

Тема 1.6. Фазовые равновесия

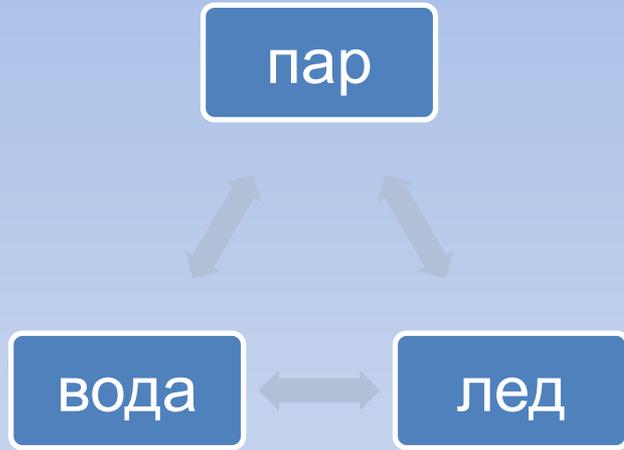
Основные понятия фазового равновесия

Фаза - совокупность гомогенных частей системы, обладающих одинаковыми термодинамическими свойствами и отделенных от других частей системы видимыми поверхностями раздела.

Фазовые равновесия - состояния, при которых процесс перехода веществ из одной фазы в другую не сопровождается изменением их химического состава.

Компонент - химически однородная составная часть системы, которая при выделении из системы существует в изолированном виде как угодно долго.

Примеры систем



Трехфазная
система, один
компонент

Смесь газов
($O_2 + N_2 + H_2$)

Однофазная система,
состоящая из трех
компонентов

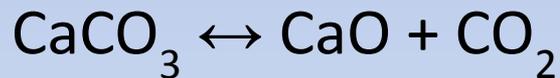
Физические системы

В *физических системах* (т.е. системах, составные части которых не реагируют друг с другом) **число независимых компонентов равно числу составных частей системы** (*составной частью* называется всякое простое вещество или химическое соединение, входящее в систему).

В таких системах **можно произвольно изменять** равновесные концентрации всех составных частей, не вызывая изменения числа и вида фаз в системе, т.е. все составные части системы являются **независимыми друг от друга**.

Химические системы

В системах, где составные части реагируют друг с другом (**химические системы**), **число независимых компонентов равно числу составных частей минус число химических реакций**, протекающих в системе при данных условиях:



3 фазы,

3 составные части,

$3 - 1$ (химическая реакция) = 2 независимых компонента.

Концентрацию любых **двух** из трех веществ, связанных одним уравнением, можно изменять произвольно. Концентрация третьего вещества – величина **зависимая** и определяется из уравнения

Число степеней свободы

Под **числом степеней свободы** понимают условия (Т, Р, С), которые можно (до известного предела) произвольно изменять в системе без нарушения состояния равновесия (т.е. без изменения числа и вида фаз)

Ненасыщенный пар - система с двумя степенями свободы (Р **и** Т), насыщенный – с одной (Р **или** Т).

Ненасыщенный раствор – система с двумя степенями свободы (Т **и** С), насыщенный – с одной (Т **или** С).

Уравнение правила фаз

$$\Phi + C = K + 2$$

Φ - число фаз, K – число компонентов, C – число степеней свободы

Для **конденсированных** систем уравнение принимает вид:

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

В данном случае не учитывается один из факторов – внешнее давление.

Классификация гетерогенных систем

По числу компонентов:

- однокомпонентные,
- двухкомпонентные и т.д.

По числу степеней свободы (характеризует **вариантность** системы):

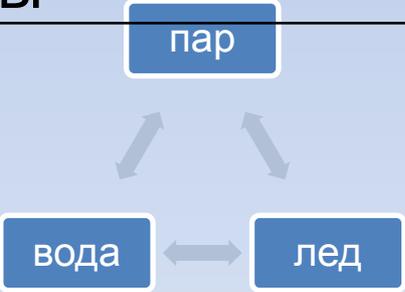
- одновариантные (моновариантные),
- двухвариантные (бивариантные),
- безвариантные (нонвариантные) – при отсутствии степеней свободы.

Равновесие в однородных системах

Рассмотрим на примере воды:

$$K = 1$$

$$C = 1 + 2 - \Phi$$

При $\Phi = 1$	$C = 1 + 2 - 1 = 2$ лед, вода или пар – бивариантные системы
При $\Phi = 2$	$C = 1 + 2 - 2 = 1$ лед↔вода, вода↔пар, лед↔пар – моновариантные системы
При $\Phi = 3$	$C = 1 + 2 - 3 = 0$ нонвариантная система 
При $\Phi = 4$	$C = 1 + 2 - 3 = -1$ Отрицательная степень свободы, равновесие невозможно

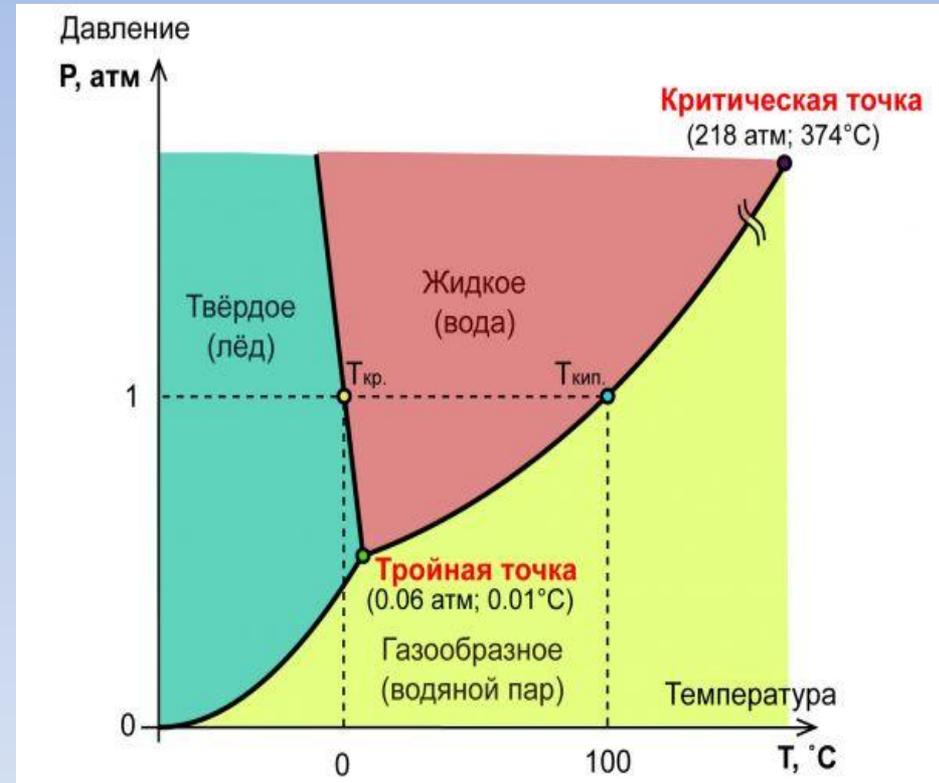
Фазовая диаграмма (диаграмма состояния)

Фазовая диаграмма выражает **зависимость** состояния системы (и фазовых равновесий в них) от внешних условий или состава системы.

Диаграмма, построенная в масштабе по опытным данным, позволяет определить состояние системы при **любых** заданных условиях.

Диаграмма состояния воды

- Любая **точка на каждом из фазовых полей** характеризует однофазную систему, обладающую 2-мя степенями свободы
- **Точки на линиях, разделяющих фазовые поля**, характеризуют равновесия двух фаз, при этом система моновариантна
- В точке О, называемой **тройной точкой**, при строго заданных условиях в равновесии находятся три фазы, при этом система безвариантна



Равновесие в двухкомпонентных системах

Примеры: сплавы двух металлов, расплав двух солей, любой раствор, состоящий из растворителя и одного растворенного вещества.

Для системы из двух компонентов правило фаз записывается в виде: $C = 2 + 2 - \Phi$.

При $\Phi = 1$	$C = 2 + 2 - 1 = 3$ Число степеней свободы максимально – P, T, концентрация одного из компонентов C_1 . Концентрация второго компонента – величина зависимая: $C_2 = 100\% - C_1$ Единицы измерения – мольные или весовые проценты
При $\Phi = 2$	$C = 2 + 2 - 2 = 2$
При $\Phi = 3$	$C = 2 + 2 - 3 = 1$
При $\Phi = 4$	$C = 2 + 2 - 4 = 0$ Система безвариантна

Диаграммы состояния двухкомпонентных систем

В общем случае для построения диаграмм состояния двухкомпонентных систем пользуются **тремя осями координат**: T , P и C .

В частном случае **при изучении конденсированных систем**, состоящих только из жидких и твердых фаз, фактор давления можно не учитывать (особенно если исследования проводят при атмосферном давлении). В этом случае фазовые диаграммы строят в координатах $T - C$.

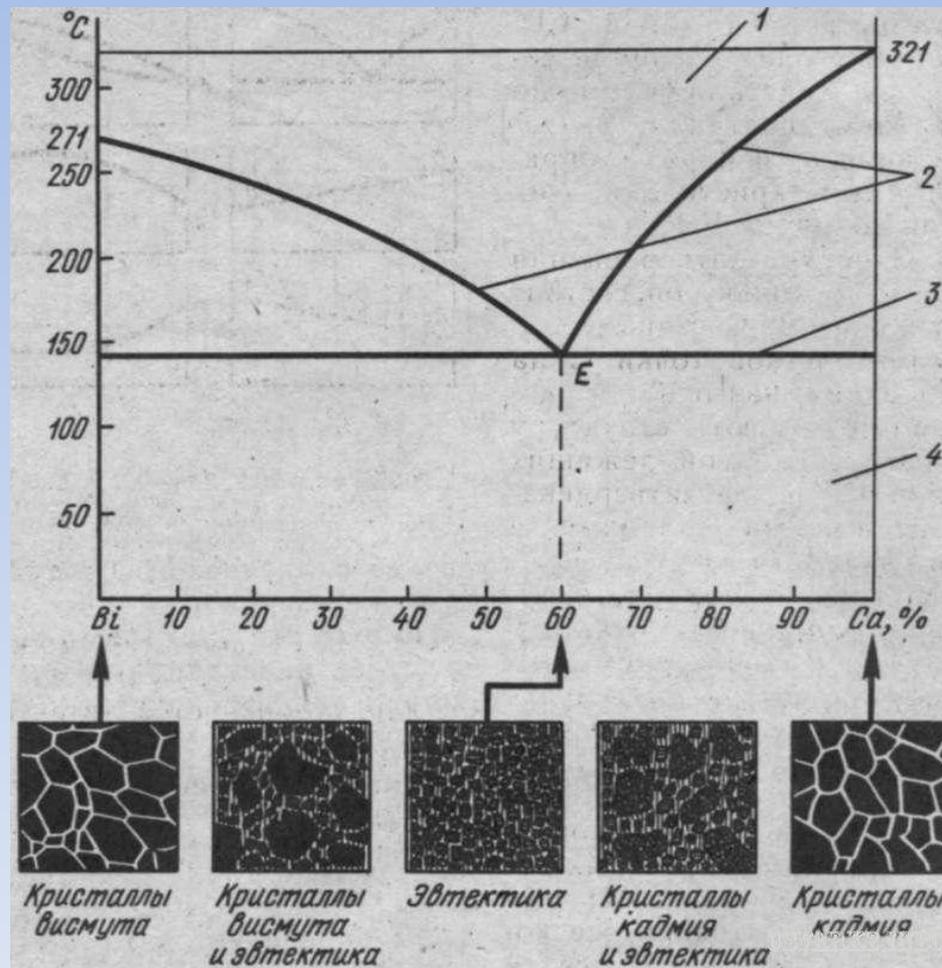
Пример такой системы – сплав из двух соседствующих металлов.

Термографический анализ

Основные методы изучения сплавов – микроскопические исследования, рентгеновский структурный анализ, термический анализ.

Термический анализ основывается на определении температур фазовых превращений. Для проведения анализа готовят ряд образцов сплава известного состава. Каждый из образцов расплавляют и затем, медленно охлаждая, регистрируют температуру расплава через определенные промежутки времени. Автоматическую запись кривых охлаждения – **термографию** – проводят на пирометрах.

Фазовая диаграмма сплава Вi-Cd (диаграмма плавкости)



Характерные линии и области на фазовой диаграмме сплава Bi-Cd

1 (область АЕВ)	Жидкие сплавы различного состава: $\Phi = 1, C = 2 + 1 - 1 = 2$, система бивариантна (С и Т)
2 – линия ликвидуса	Отвечает температурам начала кристаллизации: АЕ – кристаллизация висмута, ВЕ – кристаллизация кадмия
А	Температура плавления чистого висмута
В	Температура плавления чистого кадмия
Область АЕС	Одновременное сосуществование в равновесии жидких расплавов переменного состава и кристаллов висмута $\Phi = 2, C = 1$
Область ВЕД	Одновременное сосуществование в равновесии жидких расплавов переменного состава и кристаллов кадмия $\Phi = 2, C = 1$
3 – линия солидуса	Отвечает температурам полного отвердевания смесей
4	Механическая смесь кристаллов висмута и кадмия (твердые сплавы Bi и Cd)
Е – эвтектика	$\Phi = 3, C = 0$

Точка эвтектики

Эвтектика – неоднородная механическая смесь, состоящая из мелких кристаллов одного и другого компонента.

Эвтектический сплав – сплав, обладающий наиболее низкой температурой кристаллизации (по сравнению с температурой кристаллизации отдельных компонентов смеси). Кристаллизация таких сплавов от начала до конца происходит при постоянной температуре, как у чистых металлов).

Двухкомпонентные водно-солевые системы

Диаграммы состояния таких систем как правило являются плоскостными, их строят в координатах $T - C$.

Если при растворении соль не образует с водой кристаллогидрата, то диаграмма состояния будет подобна диаграмме состояния системы $Bi-Cd$.

В водно-солевых системах эвтектика называется *криогидратом*, а температура, ей отвечающая – *криогидратной точкой*. Криогидрат представляет собой механическую смесь мелких кристаллов льда и соли.

Примеры криогидратных смесей

Соль	Криогидратная температура, °C	Безводная соль в криогидрате, вес %
KNO_3	-2,9	10,9
NaCl	-21,2	22,42
$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	-55,0	29,9