

Лекция №3

Р - сечения фазовых диаграмм двухкомпонентных систем

План лекции

Связь сечений с проекциями

Двухфазные равновесия на диаграммах: V/L , L_1/L_2 , L/S , S_1/S_2

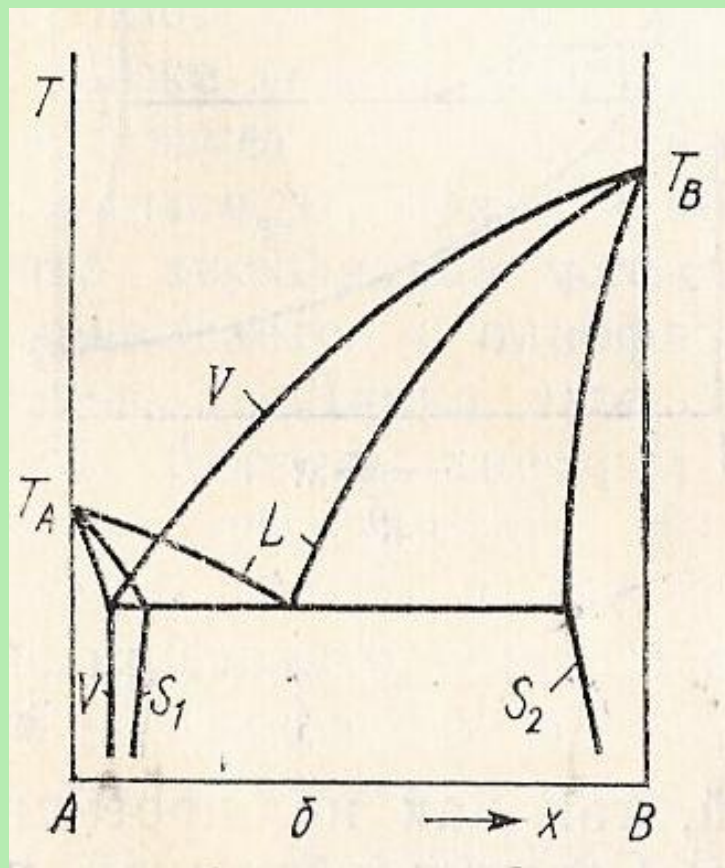
Трехфазные сечения на диаграммах (инвариантные равновесия):

эвтектика, эвтектоид, монотектика,

перитектика, перитектоид, синтектика

Примеры р-сечений фазовых диаграмм двухкомпонентных систем

Т-х проекция и диаграмма плавкости



Т-х – проекция

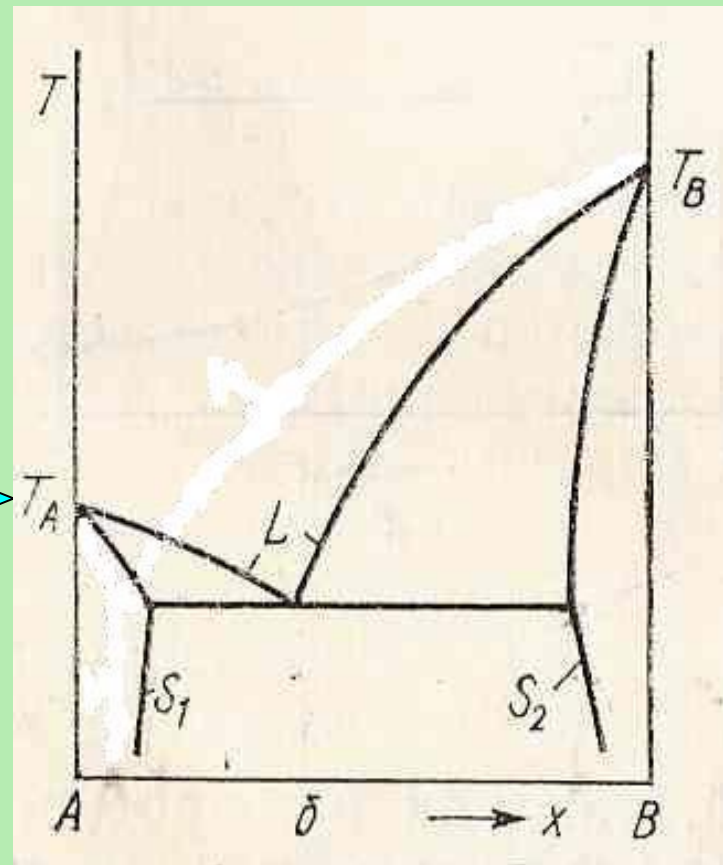
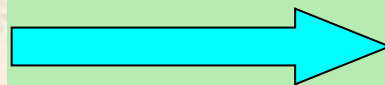
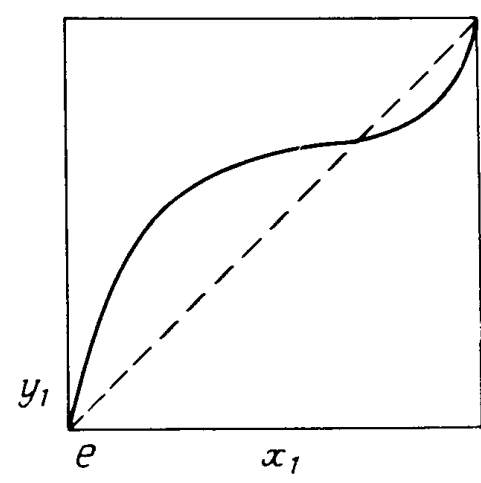
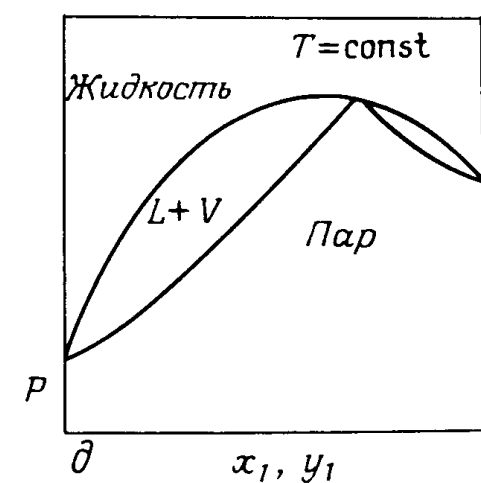
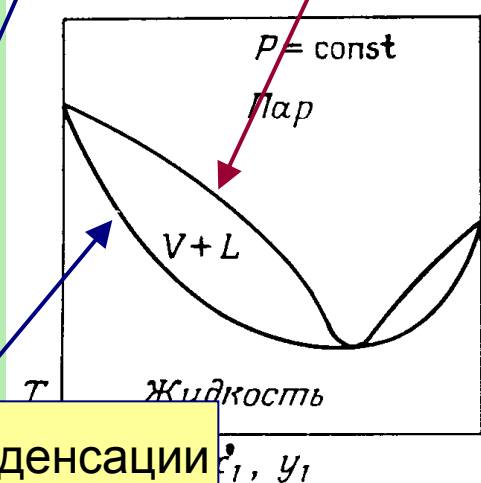
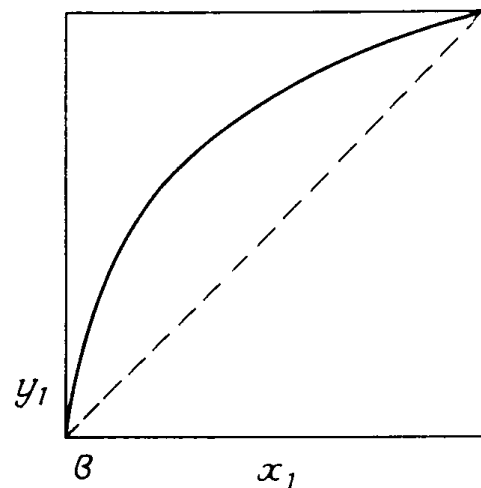
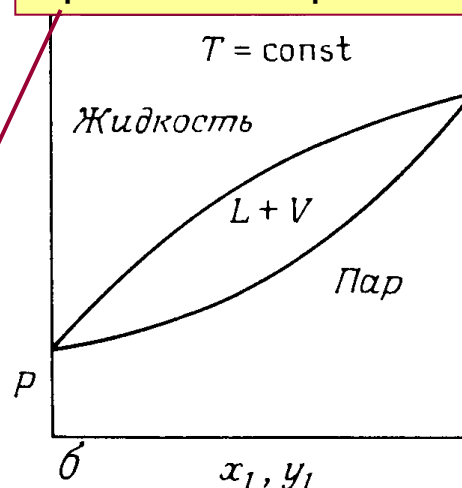
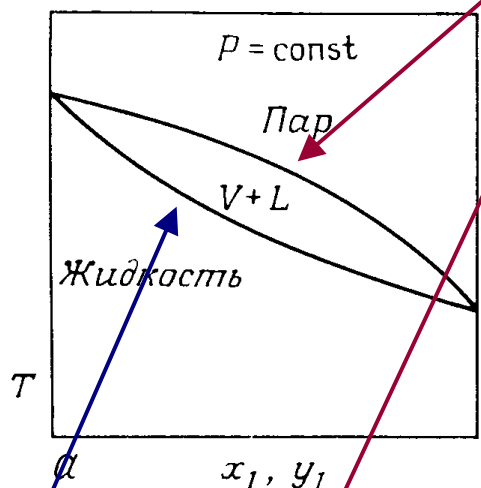


Диаграмма плавкости
 $(T-x)_p$ – сечение

Примеры двухфазных равновесий на Р- и Т- сечениях фазовой диаграммы двухкомпонентной системы

I. Равновесия $L = V$

Кривая испарения

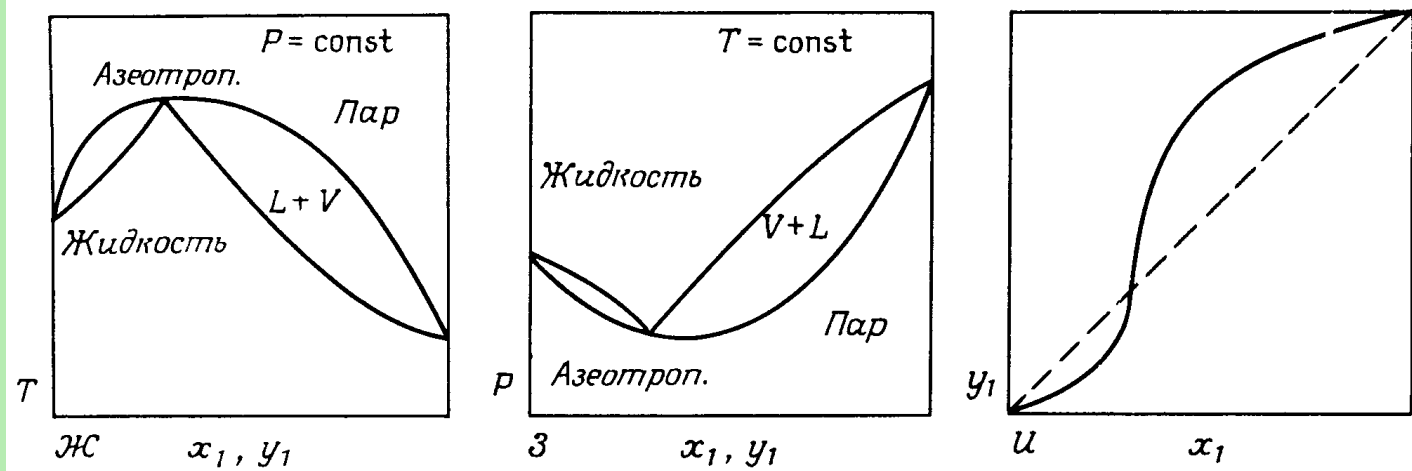


Кривая конденсации

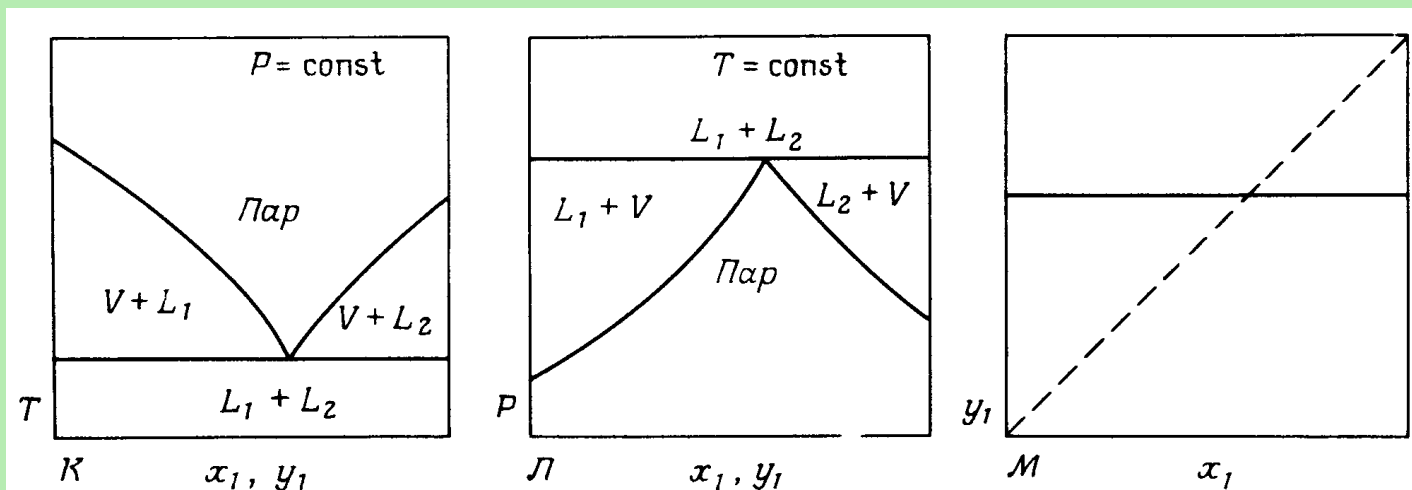
Азеотроп с минимумом температуры кипения

Двухфазные равновесия на Т- и Р- сечениях фазовой диаграммы 2-х компонентной системы

I. $L \rightleftharpoons V$



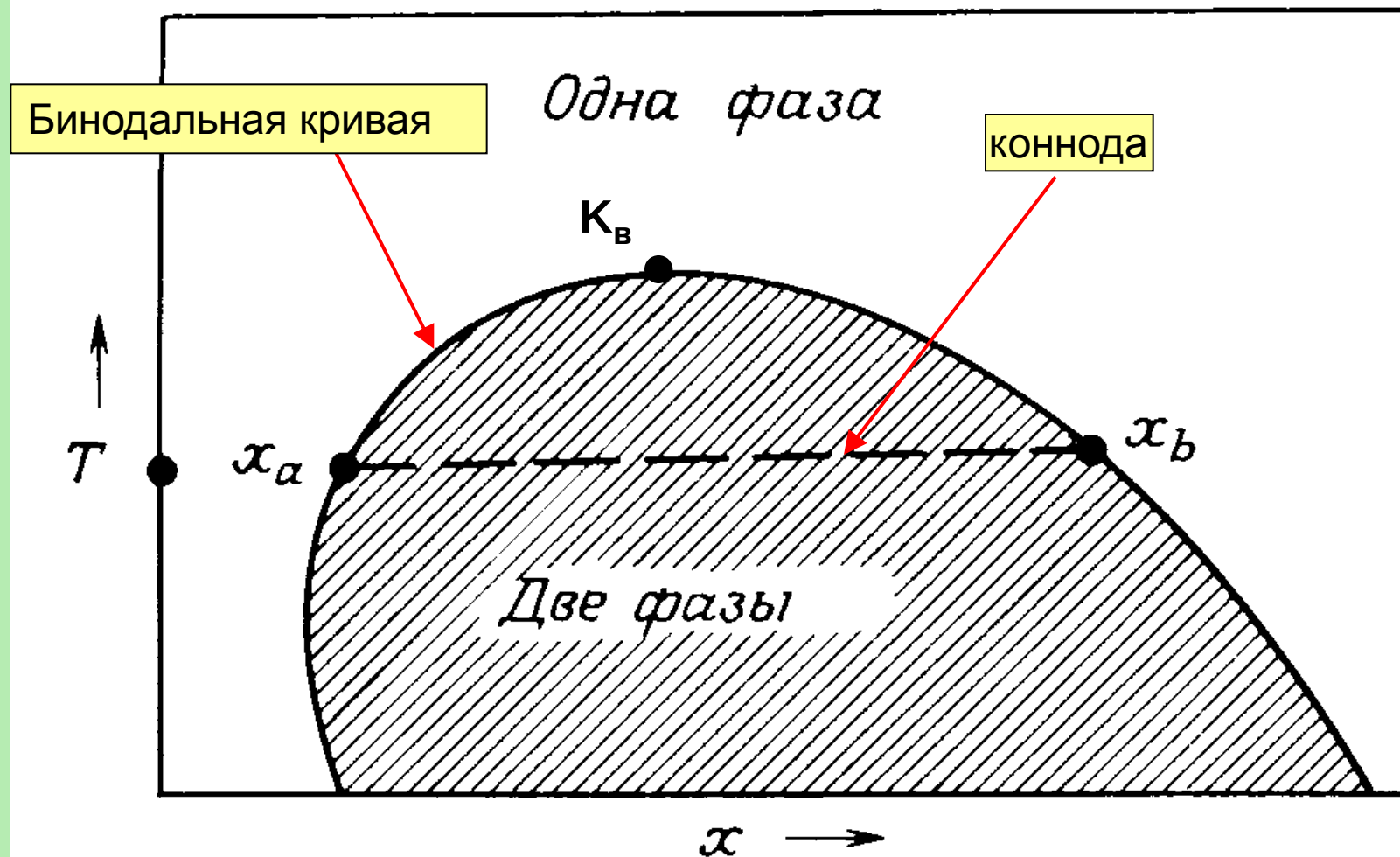
Азеотроп с максимумом температуры кипения



Системы с взаимонерастворимыми жидкими фазами

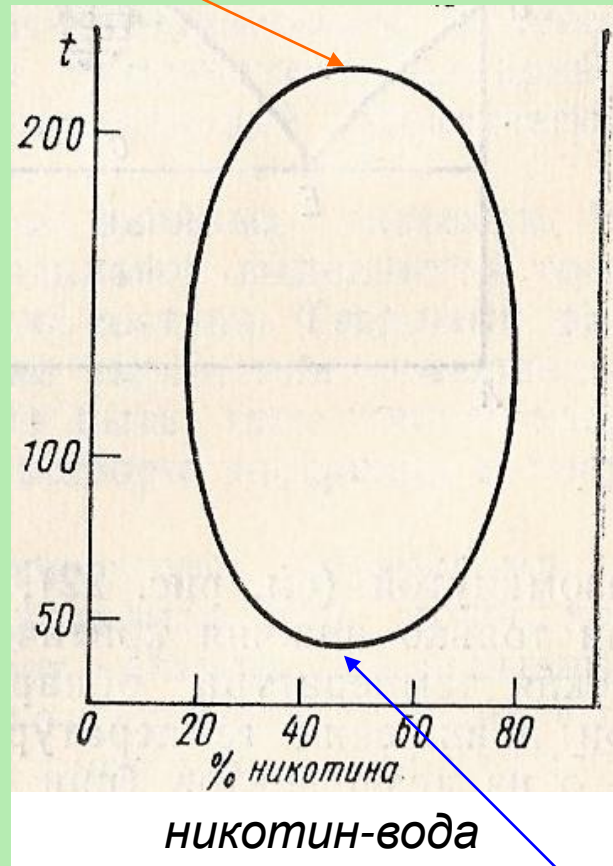
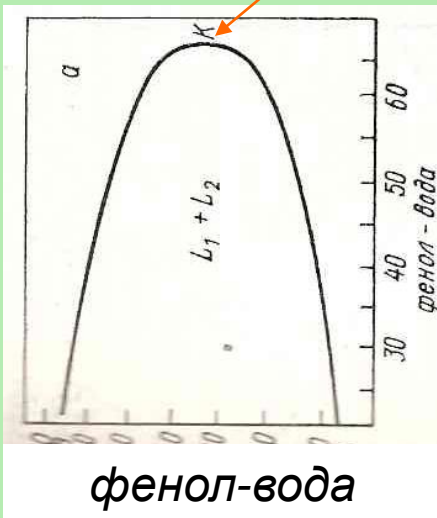
Расслаивание в системах $L_1 - L_2$

2. $L_1 \rightleftharpoons L_2$



Расслаивание в системах L_1 - L_2

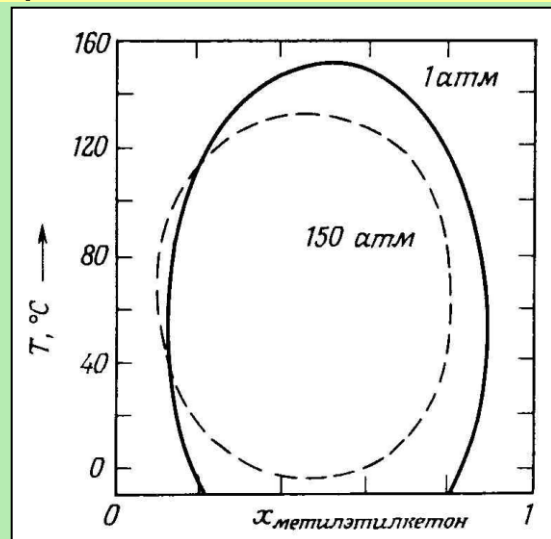
K_B -верхняя критическая температура



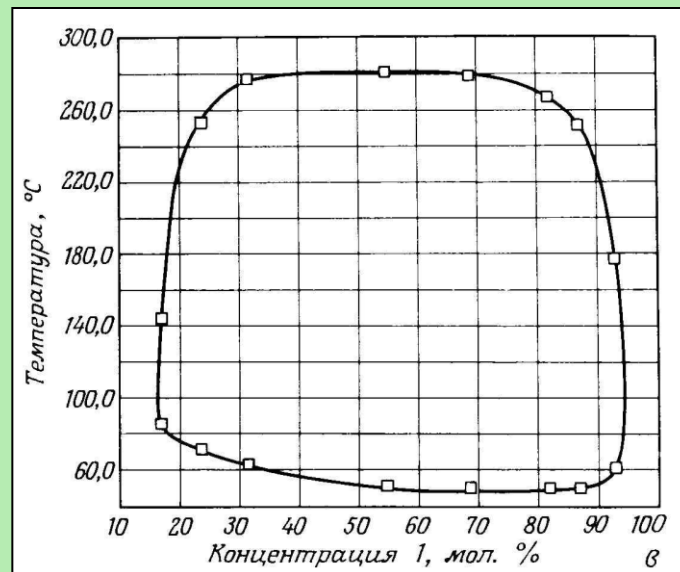
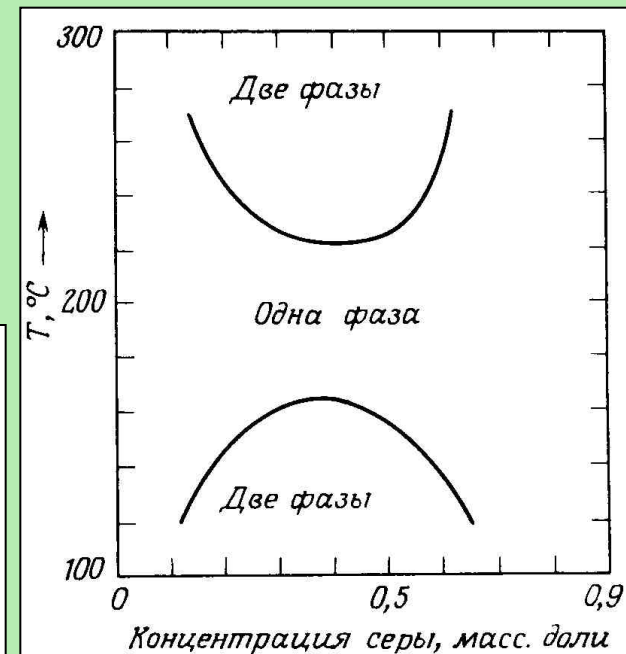
K_H -нижняя критическая температура

Примеры систем с расслаиванием

Вода – метилэтилкетон
при 1 и 150 атм



Сера – бензол $K_H > K_B$!

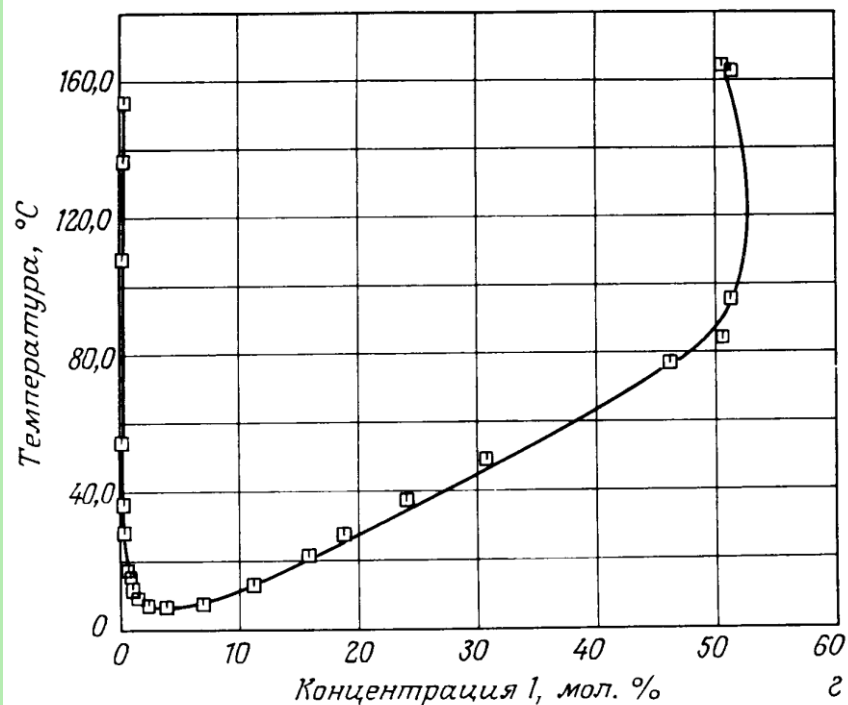


Глицерин – бензилэтиламин
 $K_H < K_B$

Примеры систем с расслаиванием

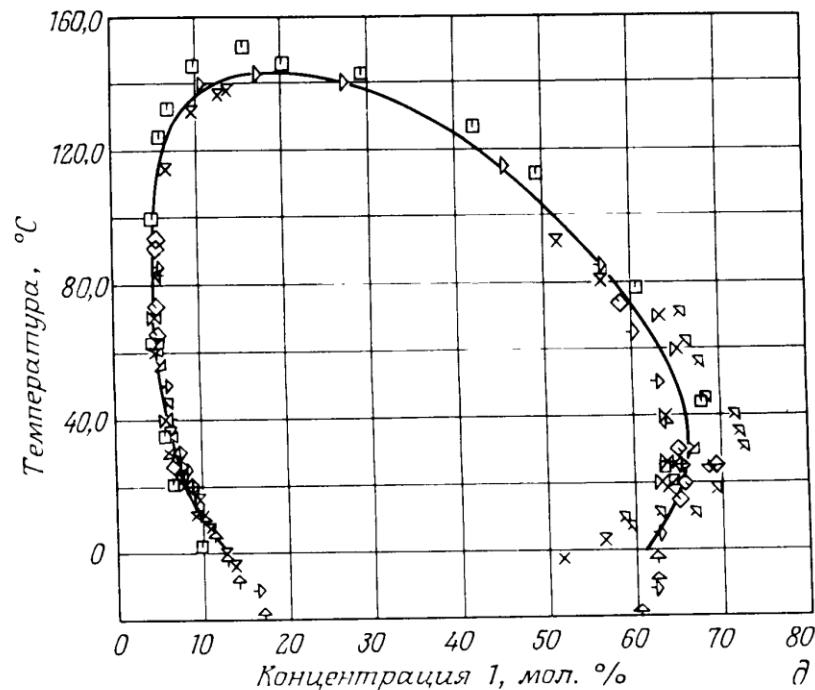
4-метил-3-этилпиридин – вода.

Достижению верхней критической температуры растворения препятствует парообразование

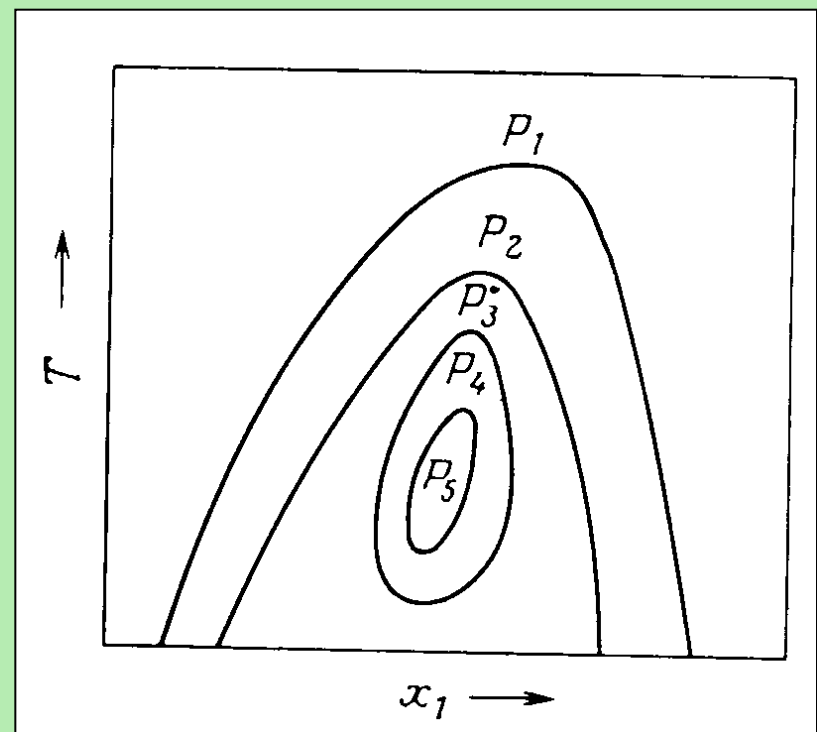
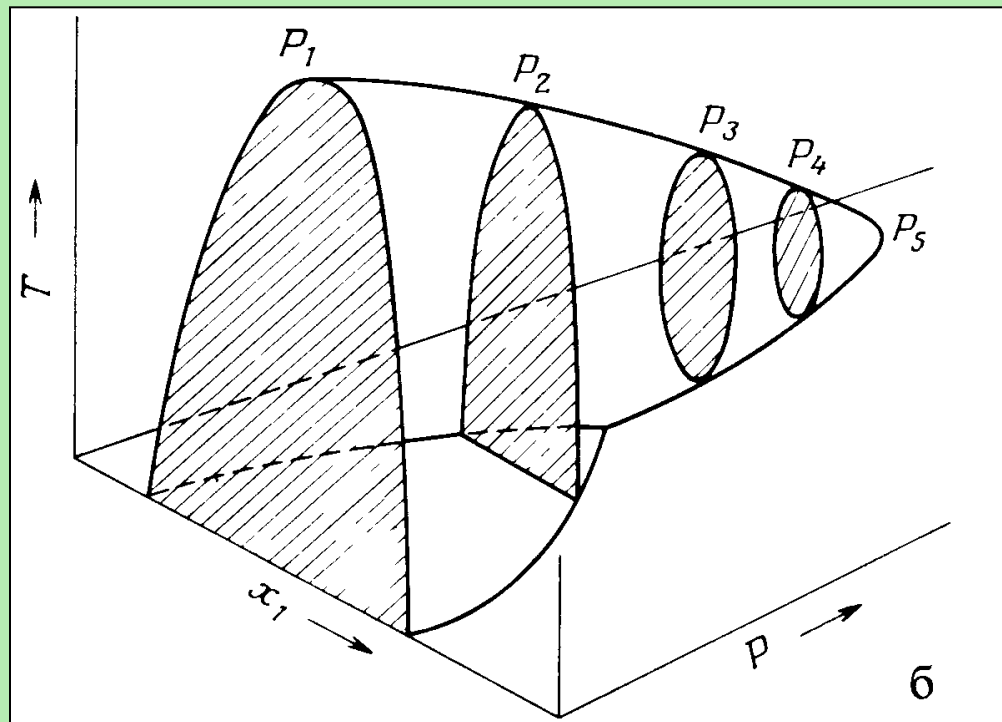


2-бутанон – вода.

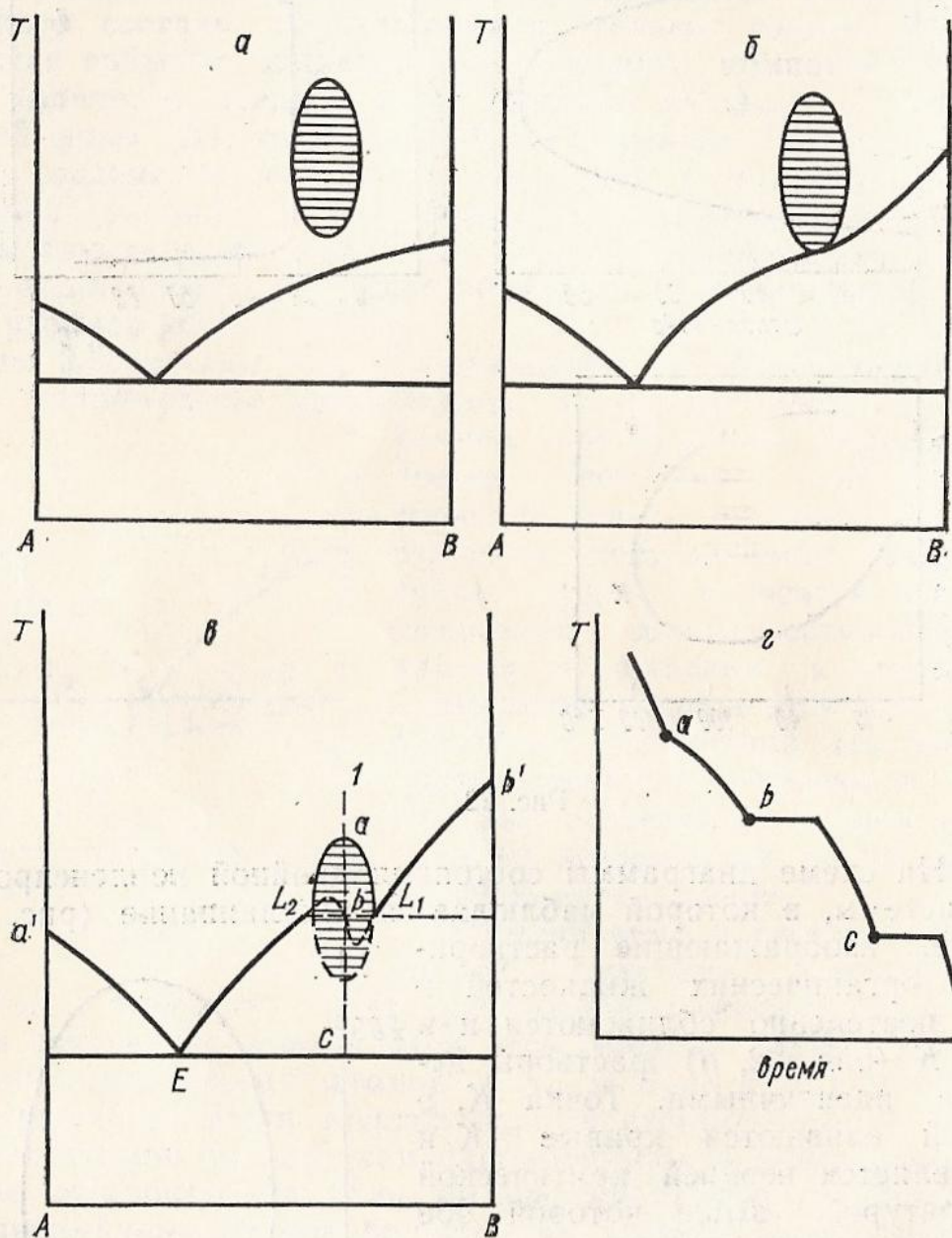
Достижению нижней критической температуры растворения препятствует кристаллизация



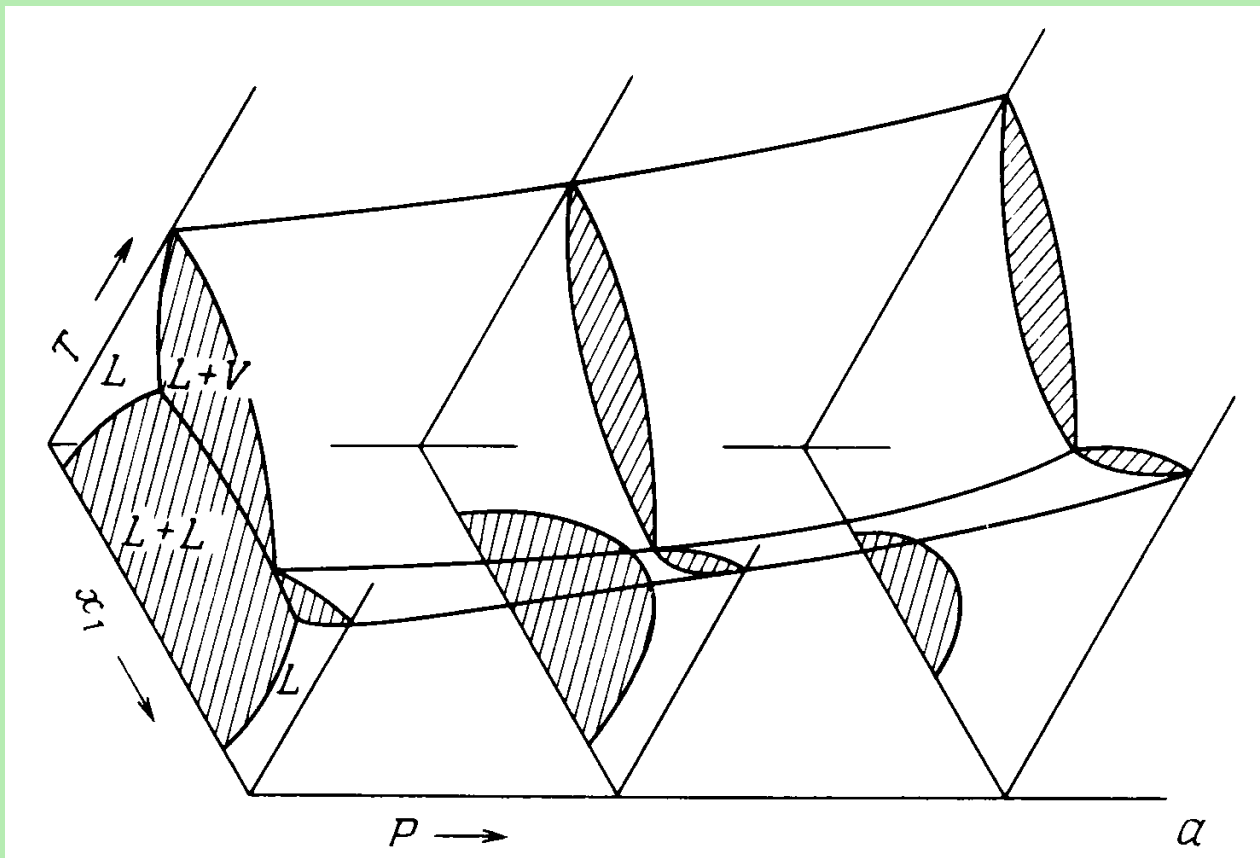
Влияние T и P на область расслаиваия



Области расслаивания на фазовой диаграмме

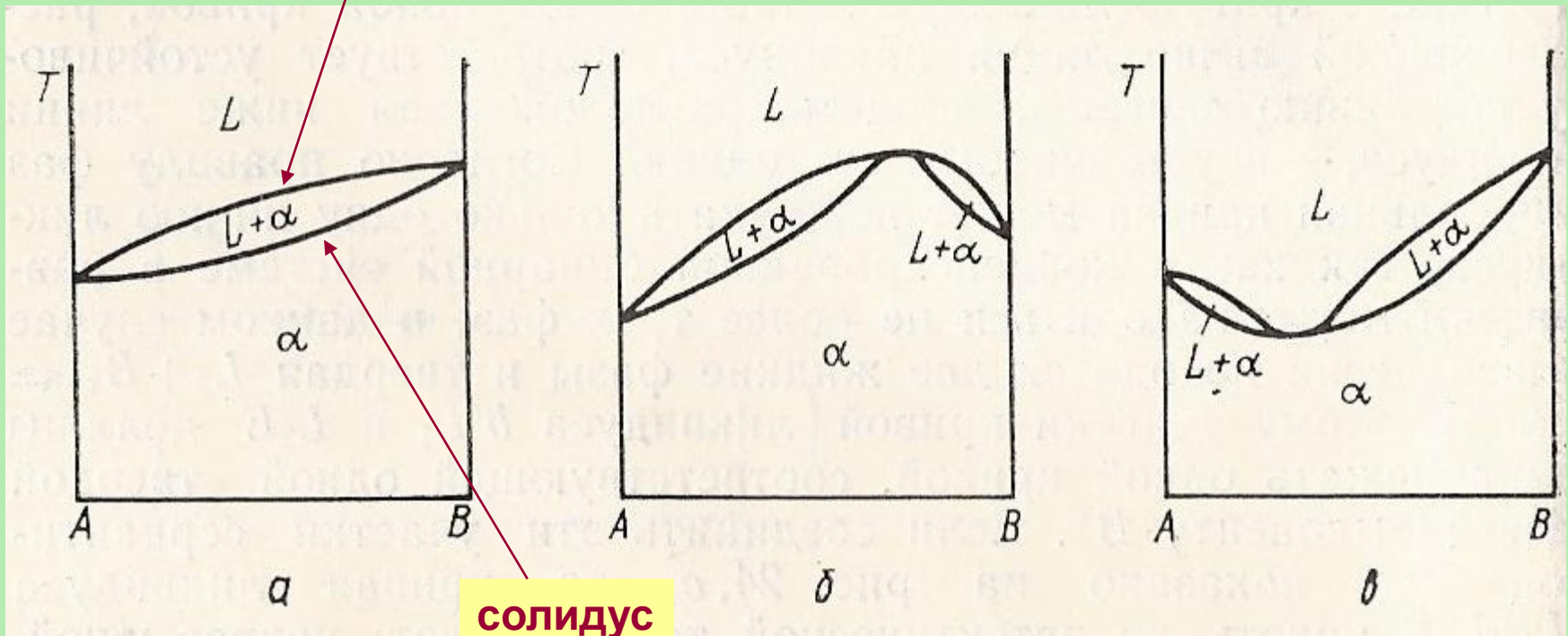


Влияние давления на вид $(T-x)_p$ -сечения в области
равновесий $L \rightleftharpoons V$



Двухфазные равновесия $L \rightleftharpoons S$

ликвидус



Неограниченная область твердых растворов в субсолидусной области

Двухфазные равновесия $L \rightleftharpoons S$



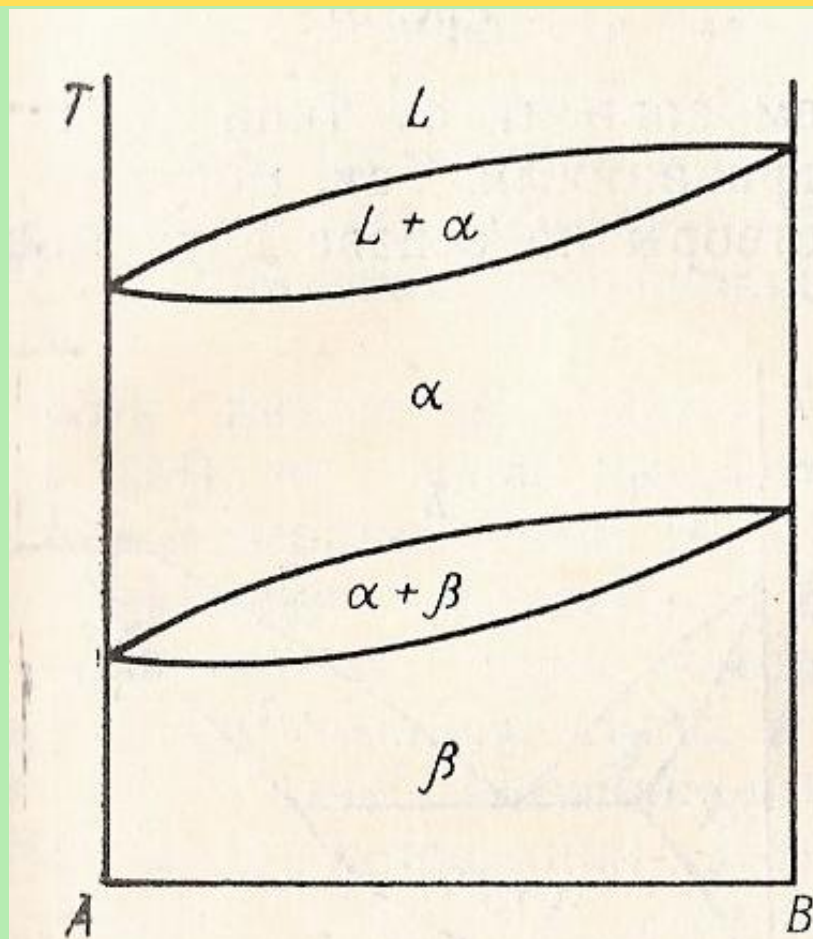
Рис. 26



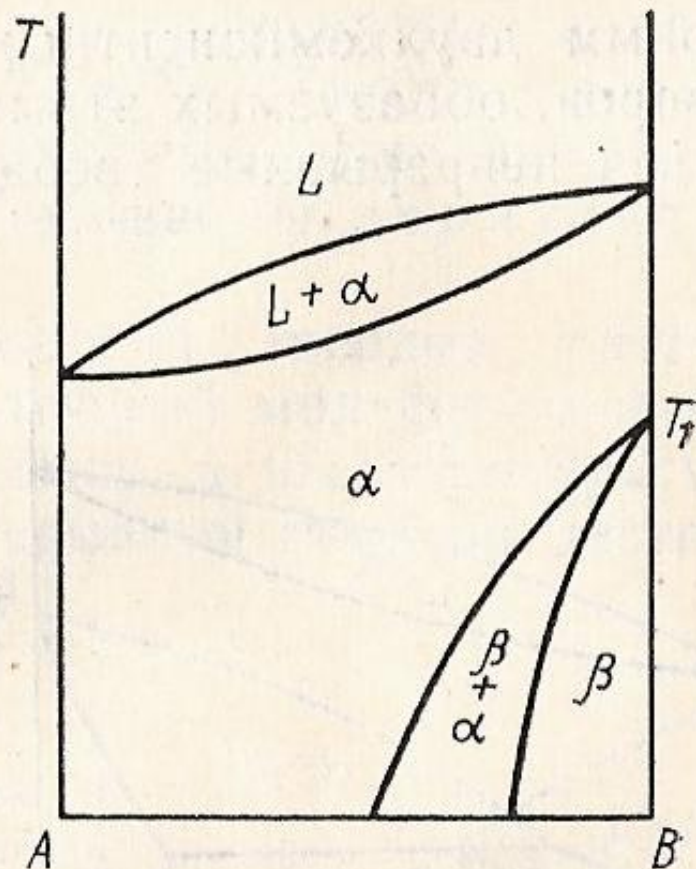
Рис. 27

Ограниченная растворимость в субсолидусной области

Примеры р-сечений двухкомпонентных фазовых диаграмм

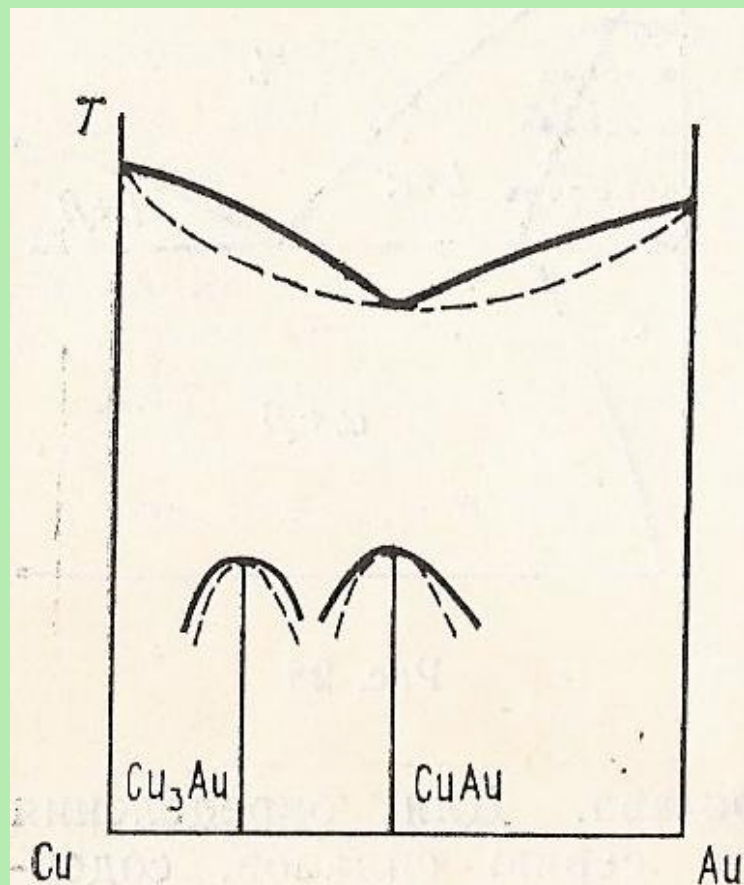


Неограниченная растворимость на основе полиморфных модификаций α и β

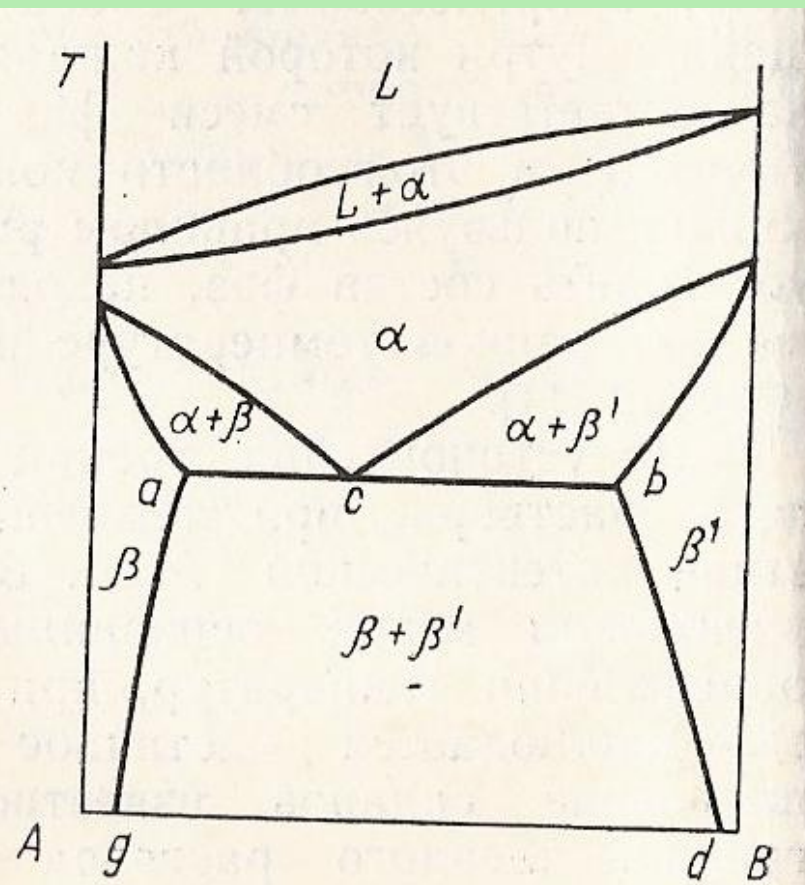


Неограниченная растворимость на основе тв. растворов α и ограниченная на основе полиморфных модификаций α и β

Примеры р-сечений двухкомпонентных фазовых диаграмм

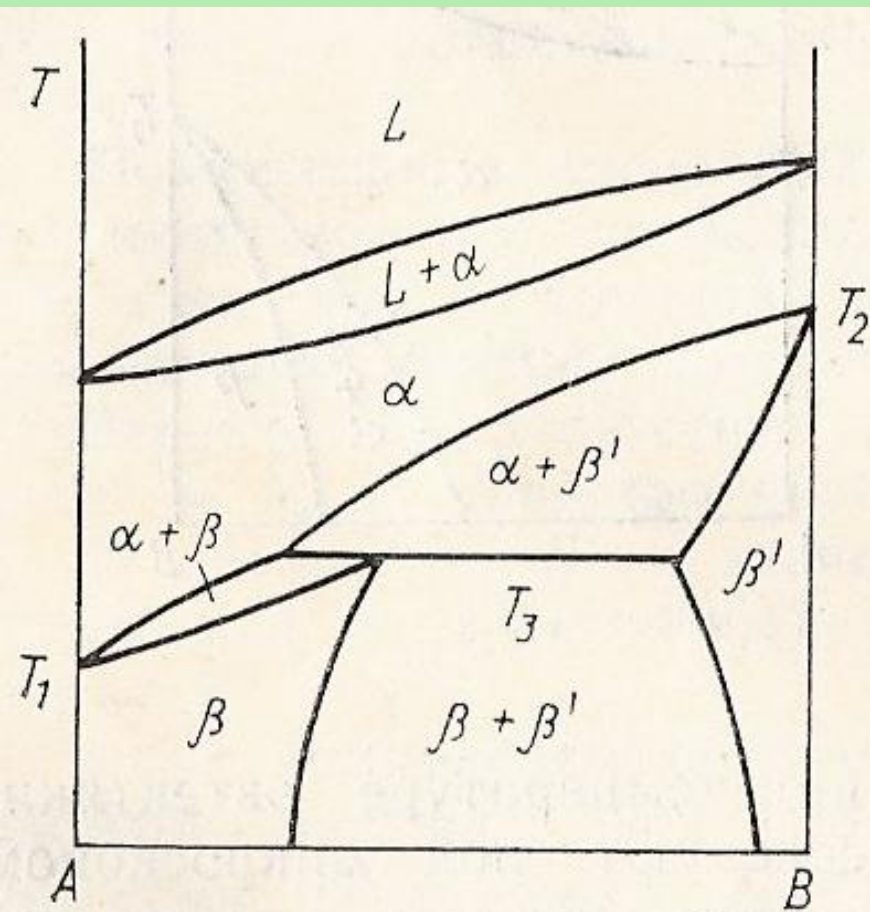


Упорядочение твердых растворов в субсолидусной области

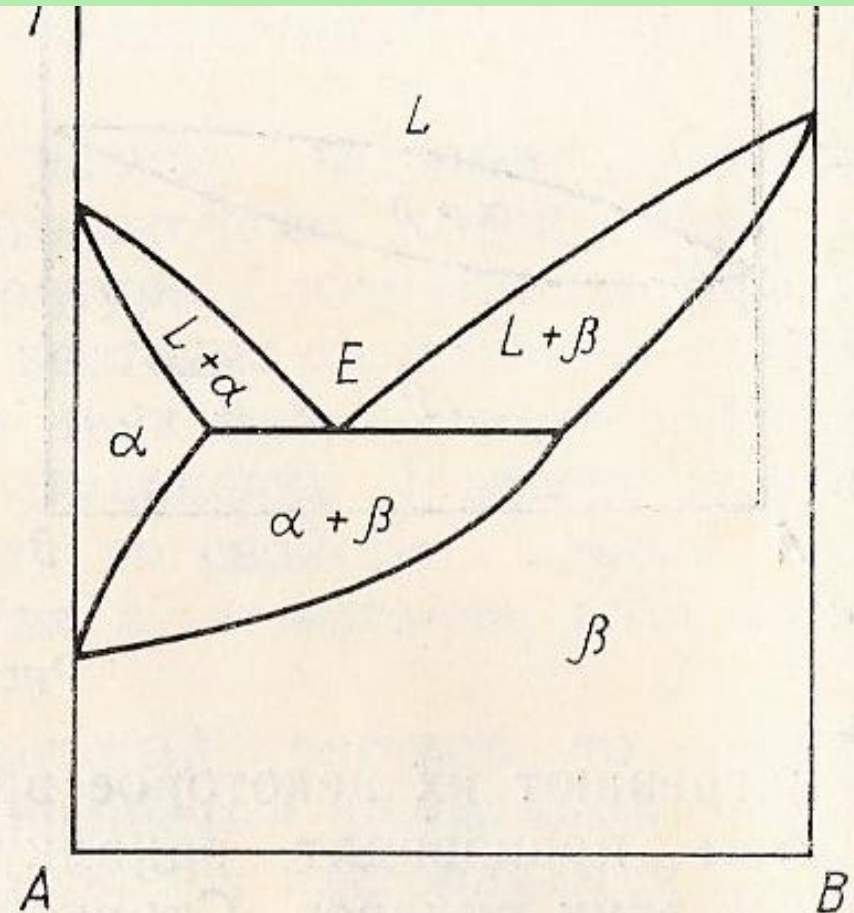


Неограниченная растворимость на основе высокотемпературного тв. раствора α и ограниченная на основе низкотемпературных полиморфных модификаций β и β'

Примеры р-сечений двухкомпонентных фазовых диаграмм

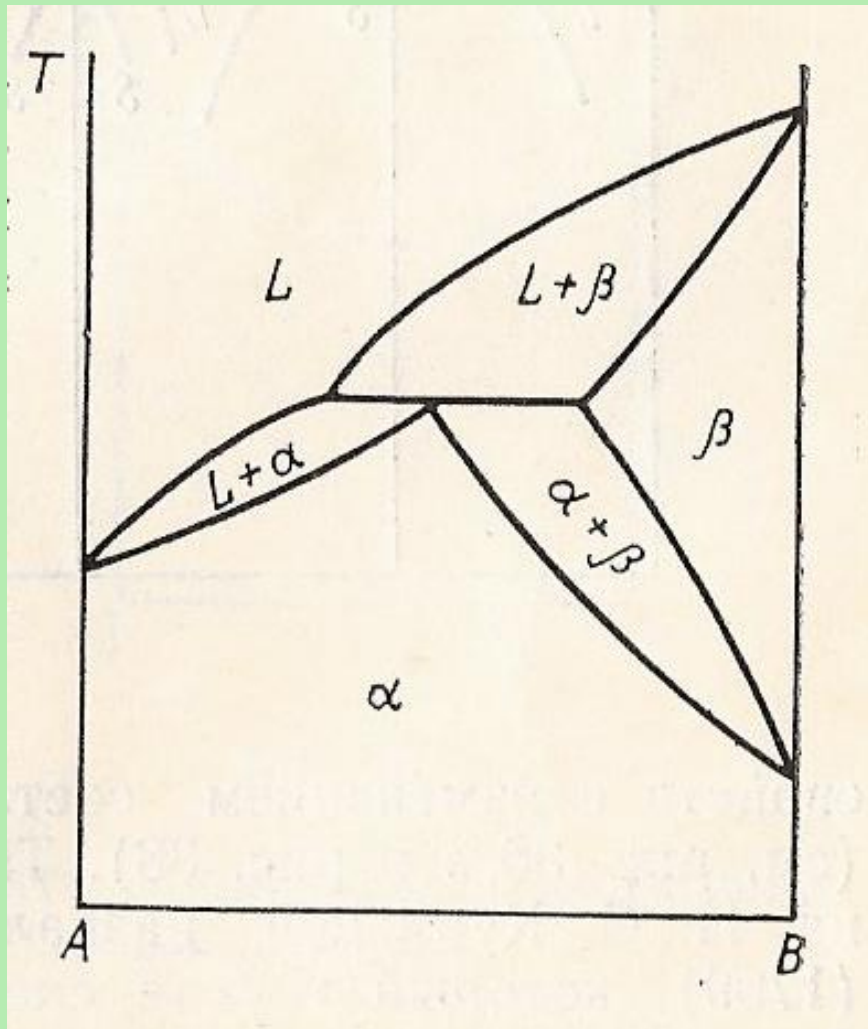


Неограниченная растворимость на основе высокотемпературного тв. раствора α и ограниченная на основе низкотемпературных полиморфных модификаций β и β'

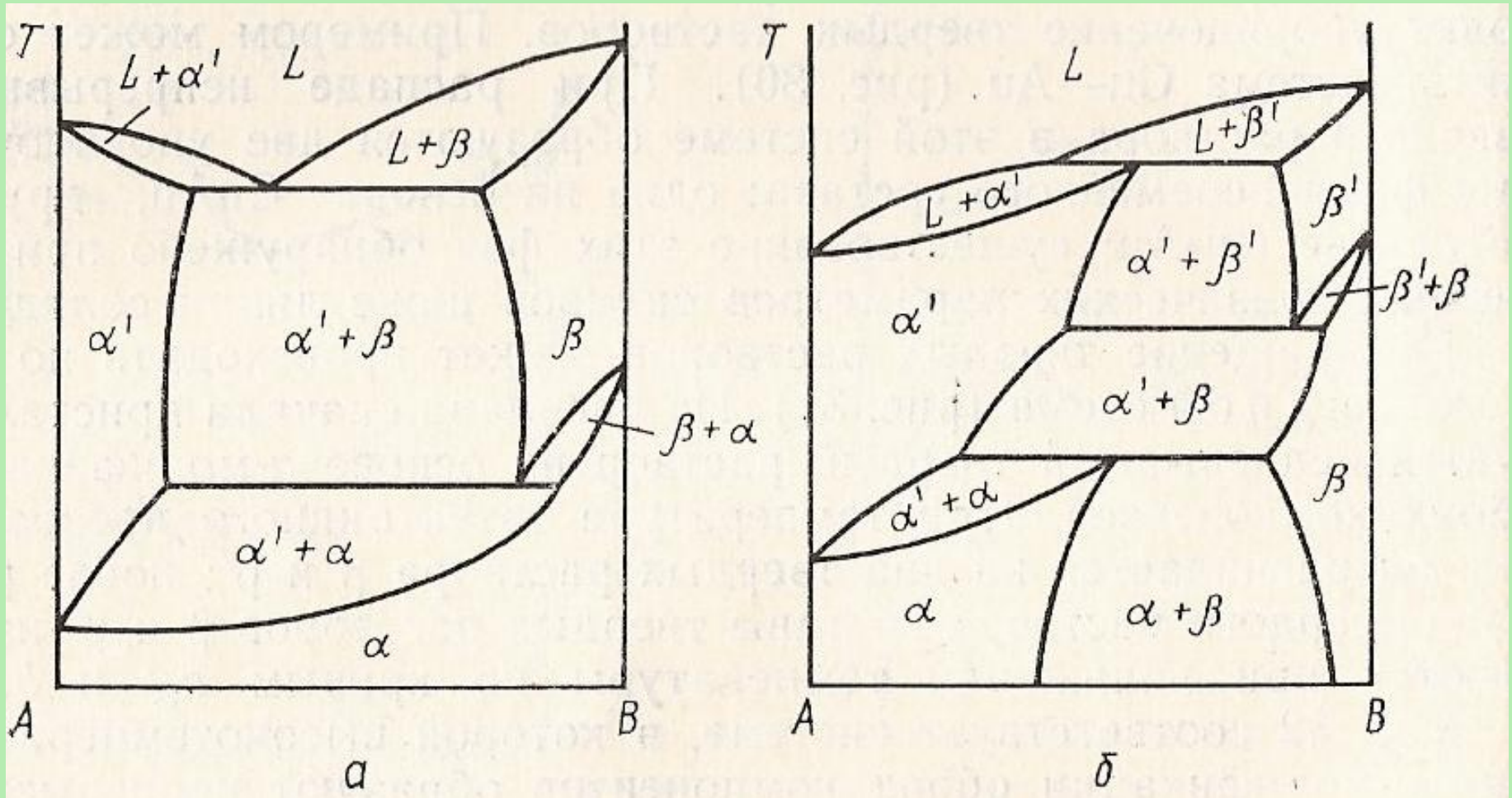


Неограниченная растворимость на основе тв. раствора β и ограниченная на основе высокотемпературной модификации α компонента A и β

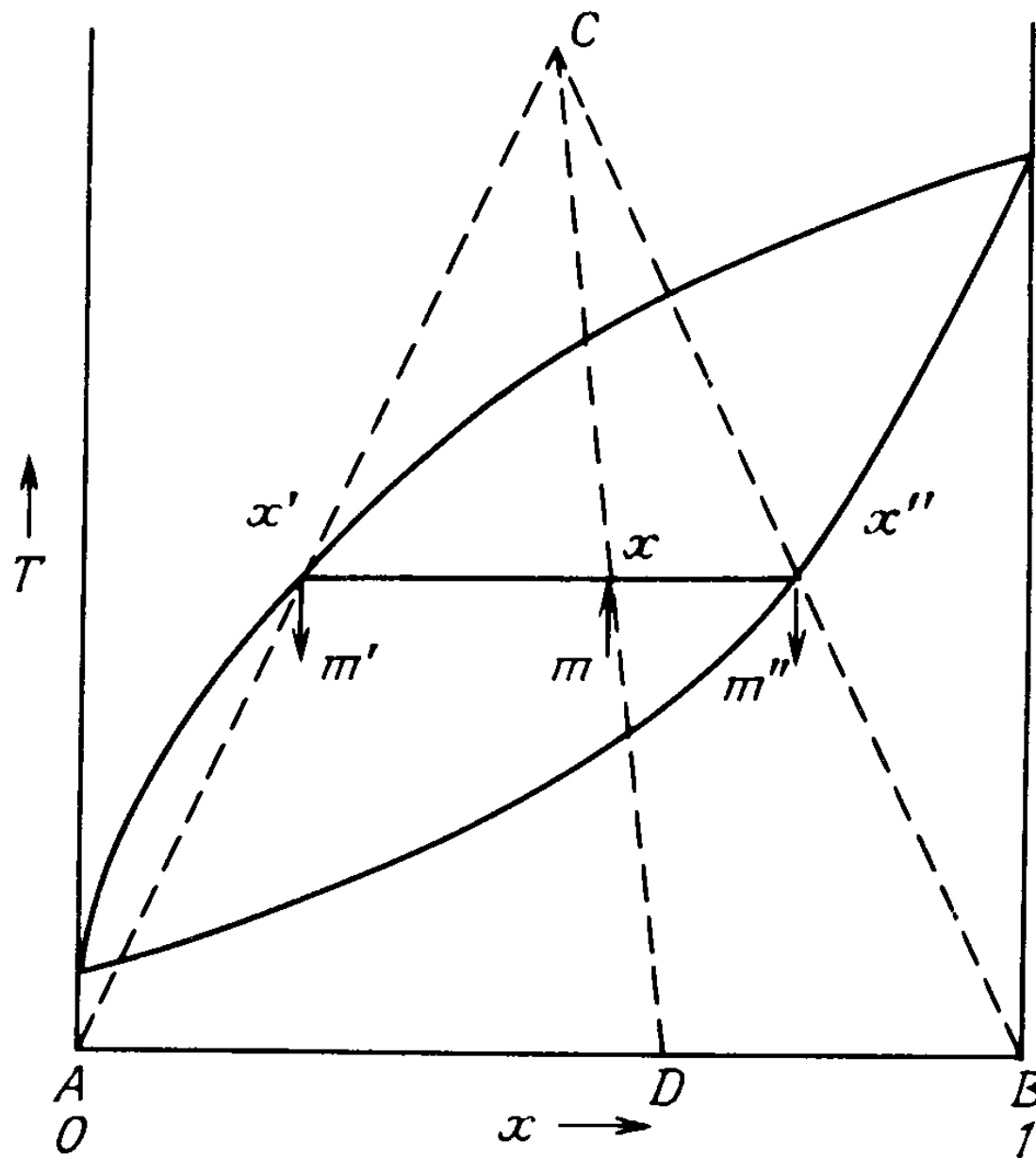
Примеры p -сечений двухкомпонентных фазовых диаграмм



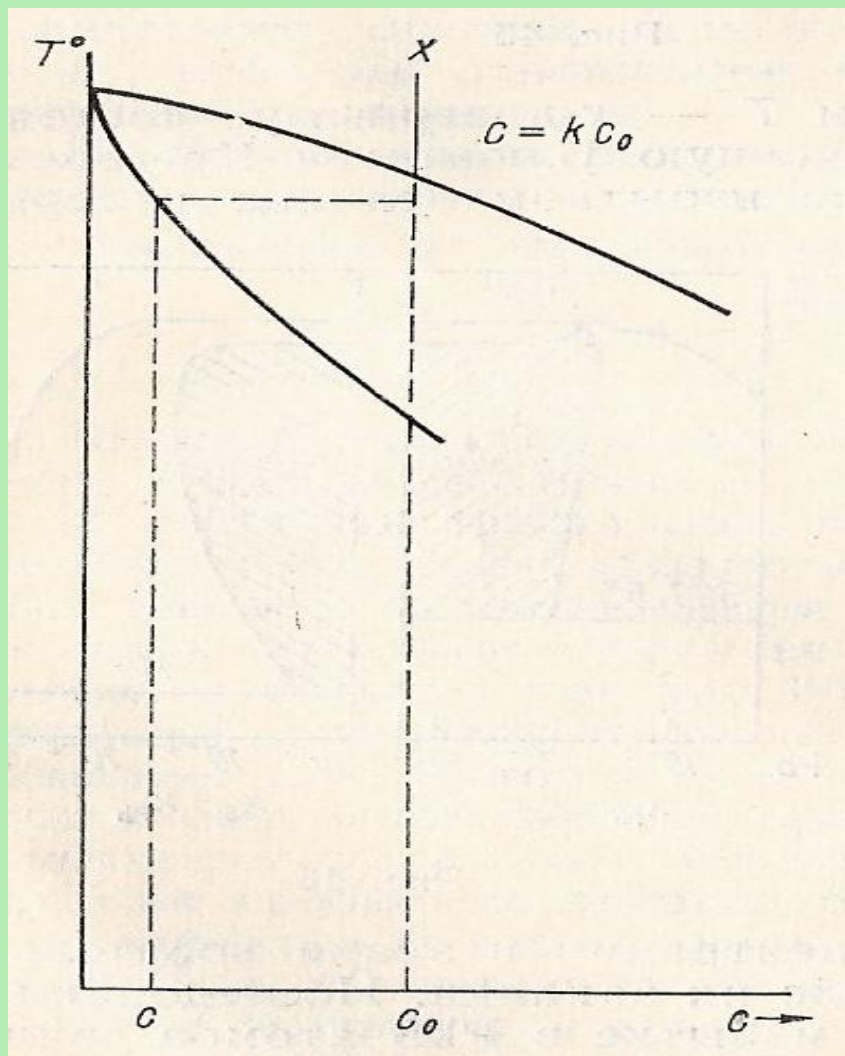
Примеры р-сечений двухкомпонентных фазовых диаграмм



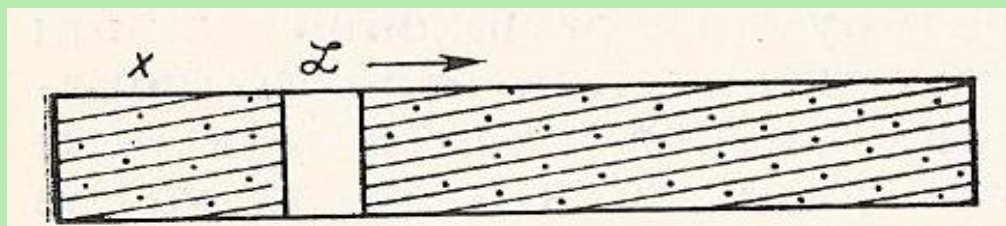
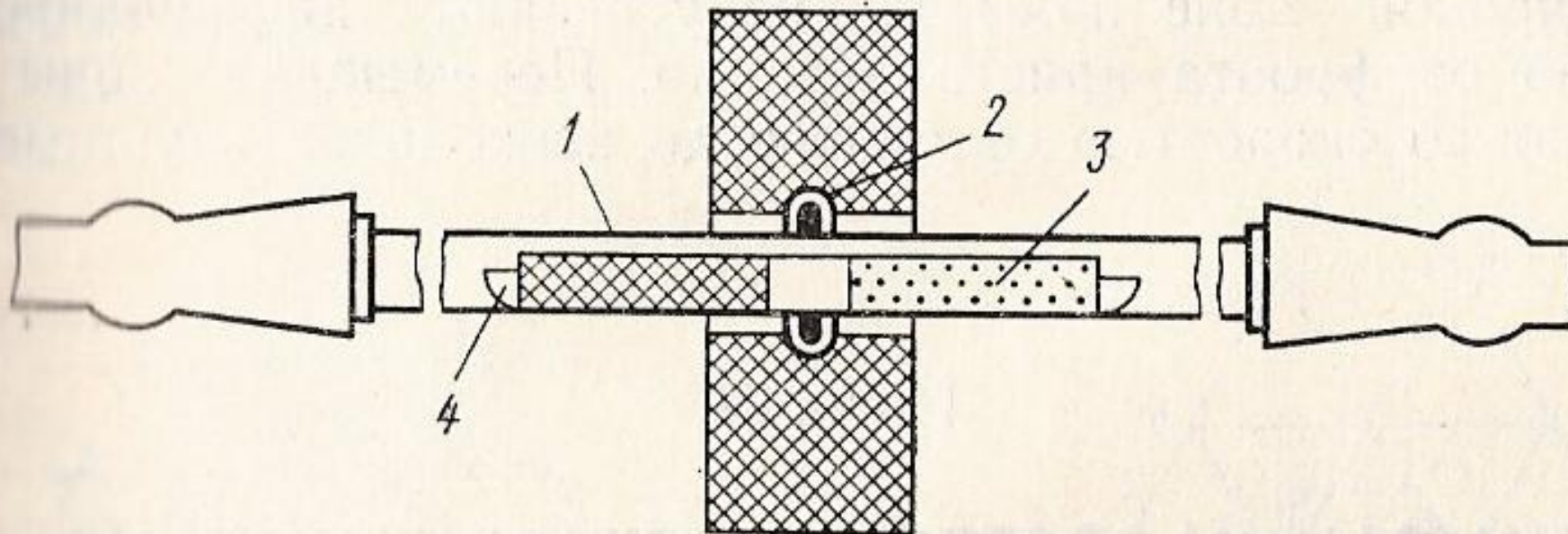
Правило рычага



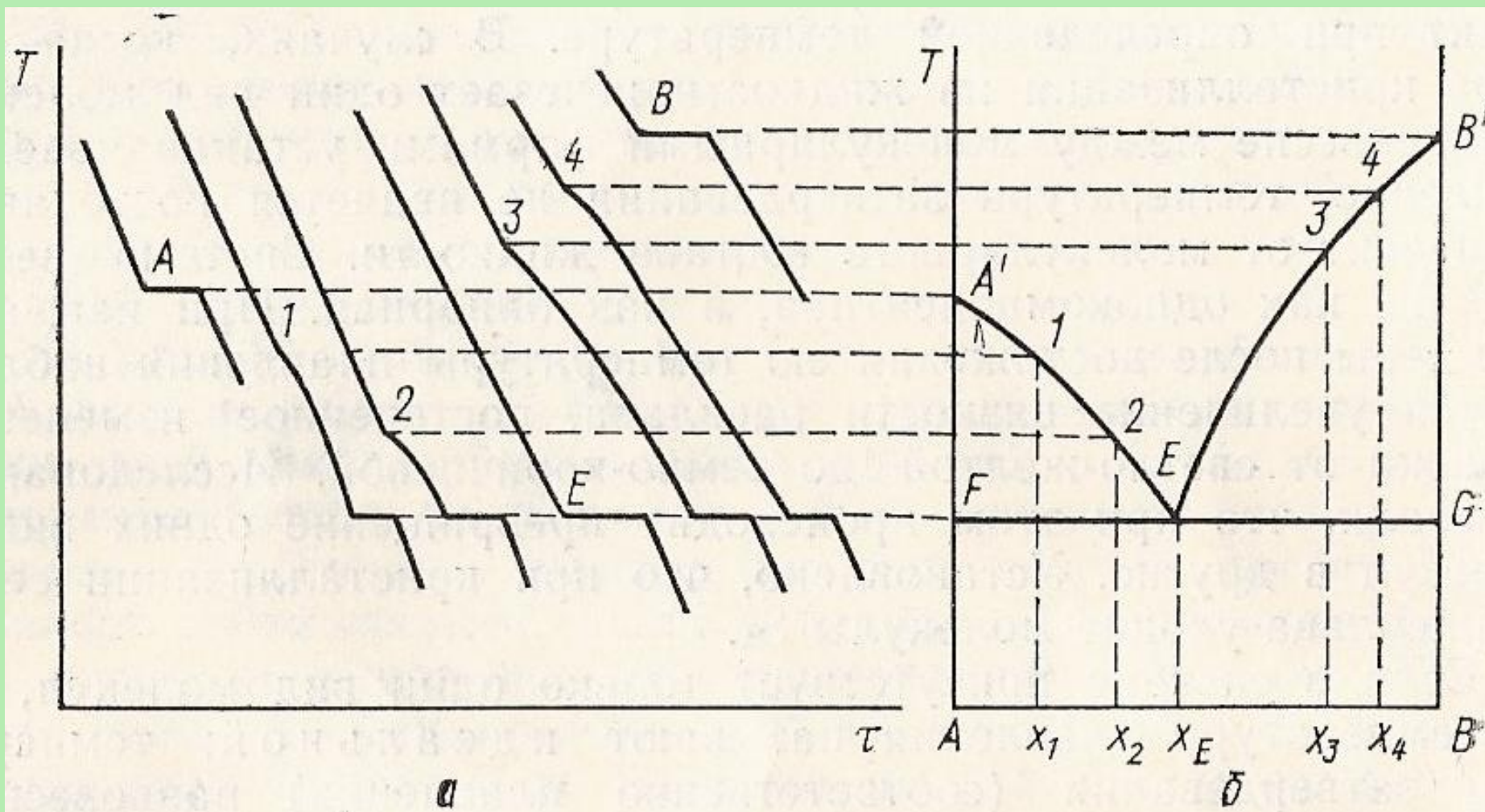
Очистка твердых веществ методом зонной плавки



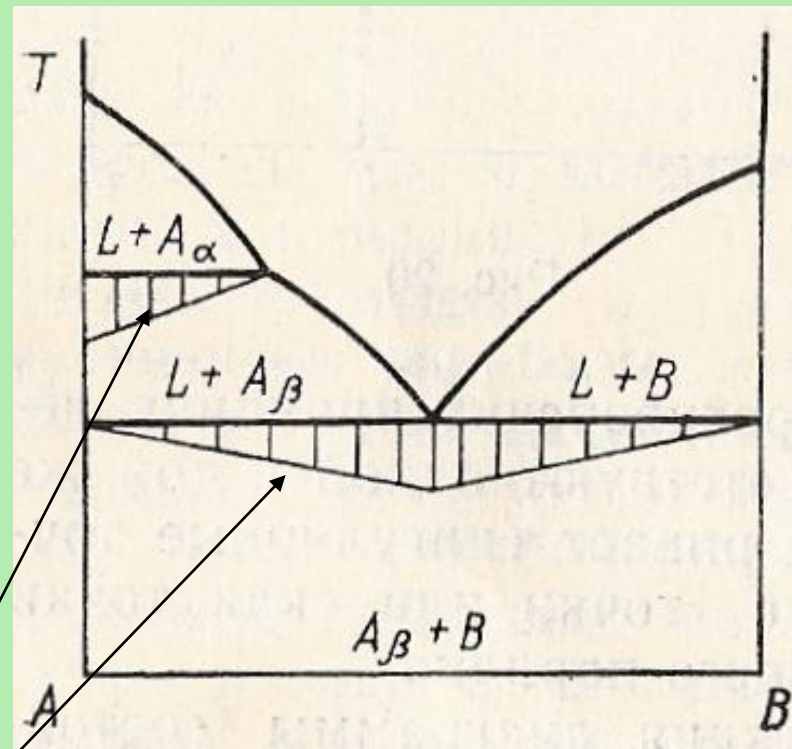
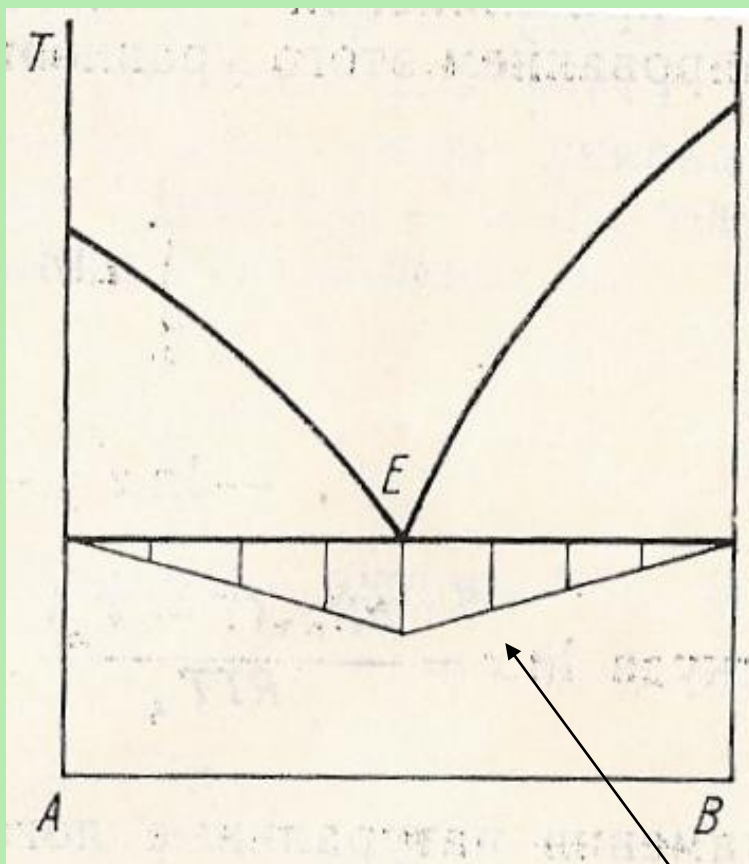
Очистка твердых веществ методом зонной плавки



Экспериментальные приемы построения фазовых диаграмм



Экспериментальные приемы построения фазовых диаграмм



Треугольники Таммана

Классификация трехфазных равновесий

Равновесия эвтектического типа



название	охлаждение $1 \rightleftharpoons 2 + 3$ нагрев
эвтектика	$L \rightleftharpoons \alpha + \beta$
эвтектоид	$\gamma \rightleftharpoons \alpha + \beta$
монотектика	$L_I \rightleftharpoons \alpha + L_{II}$
газоэвтектическое равновесие	$L \rightleftharpoons \alpha + V$
газоэвтектоидное равновесие	$\gamma \rightleftharpoons \alpha + V$
	$\gamma \rightleftharpoons \alpha + L$

Равновесия перитектического типа



название	охлаждение $1 + 2 \rightleftharpoons 3$ нагрев
перитектика	$L + \alpha \rightleftharpoons \beta$
перитектоид	$\alpha + \gamma \rightleftharpoons \beta$
синтектика	$L_I + L_{II} \rightleftharpoons \alpha$
газоперитектическое равновесие	$\alpha + L \rightleftharpoons V$

Соединение элементов в диаграммы фазового равновесия

1. Однофазные области могут соприкасаться друг с другом только в одной точке (т.е. в точке конгруэнтного превращения) и никогда по граничной линии.

2. Два соседних пространства состояния, разделенные линией, различаются на одну фазу.

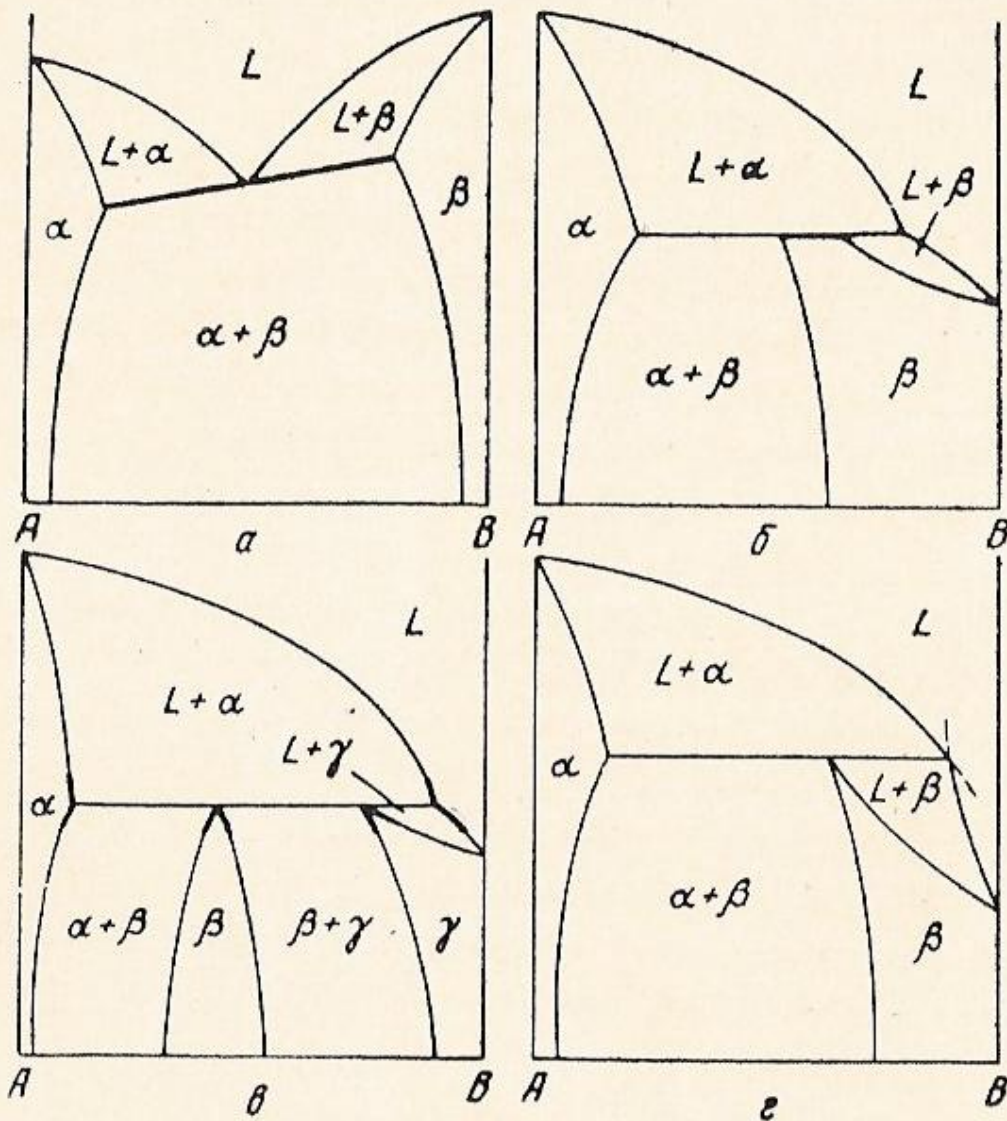
3. Две соседние однофазные области отделены друг от друг двухфазными областями, состоящими из этих фаз.

4. От каждой трехфазной изотермы должны исходить три двухфазные области, ограниченные шестью линиями.

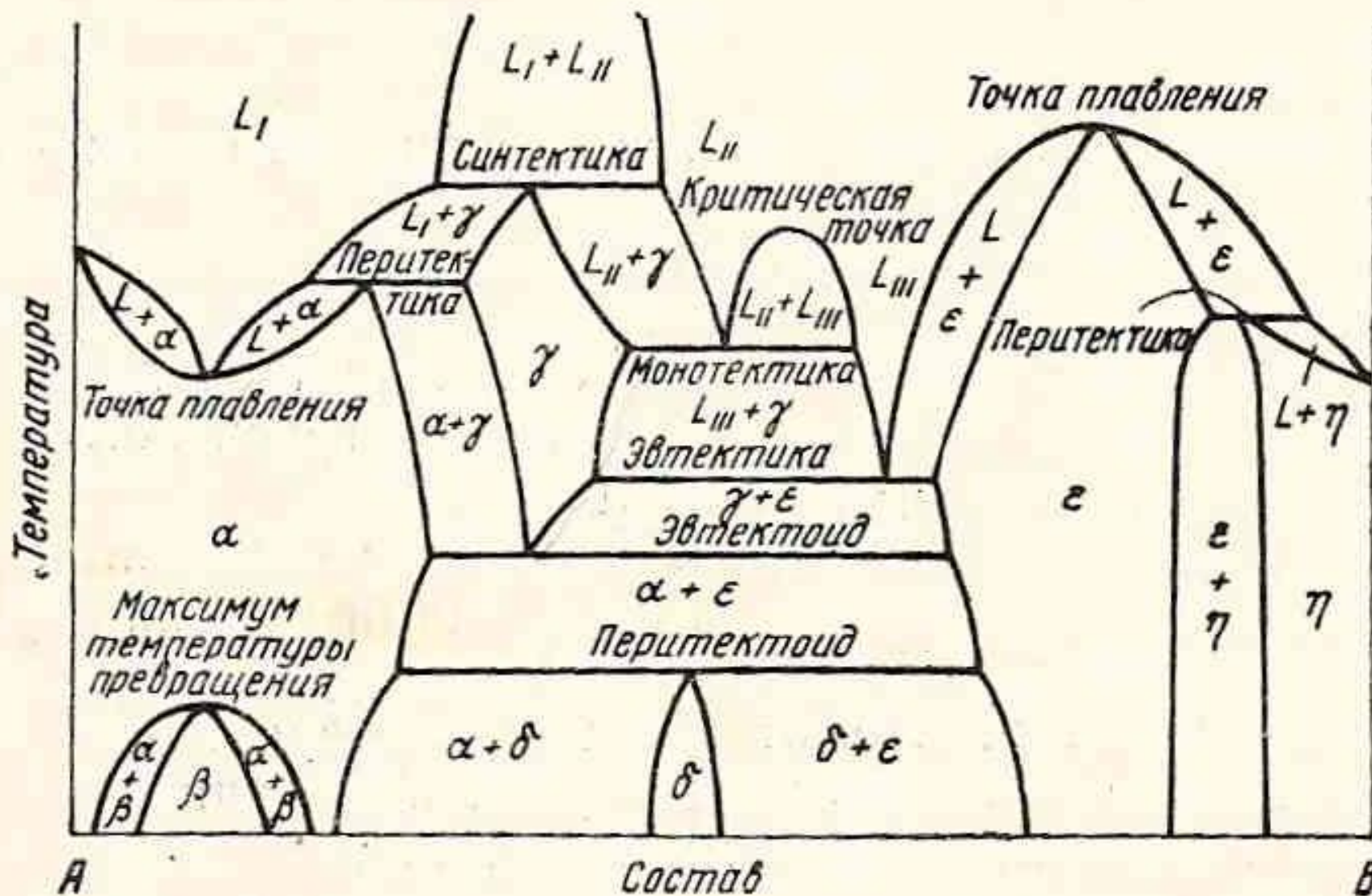
5. Если две трехфазные изотермы соединены двухфазной областью, то фазы, входящие в ее состав, участвуют в обоих трехфазных равновесиях.

6. Все границы двухфазных областей при своем продолжении там, где они примыкают к трехфазной изотерме, должны попадать в двухфазные поля и никогда не должны попадать в однофазные поля.

Типичные ошибки при построении фазовых диаграмм



Терминология



Примеры р-сечений двухкомпонентных фазовых диаграмм

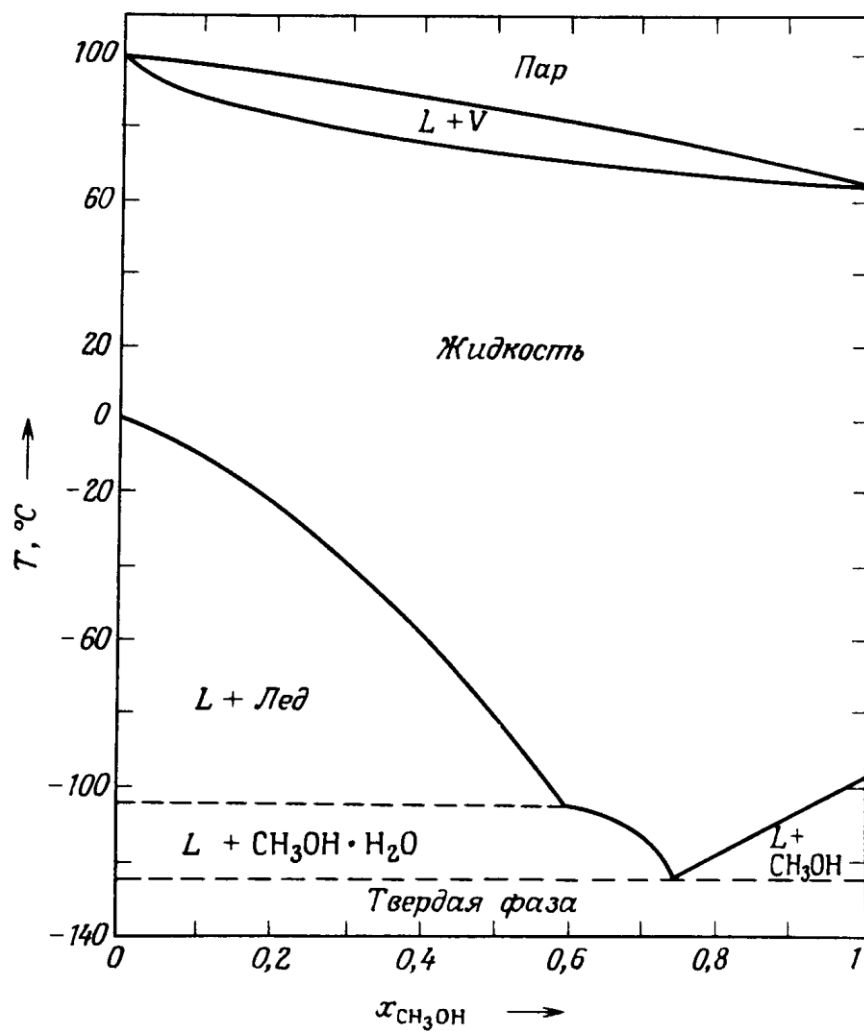


Рис. 5.13. Равновесие пар — жидкость — твердая фаза в смесях метанола и воды. Твердый моногидрат $\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ стабилен в диапазоне температур от $-104,5$ до -125 °C.

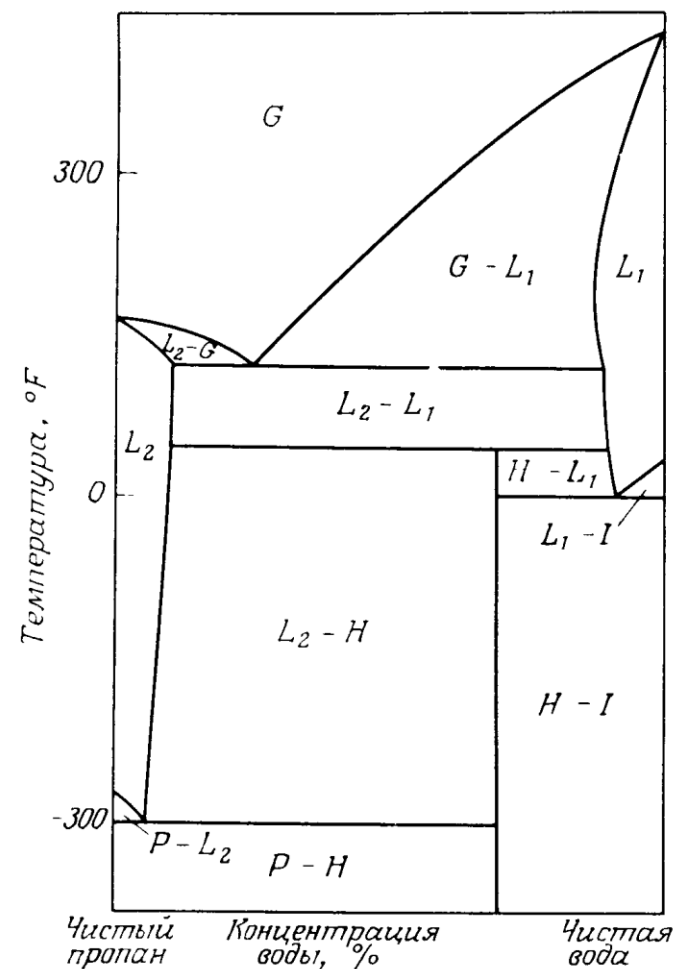
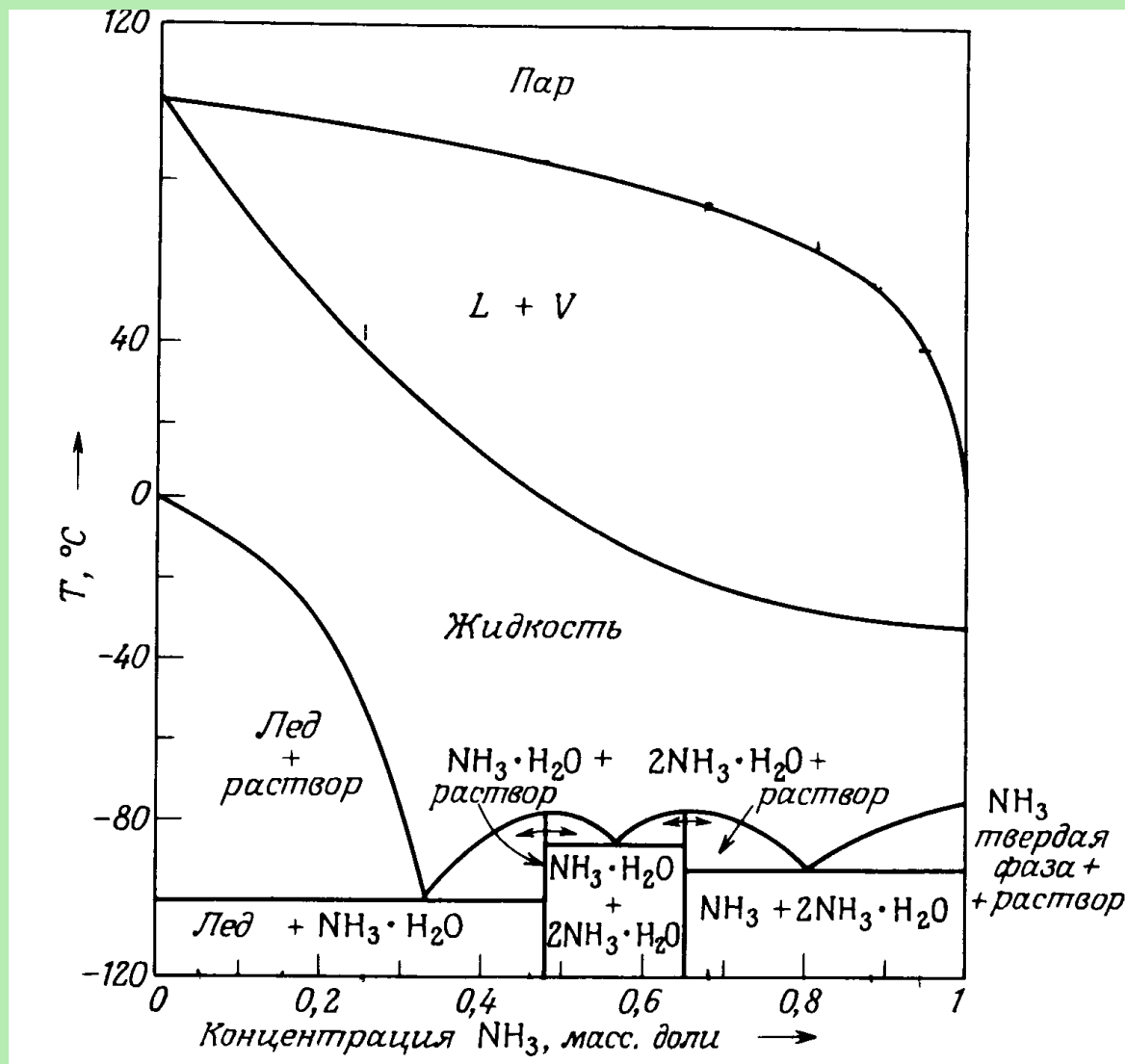


Рис. 5.14. Схематическая фазовая диаграмма системы пропан + вода при давлении ниже критического давления пропана.

H — гидрат, I — лед. P — твердый пропан (Кобаяши, 1951, в кн. Каца и др., 1959).

Примеры p-сечений двухкомпонентных фазовых диаграмм



Система аммиак-вода при $p=1$ атм

Система Sb-S-I

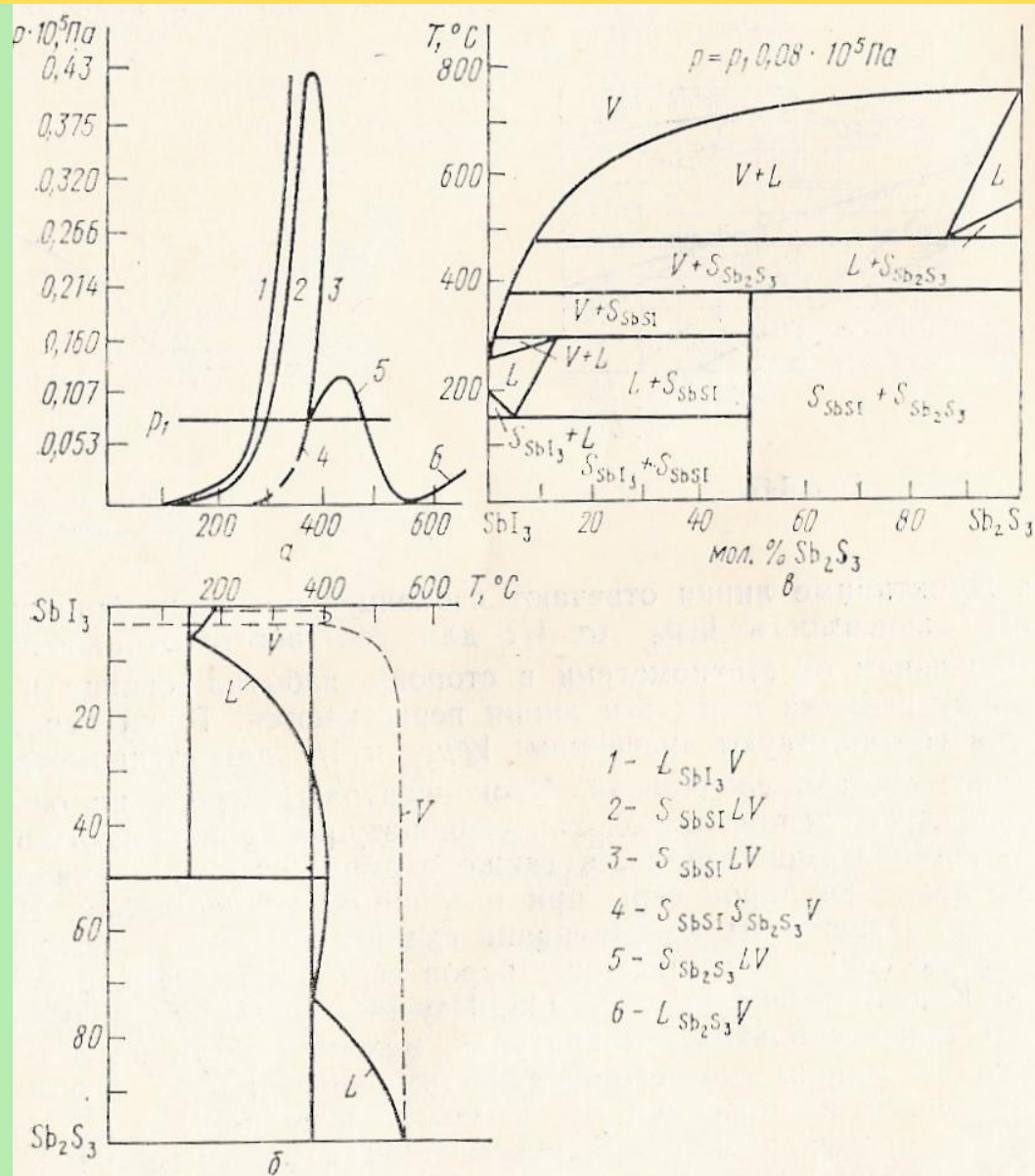
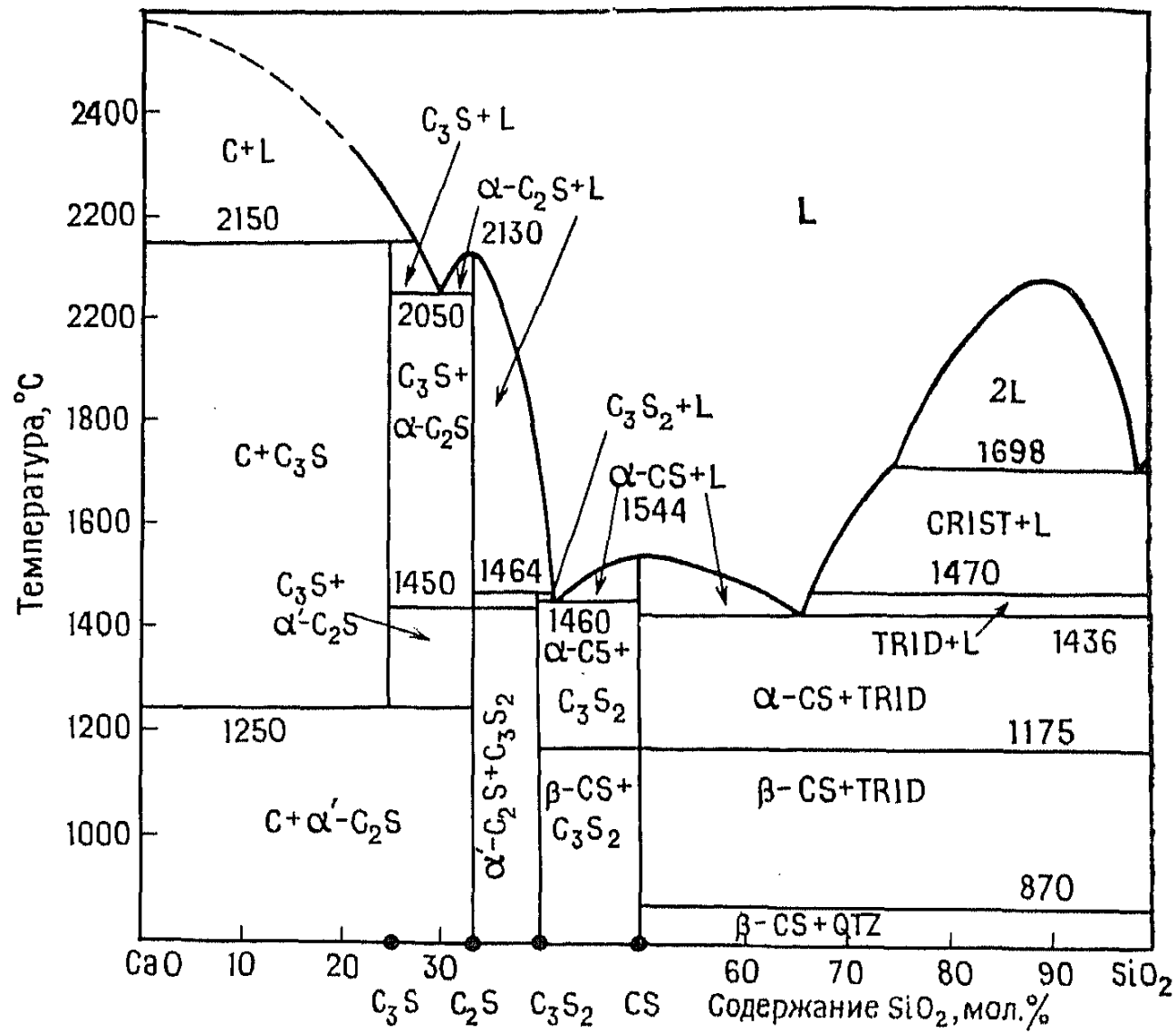


Рис. 149

Примеры р-сечений двухкомпонентных фазовых диаграмм



Фазовая диаграмма бинарной системы CaO – SiO₂.
Обозначения: CaO – C, SiO₂ – S

Примеры систем с монотектическими реакциями

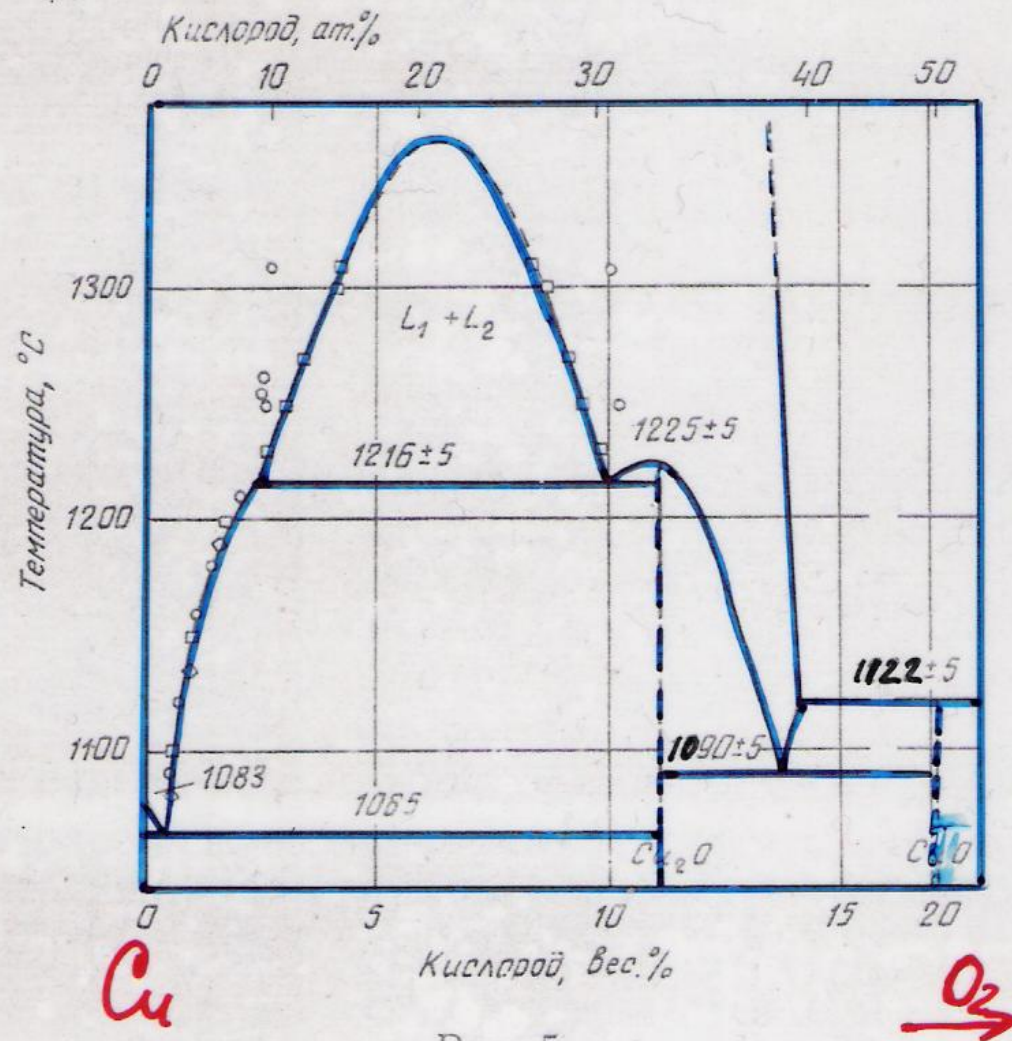
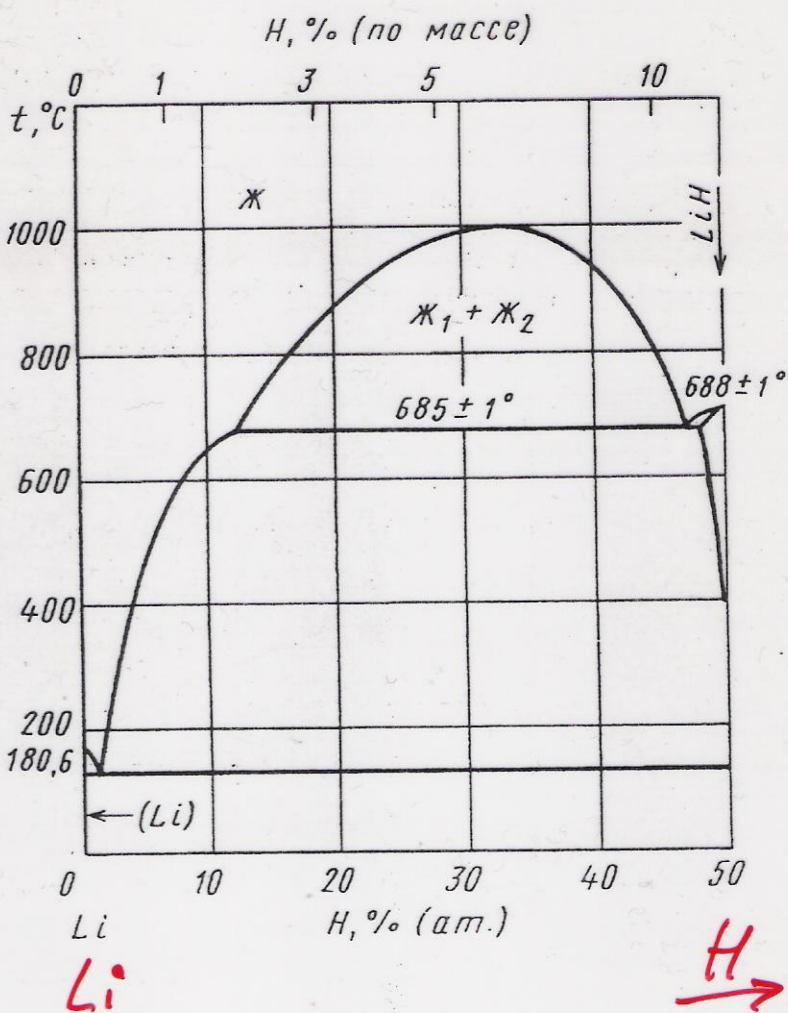
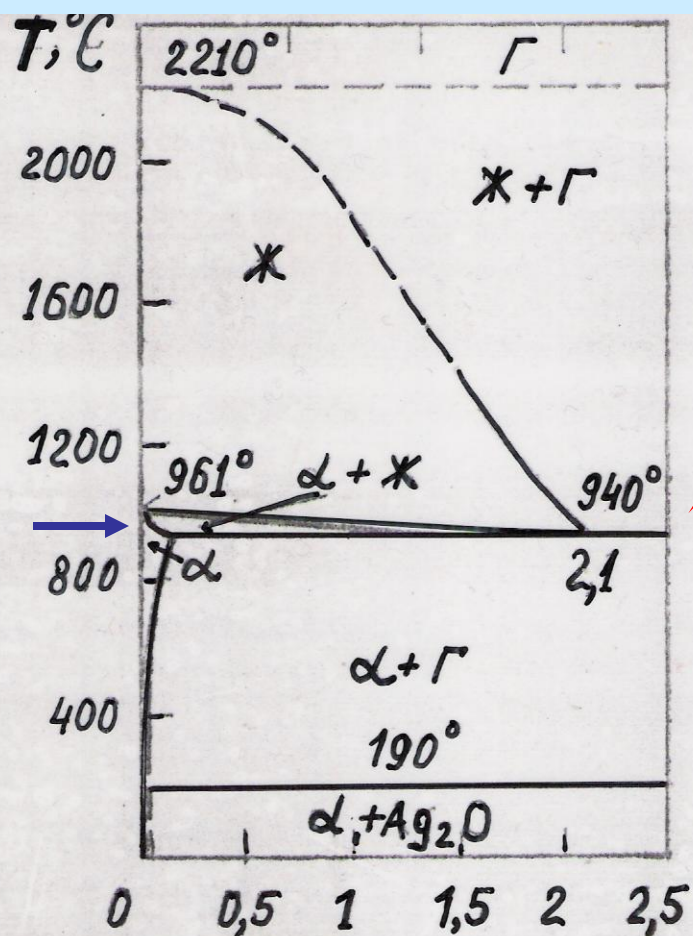


Рис. 5

Газоэвтектическая реакция в системе серебро - кислород



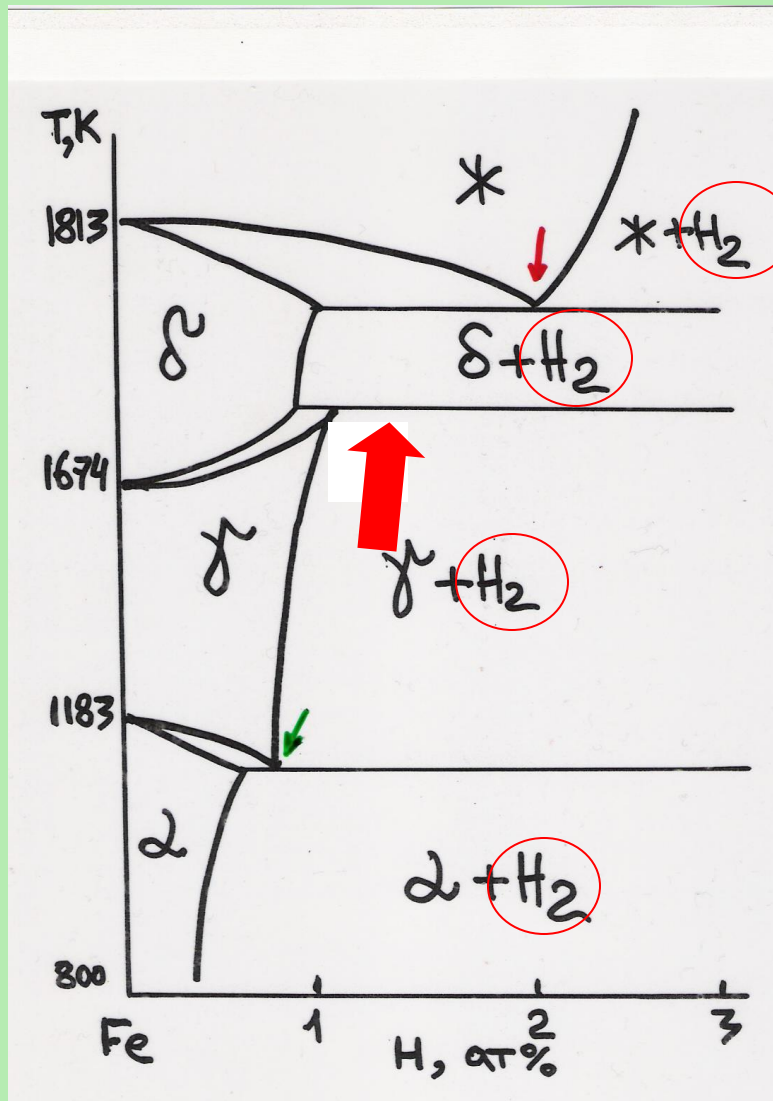
Ag

Am.% O

O

$T_{\text{пл}}$ серебра сильно зависит
от давления кислорода.

Газоперитектическая реакция в системе Fe - H



← Растворимость водорода в δ -Fe (ОЦК) меньше, чем в γ -Fe (ГЦК).

Дополнение Ван-дер-Ваальса к правилу фаз Гиббса

При равенстве составов двух равновесных фаз любая система независимо от числа компонентов вырождается в однокомпонентную.

Состав, соответствующий точке экстремума на кривых равновесия, может рассматриваться как компонент.