НАО «Казахский национальный университет имени аль-Фараби»
Факультет химии и химической технологии
Кафедра физической химии, катализа и нефтехимии

Дисциплина: «Физическая химия 1» (ID 91792)
Образовательная программа: «6B05301 – Химия»

ЛЕКЦИЯ № 10

Диаграммы плавкости двухкомпонентных систем с одной и несколькими эвтектиками. Твёрдые растворы

Цель и план лекции

Цель: научить читать и строить диаграммы плавкости двухкомпонентных систем: с эвтектикой, с химическим соединением и с твёрдыми растворами.

После лекции студент:

- объясняет элементы диаграммы: ликвидус, солидус, нода, изоплета, эвтектика, перитектика;
- определяет число степеней свободы в любой точке диаграммы;
- рассчитывает количества фаз по правилу рычага;
- применяет правила Гиббса–Розебома к диаграммам с твёрдыми растворами.

План

1. Термический анализ
2. Простая эвтектика
3. Ноды и правило рычага
4. Химические соединения: несколько эвтектик
5. Неограниченные твёрдые растворы
6. Правила Гиббса–Розебома
7. Ограниченные твёрдые растворы

1. Термический анализ и диаграммы плавкости

- **Диаграмма плавкости** — диаграмма «температура — состав» при p = const для конденсированной системы.
- Давление на равновесие конденсированных фаз влияет слабо, поэтому правило фаз записывают как $\boldsymbol{C = K - Ф + 1}$; для двухкомпонентной системы $C = 3 - Ф$.
- Диаграмму строят по **кривым охлаждения** расплавов разного состава: выделение теплоты при кристаллизации даёт излом (начало кристаллизации, $C = 1$) или площадку ($C = 0$).
- В основе — принципы Н.С. Курнакова: **соответствия** (каждой фазе — своё поле на диаграмме) и **непрерывности** (свойства фаз меняются непрерывно).

Растворимость в твёрдом состоянии	Взаимодействие компонентов	Тип диаграммы
нет	нет	простая эвтектика
нет	устойчивое соединение AB	две эвтектики, максимум (конгруэнтное плавление)
нет	неустойчивое соединение AB	перитектика (инконгруэнтное плавление)
неограниченная	—	твёрдые растворы («линза»)
ограниченная	—	эвтектика или перитектика с твёрдыми растворами

2. Диаграмма с простой эвтектикой

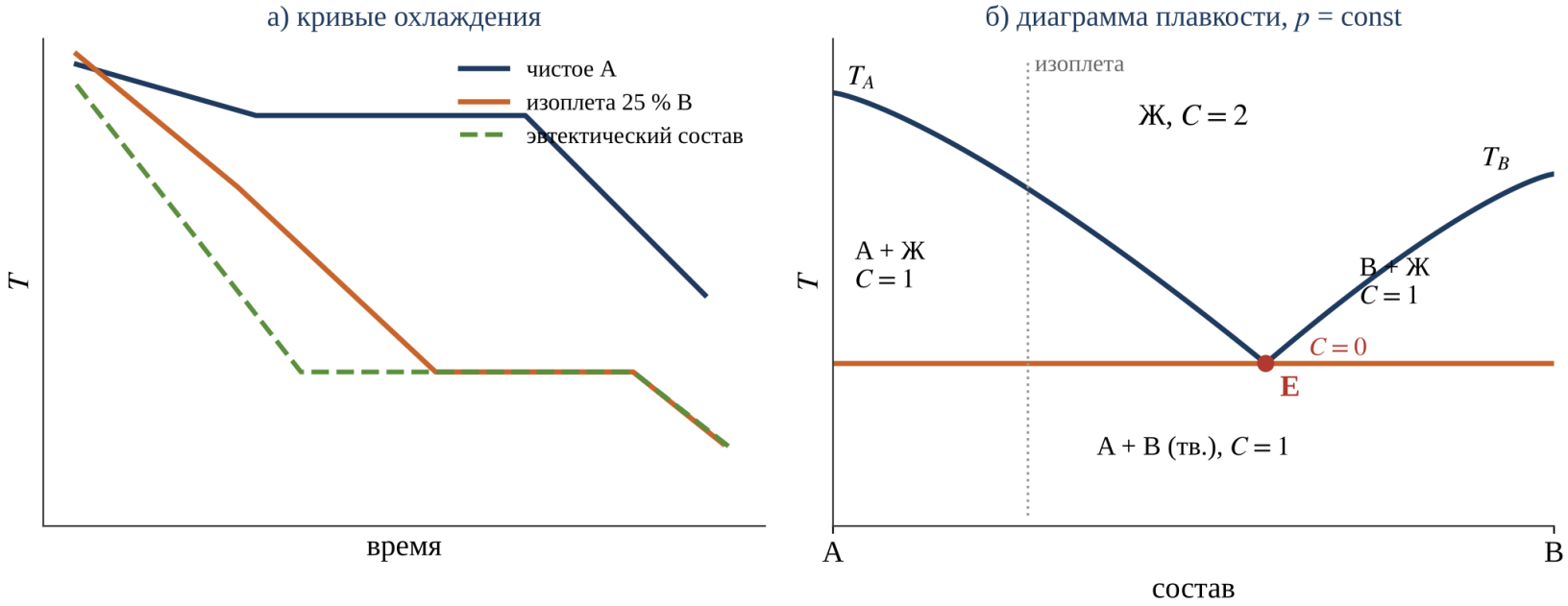

Рис. 1. Кривые охлаждения и диаграмма плавкости с простой эвтектикой (схема)

- **Ликвидус** $T_A E T_B$ — начало кристаллизации; выше — расплав.
- **Солидус** — горизонталь через E: ниже неё жидкости нет.
- **Эвтектика** E: расплав одновременно насыщен A и B; Ж ⇄ A + B, Ф = 3, $C = 0$.
- Твёрдая эвтектика — мелкодисперсная смесь кристаллов A и B, а не химическое соединение.

Примеры: Bi–Cd, Pb–Sb (растворимостью в твёрдом состоянии практически можно пренебречь).

3. Ноды и правило рычага

- **Нода (коннода)** — горизонтальный отрезок в двухфазной области; его концы показывают составы равновесных фаз.
- **Изоплета** — вертикаль постоянного валового состава x_0.

Правило рычага:

$$m_{ж}/m_{тв} = (x_{тв} - x_0)/(x_0 - x_{ж})$$

доля жидкости $w_{ж} = (x_{тв} - x_0)/(x_{тв} - x_{ж})$

Пример: сплав Pb + 40 % Sn

чуть выше 183 °C: $w_{ж} = (40 - 18{,}3)/(61{,}9 - 18{,}3) = \mathbf{0{,}50}$, $w_{α} = 0{,}50$

чуть ниже 183 °C: $w_{α} = (97{,}8 - 40)/(97{,}8 - 18{,}3) = \mathbf{0{,}73}$, $w_{β} = 0{,}27$

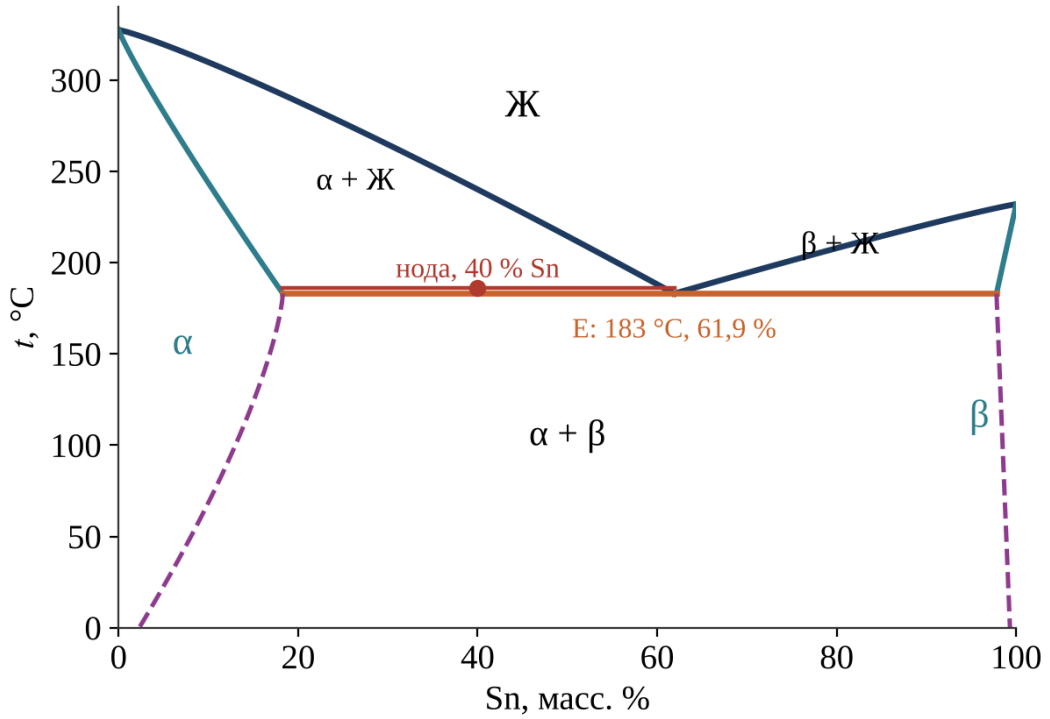

Рис. 2. Диаграмма Pb–Sn (схема по справочным данным): ограниченные твёрдые растворы α и β, эвтектика E

4. Химические соединения: несколько эвтектик

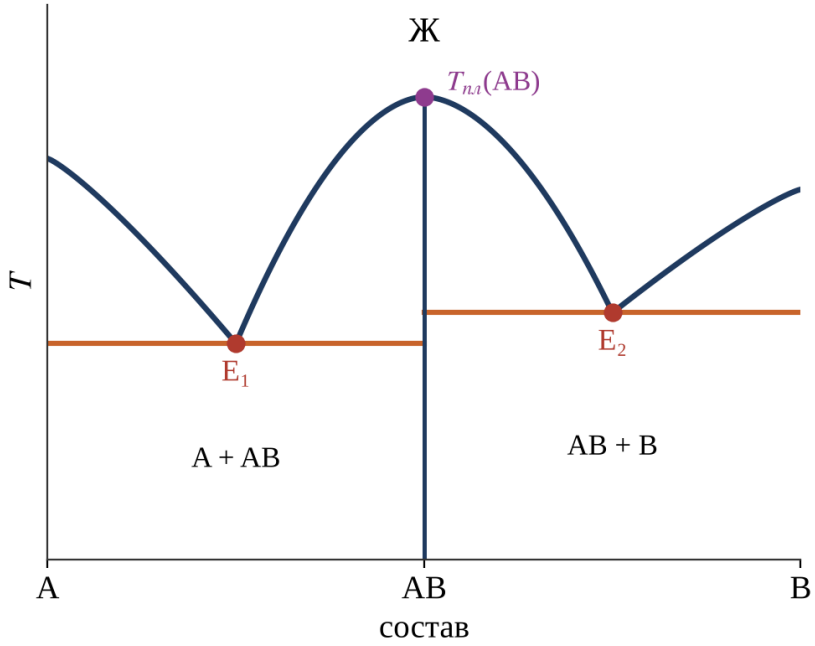

Рис. 3. Устойчивое соединение AB

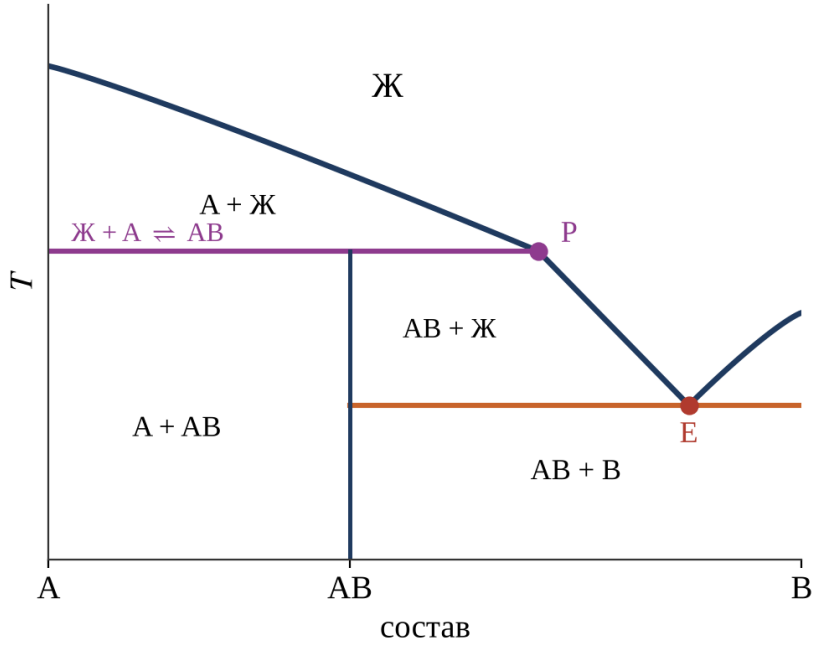

Рис. 4. Неустойчивое соединение AB

При *n* соединениях диаграмма содержит до *n* + 1 эвтектик; её можно рассматривать как совокупность простых диаграмм.

- **Конгруэнтное плавление:** AB плавится без разложения; на ликвидусе — максимум (дистектика). Диаграмма распадается на две диаграммы с эвтектиками E_1 и E_2.
- Чем острее максимум, тем устойчивее соединение в расплаве.
- **Инконгруэнтное плавление:** AB разлагается до плавления. В перитектической точке P: Ж + A ⇄ AB, $C = 0$.
- Примеры: Mg–Pb (Mg_2Pb, конгруэнтно), Na–K (Na_2K, инконгруэнтно).

5. Неограниченные твёрдые растворы

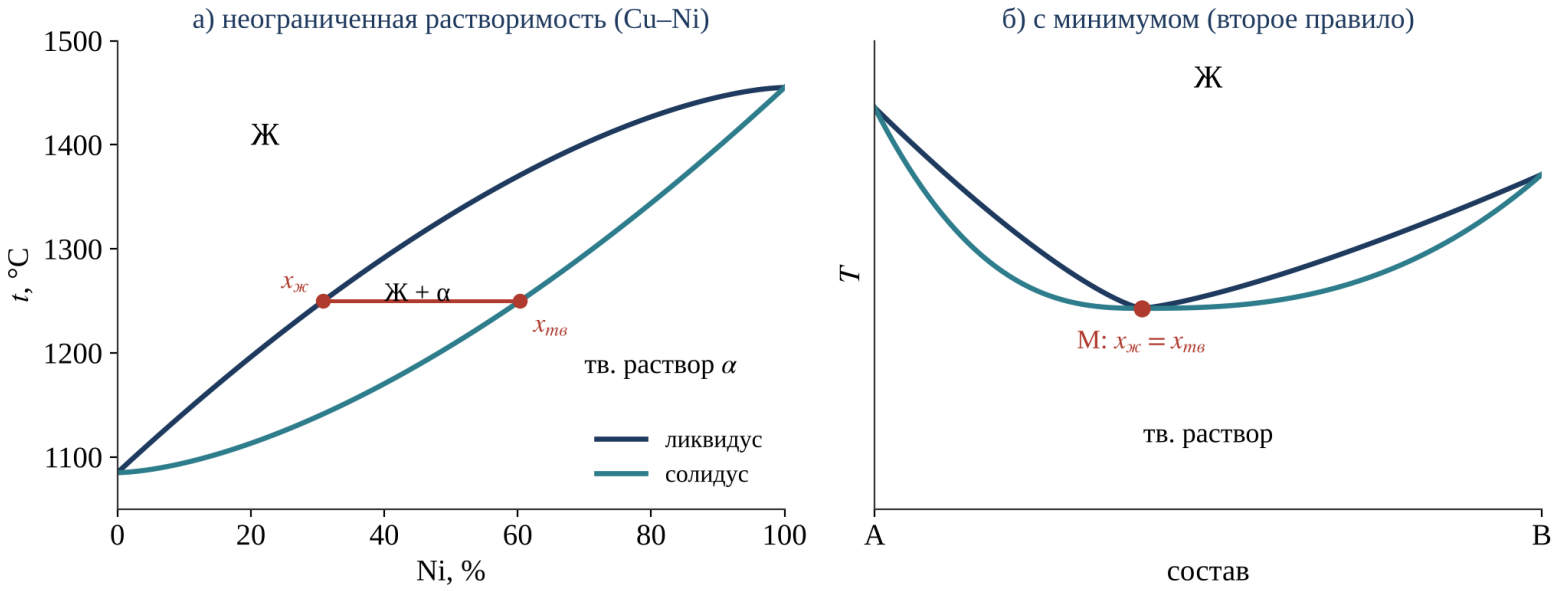

Рис. 5. Неограниченные твёрдые растворы: а) Cu–Ni (схема); б) с минимумом

- Компоненты образуют непрерывный ряд твёрдых растворов при близких размерах атомов и одинаковой кристаллической решётке.
- Между ликвидусом и солидусом — Ж + α: Ф = 2, $C = 1$.
- Кристаллизация идёт в интервале температур; составы фаз меняются по ликвидусу и солидусу.
- Примеры: Cu–Ni, Ag–Au, Ge–Si.

Эвтектики здесь нет: в любой точке не более двух фаз, и $C = 0$ возможно только в экстремуме M.

6. Правила Гиббса–Розебома

Первое правило. Если добавление компонента **повышает** температуру начала кристаллизации, то в твёрдом растворе его **больше**, чем в равновесной жидкости (и наоборот).

Второе правило. В точках экстремума (максимума или минимума) на ликвидусе и солидусе составы равновесных жидкой и твёрдой фаз **совпадают**; такая смесь кристаллизуется при постоянной температуре.

- Это аналоги законов Коновалова для равновесия жидкость — пар.
- На схеме рис. 5а нода при 1250 °C соединяет жидкость (около 31 % Ni) и твёрдый раствор (около 60 % Ni): никель повышает $T_{пл}$, поэтому твёрдая фаза им обогащена.
- Следствие для технологии: при быстром охлаждении образуется неоднородный (зональный) твёрдый раствор — ликвация; на первом правиле основана зонная очистка.

7. Ограниченные твёрдые растворы и расслаивание

- Если растворимость в твёрдом состоянии ограничена, образуются два твёрдых раствора: α (на основе A) и β (на основе B).
- **Эвтектический тип** (рис. 2, Pb–Sn; также Ag–Cu): Ж ⇄ α + β при T_E.
- **Перитектический тип**: Ж + α ⇄ β при T_P.
- **Сольвус** — линия предельной растворимости в твёрдом состоянии. Растворимость обычно падает при охлаждении, и однородный твёрдый раствор **расслаивается** на две фазы (выделение вторичных кристаллов).

Тип диаграммы	Особая точка	Равновесие	*C*
простая эвтектика	E	Ж ⇄ A + B	0
устойчивое соединение	максимум	Ж ⇄ AB	0
неустойчивое соединение	P	Ж + A ⇄ AB	0
тв. растворы с экстремумом	M	Ж ⇄ тв. раствор	0
огранич. тв. растворы	E или P	Ж ⇄ α + β; Ж + α ⇄ β	0

Во всех особых точках Ф = 3 (или K = 1 в точке экстремума/соединения), поэтому C = 0: температура и составы фаз постоянны.

Заключение

$C = K - Ф + 1$	Правило фаз для конденсированных систем определяет вид кривых охлаждения и смысл каждой области диаграммы.
Эвтектика и перитектика	Нонвариантные равновесия трёх фаз; химические соединения делят диаграмму на простые части.
Правило рычага	Количества фаз находят по ноде через точку валового состава.
Гиббс–Розебом	Описывают состав твёрдых растворов; далее — равновесие жидкость — пар (законы Коновалова).

Вопросы и задачи для самоконтроля

1. На чём основан термический анализ? Как по кривой охлаждения определить начало и конец кристаллизации?
2. Какие линии называют ликвидусом, солидусом, нодой, изоплетой? Покажите их на диаграмме.
3. Что такое эвтектический расплав и твёрдая эвтектика? Чему равно C в эвтектической точке?
4. Чем различаются диаграммы с конгруэнтно и инконгруэнтно плавящимся соединением?
5. Сформулируйте правила Гиббса–Розебома и покажите их на диаграмме с твёрдыми растворами.
6. Что такое сольвус и почему твёрдые растворы могут расслаиваться при охлаждении?
7. Определите число степеней свободы в фигуративных точках полей, линий и особых точек рис. 1–4.
8. **Задача.** Сплав Pb + 30 % Sn охлаждают до 200 °C, где x_{α} = 17 % Sn, $x_{ж}$ = 56 % Sn. Найдите доли фаз.

Рекомендуемая литература

Основная

1. Atkins P., de Paula J., Keeler J. Atkins' Physical Chemistry. – 12th ed. – Oxford: Oxford University Press, 2022. – 960 p.
2. Levine I.N. Physical Chemistry. – 6th ed. – Boston: McGraw-Hill, 2009. – 989 p.
3. Callister W.D., Rethwisch D.G. Materials Science and Engineering: An Introduction. – 10th ed. – Hoboken: Wiley, 2018. – 786 p.
4. Оспанова А.К., Сейлханова Г.А., Сыздыков Л.И., Жусупова А.К. Физическая химия. Часть 2. Тесты и программа курса. – Алматы: Қазақ университеті, 2016. – 126 с.
5. Асманова Н.А., Утегулов Р.Н., Петрова Е.А. Физическая химия. Тесты и программы курса. – Алматы: Қазақ университеті, 2002. – 212 с.
6. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. – М.: Высшая школа, 1999. – 527 с.
7. Краснов К.С., Воробьев Н.К., Годнев И.Н. и др. Физическая химия. Кн. 1. – М.: Высшая школа, 1995. – 512 с.

Дополнительная

8. Massalski T.B. (ed.) Binary Alloy Phase Diagrams. – 2nd ed. – Materials Park: ASM International, 1990. – Vol. 1–3.
9. Engel T., Reid P. Physical Chemistry: Thermodynamics, Statistical Thermodynamics, and Kinetics. – 4th ed. – Harlow: Pearson, 2021. – 692 p.
10. Ерёмин В.В., Каргов С.И., Успенская И.А., Кузьменко Н.Е., Лунин В.В. Основы физической химии. Теория и задачи. – М.: Экзамен, 2010. – 480 с.
11. Морачевский А.Г., Фирсова Е.Г. Физическая химия. Термодинамика химических реакций: учебное пособие. – СПб.: Лань, 2015. – 112 с.
12. Романовский Б.В. Основы химической кинетики. – М.: Экзамен, 2016. – 416 с.
13. LibreTexts Chemistry: Physical and Theoretical Chemistry (открытый ресурс, CC BY-NC-SA). – URL: https://chem.libretexts.org