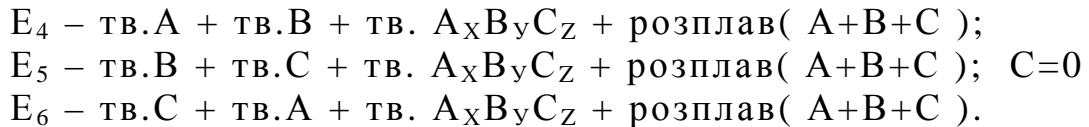
$CE_2E_5E_6E_3$  – тв.  $C$  + розплав ( $A+B+C$ );

$E_4E_5E_6$  – тв.  $A_xB_yC_z$  + розплав ( $A+B+C$ ).

Фазові рівноваги на лініях подвійних евтектик:



Фазові рівноваги у точках потрійних евтектик:



Для того, щоб визначити шлях кристалізації розплавів, діаграму поділяють на три трикутники, поєднуючи т.О з вершинами А, В, С концентраційного трикутника. Залежно від того, у який малий трикутник потрапить фігуративна точка, що завдає стан первинного розплаву, кінець його кристалізації буде відбуватися у тій потрійній евтектиці, яка належить до даного трикутника.

Для систем, що належать до трикутника АОВ, кінець кристалізації відбувається у т.Е<sub>4</sub>, для систем у трикутнику ВОС - у т.Е<sub>5</sub>, для систем у трикутнику АОС - у т.Е<sub>6</sub>.

Послідовність утворення кристалічних фаз при охолодженні систем, а також склад розплаву визначають подібно до того, як було описано для попередніх діаграм стану трикомпонентних систем.

Наприклад, стан системи завдано точкою М. Перші кристали, що будуть утворюватися при охолодженні розплаву, - це кристали А<sub>х</sub>В<sub>у</sub>С<sub>z</sub>, склад розплаву у процесі кристалізації буде змінюватися по лінії ОN до лінії подвійної евтектики. У точці N починається одночасна кристалізація хімічної сполуки та компонента С, а склад розплаву при охолодженні буде змінюватися по лінії NE<sub>6</sub>. Кінець кристалізації - у т.Е<sub>6</sub>, коли при сталій температурі і незмінному складі розплаву відбувається одночасне утворення кристалів компонентів А, С та потрійної хімічної сполуки.

Якщо стан системи відповідає точці, що лежить на лінії АО ( або ОВ чи ОС ) - т.К, остаточна кристалізація системи відбувається на лінії подвійної евтектики ( т.L ), не добігаючи жодної з потрійних евтектик.

### 1.5.3.4. Діаграма стану трикомпонентної системи з необмеженою розчинністю компонентів у рідкому та твердому стані

У цій системі при кристалізації трикомпонентних сплавів утворюється лише одна кристалічна фаза – твердий розчин заміщення.

Об'ємне зображення діаграми наведено на рис. 2.19. Зверху діаграма обмежена поверхнею ліквідус ( $T_A 1' T_B 1' T_C$ ), знизу – поверхнею солідус ( $T_A 1 T_B 1 T_C$ ). Точки поверхні ліквідус відповідають температурам початку кристалізації потрійного твердого розчину заміщення при охолодженні системи, точки поверхні солідус – температурам кінця кристалізації.

Згідно з правилом фаз Гіббса, процес кристалізації трикомпонентних розплавів є двохваріантним:

$$C = K + П - \Phi = 3 + 1 - 2 = 2.$$

Незалежними змінними параметрами є температура та склад твердого розчину.

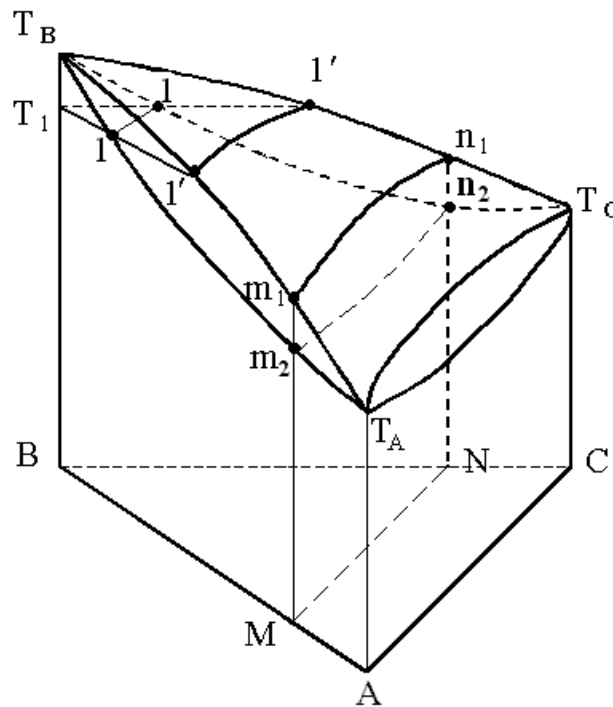


Рис.2.19. Діаграма стану потрійної системи з необмеженою розчинністю компонентів у рідкому та твердому стані

Для того, щоб визначити склад рівноважних фаз у процесі кристалізації, будують серію ізотермічних розрізів. На рис.2.19 показаний ізотермічний розріз об'ємної діаграми при

температурі  $T_1$ , а на рис. 2.20 наведена його проекція на площину концентраційного трикутника

Розріз складається з трьох ділянок : зони твердих розчинів - тв. (A+B+C ), зони рідких розчинів – р. ( A+B+C ) та зони гетерогенної рівноваги між рідкими та твердими розчинами – р. ( A+B+C ) + тв. (A+B+C ).

Межами цих ділянок є проекції ліній перетину поверхні ліквідус ( 1'1' ) та поверхні солідус ( 11 ) з ізотермічною поверхнею  $1'T_11'$  на площину концентраційного трикутника.

Якщо система має склад, відповідний до точки К (рис.2.20), то для визначення складу рівноважних фаз при температурі  $T_1$  треба поєднати т.К з вершиною В трикутника і продовжити лінію до перетину з лінією 1'1'. На лінії 11 (т.К<sub>1</sub>) визначають склад твердого розчину при температурі  $T_1$ , на лінії 1'1' ( т.К<sub>2</sub>) визначають склад рівноважного розплаву.

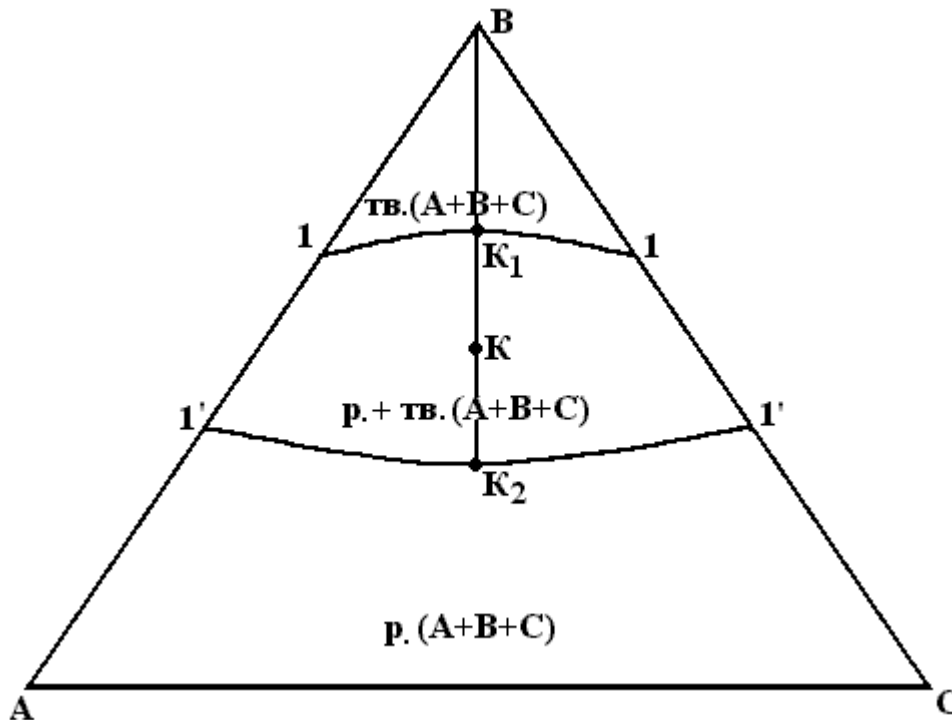


Рис.2.20. Проекція ізотермічного розрізу діаграми стану трикомпонентної системи з необмеженою розчинністю компонентів у рідкому та твердому стані при температурі  $T_1$  на площину концентраційного трикутника

Правило важеля для т.К: 
$$\frac{m_p}{m_{тв.}} = \frac{KK_1}{KK_2}.$$

Політермічні ( вертикальні ) розрізи діаграми будують для визначення температури початку та кінця кристалізації сплаву певного складу. Такі розрізи зображують переріз об'ємної діаграми площиною, перпендикулярною до площини концентраційного трикутника. Найчастіше діаграму перерізають вертикальною поверхнею, що проходить через одну з вершин або паралельно до однієї з сторін концентраційного трикутника ( рис. 2.21 ).

Якщо склад трикомпонентного розплаву знаходиться на лінії MN ( рис.2.19 ), за допомогою політермічного розрізу (рис. 2.21 ) можна визначити температуру початку ( $T_{\text{поч.}}$ ) та кінця кристалізації ( $T_{\text{кін.}}$ ) цього сплаву.

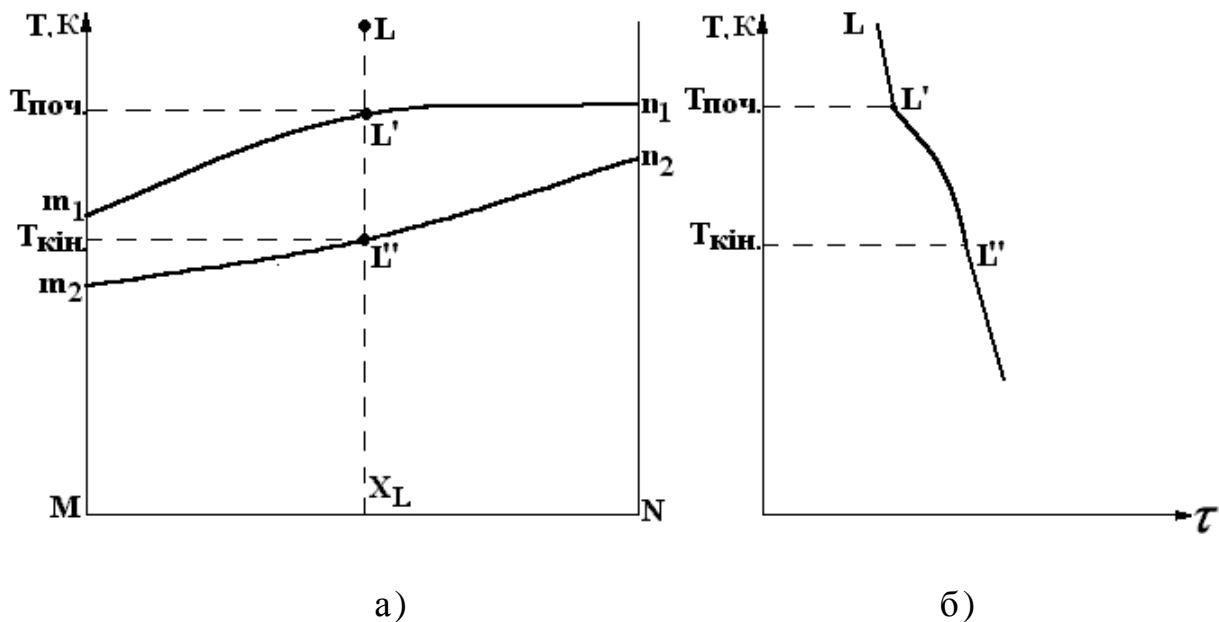


Рис.2.21. Зображення політермічного розрізу діаграми по лінії MN ( а ) та крива охолодження трикомпонентного розплаву ( б )

Крива охолодження трикомпонентного розплаву у випадку утворення при його кристалізації твердого трикомпонентного розчину заміщення складається з трьох похилих ділянок. Початок кристалізації відповідає точці  $L'$ , при цьому змінюється нахил кривої охолодження, швидкість охолодження зменшується внаслідок екзотермічності процесу кристалізації. Під час кристалізації склад рівноважних фаз безперервно змінюється, отже і температура кристалізації не лишається сталою. Тому на кривій охолодження відсутні горизонтальні ділянки. Кінець кристалізації відповідає точці  $L''$ , після чого швидкість охолодження дещо зростає.

## 2.5.4. Фазові рівноваги у рідких системах

Взаємна розчинність компонентів у рідких системах може бути необмеженою ( $\text{H}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{SO}_4$ ), обмеженою ( $\text{H}_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$  та ін.), може бути відсутня ( $\text{H}_2\text{O}-\text{CCl}_4$ ).

Тип взаємної розчинності рідин обумовлений характером взаємодії їхніх молекул. Якщо переважає взаємодія однойменних молекул, взаємна розчинність є обмеженою або відсутня. Якщо переважає взаємодія молекул різних рідин, спостерігається їхня необмежена взаємна розчинність.

### 2.5.4.1. Діаграма стану двокомпонентної рідкої системи з обмеженою взаємною розчинністю компонентів

Уперше обмежена взаємна розчинність компонентів у рідкій системі була вивчена Алексеевим на прикладі системи вода-анілін.

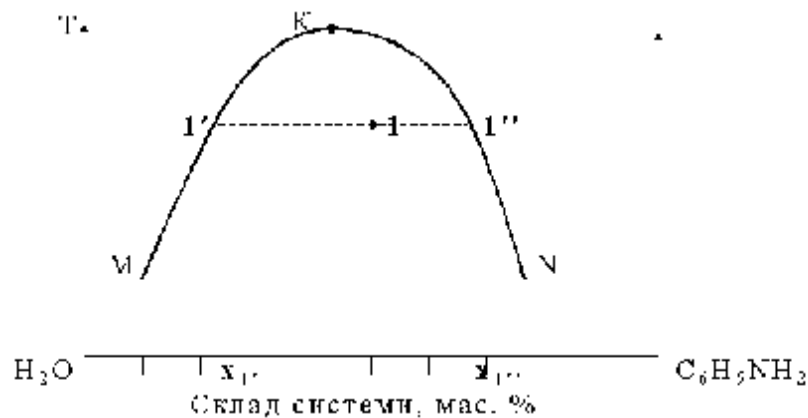


Рис.2.22. Діаграма стану двокомпонентної рідкої системи з обмеженою взаємною розчинністю компонентів

Залежність взаємної розчинності компонентів від температури та складу системи зображена на рис.2.22 кривою розчинення MKN. Крива поділяє діаграму на дві області. Вище неї система перебуває у гомогенному стані, обидві рідини змішуються у будь-яких співвідношеннях з утворенням однорідних розчинів, тобто компоненти мають необмежену взаємну розчинність.

Нижче кривої MKN система є гетерогенною, складається з двох рідких шарів, кожний з яких містить обидва компоненти. Верхня точка кривої – точка K – має назву критичної температури розчинення, вище якої настає необмежена взаємна роз-

чинність компонентів. На діаграмах стану рідких систем з обмеженою взаємною розчинністю компонентів можуть існувати верхні критичні точки, нижні, бути присутніми або відсутніми обидві.

Вплив температури на взаємну розчинність рідин визначає тип діаграми та наявність верхньої або нижньої критичної точки. Згідно з рівнянням ізобари для процесу рівноважного розчинення (1.1), залежність взаємної розчинності речовин від температури визначається знаком теплового ефекту процесу розчинення.

Якщо утворення речовини відбувається з поглинанням тепла ( $\Delta H_{\text{розч.}} > 0$ ), то зі збільшенням температури взаємна розчинність компонентів зростає, і на діаграмі спостерігається верхня критична точка.

Якщо утворення розчину відбувається із виділенням тепла ( $\Delta H_{\text{розч.}} < 0$ ), то із зростанням температури взаємна розчинність рідин зменшується, і на діаграмі спостерігається нижня критична точка (рис. 2.23, а).

На деяких діаграмах з обмеженою взаємною розчинністю рідин можуть одночасно спостерігатися верхня і нижня критичні точки (рис. 2.23, б). Це обумовлено зміною знаку  $\Delta H_{\text{розч.}}$  у певному температурному інтервалі (система нікотин – вода).

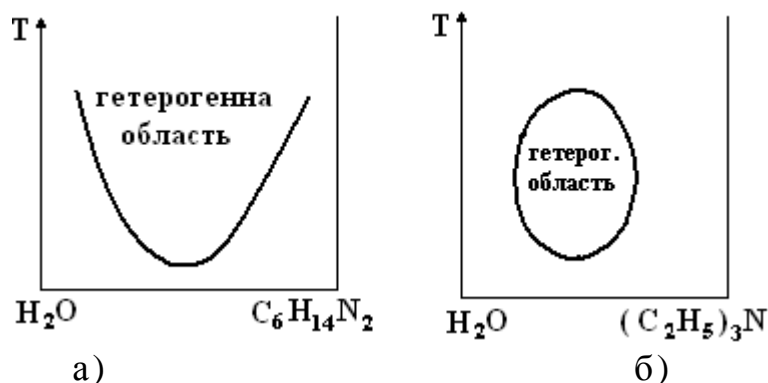


Рис.2.23. Діаграми розчинності триетиламіну у воді (а) та нікотину у воді (б)

У деяких випадках ділянки кривої розшарування можуть уриватися, а відповідна критична температура розчинності не досягається внаслідок кристалізації або кипіння речовин.

Якщо фігуративна точка, що завдає стан системи, знаходиться у гетерогенній області діаграми (рис. 2.22), склад рівноважних рідких фаз визначають на кривій розшарування МКН при певній температурі. Ліва ділянка кривої визначає

склад розчину аніліну у воді, права – склад води у аніліні. Для гетерогенної системи 1 склад рівноважних фаз визначається як проекції на вісь складу системи точок перетину ізотерми 1'1'', проведеної через т.1, з кривою розшарування МKN. Склад розчину аніліну у воді відповідає точці X<sub>1'</sub>( 24% C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>, 76% H<sub>2</sub>O ), склад розчину води в аніліні відповідає точці X<sub>1cc</sub>( 34% H<sub>2</sub>O, 66% C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub> ).

За правилом важеля можна визначити співвідношення мас рідких рівноважних фаз у системі 1 :  $\frac{m_{1'}}{m_{1''}} = \frac{11''}{11'}$  .

#### 2.5.4.2. Розподіл третього компонента між двома розчинниками, що не змішуються. Закон Нернста-Шилова

Якщо в систему, що містить два розчинники, які не змішуються між собою, додати третій компонент і деякий час здійснювати механічне перемішування, то згодом встановиться рівновага між двома розчинами третього компонента у двох розчинниках.

Константа рівноваги процесу розподілу називається коефіцієнтом розподілу і визначається за певної температури законом Нернста-Шилова ( 2.11 ) як співвідношення рівноважних концентрацій третього компонента у двох розчинниках, що не змішуються.

$$K_T = \frac{C_{3/1}}{C_{3/2}} = \frac{C'_{3/1}}{C'_{3/2}} = \frac{C''_{3/1}}{C''_{3/2}}, \quad ( 2.11 )$$

де  $K_T$  – коефіцієнт розподілу третього компонента;  
 $C_{3/1}$ ,  $C'_{3/1}$ ,  $C''_{3/1}$  – концентрації третього компонента у першому розчиннику;  
 $C_{3/2}$ ,  $C'_{3/2}$ ,  $C''_{3/2}$  – концентрації третього компонента у другому розчиннику.

Коефіцієнт розподілу залежить від природи розчинників, третього компонента та температури і не залежить від концентрацій третього компонента.

Якщо при розчиненні третього компонента в якомусь з розчинників відбувається процес асоціації або дисоціації молекул третього компонента, закон Нернста-Шилова набуває вигляду

$$K_T = \frac{C_{3/1}}{(C_{3/2})^m}, \quad (2.12)$$



$$m = \frac{M_{3/1}}{M_{3/2}}, \quad ( 2.13 )$$

де  $M_{3/1}$  та  $M_{3/2}$  – молярні маси третього компонента відповідно у першому та другому розчинниках.

На законі розподілу ґрунтується процес екстракції. **Екстракція** – це процес вилучення розчиненої речовини з первинного розчину за допомогою іншого розчинника. Успішним цей процес може бути за умови, коли третій компонент краще розчинюється у другому розчиннику, ніж у первинному розчині.

Процес очищення розплавів металів від шкідливих домішок ( сірки, фосфору та інших ) можна здійснити шляхом обробки його розплавом шлаку, у якому домішки краще розчиняються, ніж у розплаві металу. Наприклад, для сірки коефіцієнт розподілу її між розплавами шлаку та металу :

$$K_T = \frac{C_{S/шл}}{C_{S/мет}} = 4 \quad ( 1600^{\circ}\text{C} ) .$$

Якщо процес обробки повторювати декілька разів, використовуючи кожний раз свіжий шлак, можна досягти практично повного очищення розплаву металу від домішок.

Отже, якщо є розчин якоїсь речовини, яку треба з нього вилучити за допомогою іншого розчинника, то масу речовини у первинному розчиннику після кількох обробок його певним об'ємом іншого чистого розчинника можна розрахувати за рівнянням:

$$m_n = m_0 \cdot \left( \frac{K_T \cdot V_1}{K_T \cdot V_1 + V_2} \right)^n, \quad ( 2.14 )$$

де  $m_0$  – маса розчиненої речовини ( третього компонента ) у первинному розчині, кг;  $m_n$  – залишкова маса розчиненої речовини у розчині після екстракції, кг;  $V_1$  та  $V_2$  – відповідно об'єми первинного розчину та розчинника, за допомогою якого здійснюють екстракцію( екстрагента ),  $\text{м}^3$ ;  $n$  – кількість обробок (екстракцій) первинного розчину свіжим екстрагентом;  $K_T = C_{3/1}/C_{3/2}$  – коефіцієнт розподілу розчиненої речовини ( третього компонента ) між вихідним розчинником та екстрагентом.

**Задача:** Розплав металу обробляють розплавом шлаку з метою вилучення з металу фосфору. Конвертор містить  $15 \text{ м}^3$  металу. Проведено три послідовних обробки металу рідким шлаком з наступним наведенням свіжого шлаку, разовий об'єм якого дорівнює  $2 \text{ м}^3$ . Треба визначити відсоток вилученого з металу фосфору. Коефіцієнт розподілу фосфору між рідким металом та шлаком дорівнює 0,12 (1600К).

**Розв'язання:** Відсоток фосфору ( $m_3$ ), що залишиться у розплаві металу після трьох обробок його шлаком можна розрахувати за рівнянням ( 2.14 ), де  $m_0$  – початковий вміст фосфору у металі ( 100% );  $V_1$  – об'єм розплаву металу,  $m^3$ ;  $V_2$  – разовий об'єм розплаву шлаку,  $m^3$ ;  $n=3$  – кількість послідовних обробок металу шлаком;  $K_T = C_{P/мет}/C_{P/шл}$  – коефіцієнт розподілу фосфору між рідким металом і шлаком.

Отже

$$m_3 = 100 \cdot \left( \frac{0,12 \cdot 15}{0,12 \cdot 15 + 2} \right)^3 = 10,5.$$

Після трьох послідовних обробок рідкого металу розплавом свіжого шлаку у розплаві металу залишиться 10,6% від вихідної кількості фосфору. Отже, з розплаву буде вилучено :  $100 - 10,6 = 89,4$  відсотки від початкової кількості фосфору.

Інший спосіб очищення металів від шкідливих домішок називається методом “зонної плавки” і також базується на законі Нернста – Шилова. Він полягає у наступному: металеву заготовку ( циліндричну ) поміщують у кільцевий нагрівач ( рис.2.24 ), який повільно пересувають уздовж заготовки від одного краю до іншого. На ділянці заготовки, що знаходиться всередині нагрівача, з поверхні утворюється шар розплаву. Домішки краще розчиняються у розплаві металу, ніж у твердому металі. Коефіцієнт розподілу домішок між рідким та твердим металом  $K = C_{рід.}/C_{тв.} > 1$ . Тому внаслідок дифузії домішки будуть концентруватися у зоні розплаву і пересуватися разом із нагрівачем до одного з країв заготовки. Процес очищення повторюють кілька разів, в результаті чого досягається високий ступінь очищення металу від домішок. Той край заготовки, на якому концентруються домішки, видаляють механічним способом .

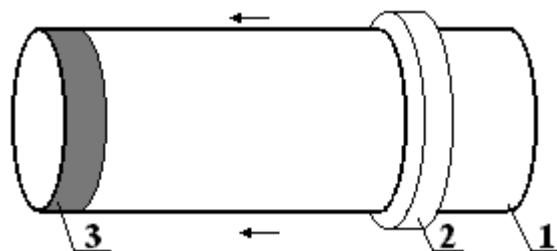


Рис.2.24. Схема очищення металу від домішок методом “ зонної плавки”:

1. Циліндрична заготовка
2. Кільцевий нагрівач ( зона розплаву )
3. Зона концентрування домішок

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. - М.:

- В.Ш., 1988.- 496 с.
2. Голиков Г.А. Руководство по физической химии.- М.: Химия, 1988.- 382 с.
  3. Гомонай В.І., Гомонай О.В. Фізична хімія. Ч.2.- Ужгород: Мистецька лінія, 2000. -290 с
  4. Древинг В.П., Калашников Я.А. Правило фаз. - М.: МГУ, 1964. – 455 с.
  5. Практикум по физической химии ( ред. Кудряшов И.В.). - М.: В.Ш., 1986. – 496 с.

## ЗМІСТ

	стор.
ПЕРЕДМОВА.....	3
1. РОЗЧИНИ.....	4
1.1. Загальна характеристика розчинів.....	4
1.2. Класифікація розчинів .....	5
1.3. Теорії утворення розчинів.....	6
1.4. Склад системи. Одиниці концентрації.....	8
1.4.1. Масові одиниці концентрації.....	8
1.4.2. Об'ємні одиниці концентрації.....	9
1.5. Ідеальні розчини. Закон Рауля.....	10
1.6. Наслідки з закону Рауля.....	13
1.7. Реальні розчини. Парціальні мольні величини.....	18
1.8. Газові розчини.....	22
2. ФАЗОВІ РІВНОВАГИ У ГЕТЕРОГЕННИХ СИСТЕМАХ....	24
2.1. Загальні поняття. Правило фаз Гіббса.....	24
2.2. Фазові перетворення. Рівняння Клапейрона-Клаузіуса.....	26
2.3. Однокомпонентні гетерогенні системи. Діаграма стану води.....	27
2.4. Поліморфізм. Енантіотропні та монотропні перетворення. Діаграма стану сірки. Діаграма стану заліза.....	28
2.5. Фазові перетворення у конденсованих системах	
2.5.1. Розчинність твердих тіл у рідині Рівняння Шредера.....	31
2.5.2. Діаграми стану двокомпонентних систем.....	32
2.5.3. Діаграми стану трикомпонентних систем.....	50
2.5.4. Фазові рівноваги у рідких системах.....	62
ЛІТЕРАТУРА.....	67

Навчальне видання

Щеглова Ірина Сергіївна  
Масленко Світлана Миколаївна

Відповідальна за випуск

Камкіна Л.В.

## РОЗЧИНИ ТА ФАЗОВІ РІВНОВАГИ

Навчальний посібник

Тем. план 2006, поз. 6

Підписано до друку 06.04.06. Формат 60´84 <sup>1</sup>/<sub>16</sub>. Папір друк. Друк плоский.  
Облік.-вид. арк. 4,0. Умов. друк. арк. 3,95. Тираж 100 пр. Замовлення №

Національна металургійна академія України  
49600, м. Дніпропетровськ -5, пр. Гагаріна, 4

Редакційно-видавничий відділ НМетАУ