В. Я. АНОСОВ, М. И. ОЗЕРОВА, Ю. Я. ФИАЛКОВ

ОСНОВЫ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ОРДЕНА ЛЕНИНА
ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
им. Н. С. КУРНАКОВА

В. Я. АНОСОВ, М. И. ОЗЕРОВА, Ю. Я. ФИАЛКОВ

ОСНОВЫ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

541.12

1775

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»

МОСКВА 1976

Институт Геологических Наук АН Арм.ССР
Библиотека

УДК 541.12

Основы физико-химического анализа. Аносов В. Я., Озерова М. И., Фиалков Ю. Я. М., «Наука», 1976, стр. 504.

Монография является уникальным обобщением теоретических основ физико-химического анализа как метода познания процессов, протекающих в физико-химических системах, по зависимости их свойств от состава, температуры или давления. Изложены методы исследования взаимодействия веществ по кривым состав—свойство образуемых ими равновесных систем, содержащих один, два, три и большее число компонентов.

Помимо ранее известных областей использования этого метода в науке и в различных областях технологии, физико-химический анализ применяется сейчас в химии полупроводников, редких элементов, радиохимии, теории и технологии выращивания монокристаллов и др.

Книга рассчитана на широкий круг специалистов различного профиля: химиков, металловедов, геохимиков, геологов, физиков, биохимиков, а также аспирантов и студентов вузов.

Таблиц 10. Иллюстраций 364. Библ. 156 назв.

Ответственный редактор

доктор химических наук, профессор

Н. К. ВОСКРЕСЕНСКАЯ

А $\frac{20502\text{-}327}{055(02)\text{-}76}$ БЗ-17-14-76

© Издательство «Наука», 1976 г.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Со времени выхода в 1947 г. первого в отечественной и мировой литературе обобщающего труда «Основные начала физико-химического анализа» В. Я. Аносова и С. А. Погодина не было ни одного руководства, в котором бы систематически излагались теоретические основы физико-химического анализа как метода суждения о взаимодействии веществ по зависимости свойств равновесных систем от состава.

Настоящий труд имеет целью восполнить этот пробел, дав по возможности в краткой форме основы физико-химического анализа как метода исследования применительно к любым классам веществ. Кроме давно известных областей применения физико-химического анализа — металлургия, химическая технология (включая силикаты, удобрения, галургию и т. д.), петрография — в последние десятилетия он широко используется в сравнительно новых областях: химия полупроводников, химия редких и рассеянных элементов, теория и техника выращивания монокристаллов, радиохимия, синтез сегнетоэлектриков и т. д.

В книге изложены основные принципы физико-химического анализа, сформулированные в обобщающих трудах Н. С. Курнакова, его учеников и последователей. Подчеркнута необходимость при трактовке диаграммы состав—свойство учитывать изменения кривых в зависимости от способов выражения как состава, так и величин свойств.

Основная часть книги посвящена гетерогенным равновесиям с участием твердой фазы, термодинамическая теория которых дана в основополагающих работах Гиббса и Розебома. Приведены термодинамические выводы диаграмм состояния двух- и трехкомпонентных систем.

Кроме материала, ставшего уже классическим, приведены достижения последних лет в области теории диаграмм плавкости, а также описаны разработанные позже методы построения диаграмм систем с числом компонентов больше трех.

В главах, посвященных растворимости, подчеркнута связь последних с диаграммами плавкости. Рассмотрены диаграммы плавкости систем с летучими компонентами, дано понятие о $p—T$-диаграммах не только для однокомпонентных систем, но и для более сложных систем. Отдельные главы посвящены водно-солевым равновесиям с широким использованием исследований Вант-Гоффа. Кратко охарактеризованы диаграммы более сложных систем. Гетерогенные равновесия, за небольшим исключением, рассматриваются в общем виде, без учета специфики исследуемых веществ. Открытие Н. С. Курнаковым бертоллидных фаз и бертоллидов привело к пересмотру основного понятия о химическом индивиде.

Авторы почти не касаются трактовки описываемых явлений (например, образования бертоллидов или «двойных» солей) с точки зрения химического строения, кристаллохимии, физики твердого тела и т. д., поскольку это вызвало бы значительное увеличение объема издания. Эта трактовка в большинстве случаев не вытекает непосредственно из данных физико-химического анализа; здесь следует обращаться к руководствам по соответствующим дисциплинам.

Три главы книги посвящены физико-химическому анализу жидких систем. К жидким логично относить как смеси жидких веществ при обычных температурах, так и расплавы металлов, солей, шлаков и др., а также растворы электролитов. Однако специфика жидкостей — характер связей и особенности строения, накладывает свой отпечаток на кривые состав—свойство жидких систем и требует применения специфических для различных типов жидкостей методов исследования, что оправдывает выделение из раздела «Жидкие системы» расплавов и водных растворов электролитов.

Гомогенные жидкие системы представлены на основе современных теоретических или экспериментально найденных закономерностей. Рассмотрены системы только из жидких веществ при обычной или лишь немного повышенной температуре. Эти системы имеют много общего, почему их рассмотрение в курсе физико-химического анализа уместно. Еще более общими являются положения, связанные с гетерогенными равновесиями — диаграммами расслаивающихся жидких систем, а также с диаграммами давления пара и температуры кипения.

Монография заканчивается обобщением, содержащим систематическое изложение общих принципов физико-химического анализа, частично представленных в предыдущих главах, где они постепенно выявлялись применительно к частным вопросам.

Имеющиеся в литературе подробные описания применяемых экспериментальных методов измерения отдельных свойств освободили авторов от необходимости приводить их в книге и позволили ограничиться ссылками на соответствующие издания.

Главы I—XXV, XXIX—XXX и Приложения написаны В. Я. Аносовым и М. И. Озеровой, главы XXVI—XXVIII — Ю. Я. Фиалковым.

Н. К. Воскресенская

Когда книга была уже закончена, Виктор Яковлевич Аносов, по инициативе и под руководством которого она была написана и который вложил в нее основную долю труда, скончался (14 мая 1972 г.).

В. Я. Аносов был одним из крупнейших специалистов в области физико-химического анализа. С его именем связаны выдающиеся достижения в разработке теории физико-химических диаграмм как метода научного исследования, используемого в настоящее время при решении многих теоретических и практических вопросов.

В. Я. Аносов родился 10 ноября 1891 г. в Саратове в семье инженера. После окончания Саратовского реального училища поступил в Петербургский горный институт. С чувством глубокой признательности вспоминал В. Я. Аносов своих учителей — выдающихся ученых: кристаллографа Е. С. Федорова, химиков И. Ф. Шредера, Н. С. Курнакова, Н. П. Вейнмарна, под влиянием которых он, как и многие воспитанники Горного института, стал не столько инженером, сколько химиком. После окончания института в 1918 г. и возвращения в Саратов В. Я. Аносов работал в Саратовском университете сначала ассистентом на кафедре фармации, а затем доцентом на кафедре технической химии, был также в течение нескольких лет краевым судебным химиком. Одновременно, стремясь расширить свое естественнонаучное образование, он закончил физико-математический факультет Саратовского университета по химической специальности. В те годы были выполнены его первые работы по рефрактометрии двойных жидких систем. Он предложил классификацию изотерм показателя преломления, которая является первой классификацией химических диаграмм гомогенных двойных жидких систем. Эти работы были связаны с исследованиями жидких систем, проводимыми группой, руководимой Н. А. Трифоновым. Весь цикл работ протекал в контакте с академиком Н. С. Курнаковым.

В 1929 г. В. Я. Аносов был избран профессором Пермского университета, где, заведуя кафедрой аналитической и технической химии, продолжил исследования двойных жидких систем, а также вел работы практического назначения, частично с применением физико-химического анализа. В 1932 г. В. Я. Аносов избирается профессором Ленинградского педагогического института им. А. И. Герцена, где им были организованы исследования солевых равновесий. С 1933 г. В. Я. Аносов — сотрудник Лаборатории общей химии АН СССР в Ленинграде, руководимой Н. С. Курнаковым. После переезда в 1935 г. Академии наук СССР в Москву Виктор Яковлевич до последних дней своей жизни — сотрудник Института общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова.

Основные научные работы В. Я. Аносова были посвящены разработке геометрии химических диаграмм. Блестяще владея методологией физико-химического анализа и математическим аппаратом, В. Я. Аносов дал исчерпывающее, законченное аналитико-геометрическое описание химических диаграмм двойных гомогенных систем. Эти исследования позволили отличить свойства диаграмм, являющихся следствием математических отношений, от свойств, обусловленных физико-химическими процессами, а это необходимо для любых областей применения физико-химического анализа. Исследования по геометрии химических диаграмм были обобщены В. Я. Аносовым в монографии «Геометрия химических диаграмм двойных систем» (1949 г.), которая и в настоящее время остается уникальной в мировой литературе. В. Я. Аносов внес значительный вклад также в теорию химических диаграмм многокомпонентных систем. Он разработал и предложил оригинальный метод изображения многокомпонентных систем, так называемый метод спиральных координат, позволяющий изображать системы любой сложности, не используя понятия многомерной геометрии.

До последних дней жизни ученый не оставлял интенсивную исследовательскую работу. Последний цикл исследований касается диаграмм растворимости тройных систем. В этой области им установлен ряд принципиально новых соотношений.

Много сил В. Я. Аносов отдал разработке терминологии физико-химического анализа и термодинамики. В течение ряда лет он руководил Комиссией по разработке терминологии физико-химического анализа при Отделении технических наук АН СССР и был активным участником Комиссии по терминологии термодинамики при том же Отделении. В. Я. Аносов входил в состав редакционной коллегии «Журнала физической химии», состоял членом экспертной комиссии ВАКа по химическим наукам.

В. Я. Аносов был активным пропагандистом физико-химического анализа. Он читал в Московском государственном университете им. М. В. Ломоносова первые лекции по физико-химическому анализу, им организован практикум по этой дисциплине. Аналогичный курс лекций он читал в течение многих лет в Институте общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова. Его лекции неизменно привлекали слушателей из других научных учреждений и вузов. Громадное значение для распространения метода физико-химического анализа сыграла написанная (1947 г.) В. Я. Аносовым в содружестве с С. А. Погодиным монография «Основные начала физико-химического анализа», за которую авторы были удостоены первой премии им. Н. С. Курнакова.

Настоящая книга, предлагаемая вниманию читателя, была задумана В. Я. Аносовым как новый обобщающий труд в области физико-химического анализа, учитывающий достижения последних десятилетий.

М. И. Озерова
Ю. Я. Фиалков

I

Глава I

ВВЕДЕНИЕ. ПРЕДМЕТ И ЗАДАЧИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Физико-химический анализ, по определению Н. С. Курнакова,— это раздел общей химии, который имеет своей целью определение соотношения между составом и свойствами равновесных систем, результатом чего является графическое построение диаграмм состав—свойство.

При исследовании систем, состоящих из двух или большего числа химических индивидов, главную роль играет зависимость свойств системы от состава. Измеряется то или иное свойство для смесей или растворов различного состава, по возможности от 0 до 100% каждого из исходных индивидов, и строится диаграмма состав—свойство или эта зависимость дается аналитически. Несмотря на то, что последний способ представления результатов является более высокой ступенью в обработке результатов измерения, в физико-химическом анализе пока используется преимущественно графический метод. Геометрический образ — диаграмма — отражает, какие процессы прошли в системе: образовались ли механические смеси, твердые или жидкие растворы, возникли ли новые соединения и т. д. По диаграмме также определяются границы существования различных фаз в системе. Анализ диаграммы позволяет выявить не столь резко выраженные процессы и отметить слабые межчастичные взаимодействия, которые не приводят к образованию новых соединений или распаду имеющихся.

Чтобы ответить на вопрос, почему произошел в системе тот или иной процесс, данных физико-химического анализа недостаточно; необходимо привлечение представлений других отраслей знания, прежде всего кристаллохимии, теории растворов, теории строения и др.

Термин **физико-химический анализ** введен Н. С. Курнаковым в 1913 г. по аналогии с термином «термический анализ», под которым понимался метод исследования взаимодействия веществ в зависимости от состава системы, температур фазовых превращений, прежде всего температуры плавления. Н. С. Курнаков объединил под общим названием «физико-химический анализ» метод исследования взаимодействия веществ по любым измеримым свойствам системы, не только по температурам фазовых превращений, но и по электропроводности, объемным свойствам, внутреннему трению, твердости и т. д. Так возникли частные методы физико-химического анализа — кондуктометрия, дилатометрия, вискозиметрия и др. Целесообразность такого обобщения была доказана Н. С. Курнаковым путем исследования различных свойств многочисленных систем и подтверждена всем ходом развития химии.

Обычно к физико-химическому анализу относят не только исследования, посвященные разработке его как метода, но и получение диаграмм конкретных физико-химических систем. В таком понимании термин «физико-химический анализ» представляет обширный раздел общей химии.

Изучение диаграммы состав — свойство имеет большое значение для синтеза новых соединений. На основе полученной диаграммы можно сознательно выбрать условия образования и выделения соответствующего вещества. В настоящее время часто так и поступают: открыв с помощью физико-химического анализа новое вещество и условия его существования, это вещество

выделяют для детального исследования некоторых его свойств, иногда тех, по зависимости которых от состава оно и было открыто. Таким путем найдены, например, многие металлические сплавы с определенными свойствами, полупроводниковые, керамические и многие другие материалы. Но не только новые соединения представляют интерес. Смеси, в которых не возникли новые химические соединения, растворы — жидкие и твердые — имеют самостоятельное значение в химии и в технике, и сведения, которые о них дают диаграммы состав—свойство, являются исходным пунктом для развития теоретических знаний и практического использования этих веществ.

В природе и технике индивидуальные вещества встречаются не так часто: в преобладающем большинстве случаев они находятся в виде смесей, в которых не всегда возможно даже констатировать, не только выделить, обычными способами составные части их. К числу таких веществ относятся многие минералы, руды, природные воды, нефть, каменноугольная смола и другие технически важные неорганические и органические материалы.

Основополагающими для физико-химического анализа, преимущественно для области гетерогенных равновесий, являются работы Д. В. Гиббса, В. Б. Розебома, Я. Г. Вант-Гоффа, Д. П. Коновалова. Однако в формировании физико-химического анализа как самостоятельной дисциплины главная заслуга принадлежит Н. С. Курнакову. Им обобщены различные методы, связанные с диаграммами состав—свойство, и разработаны методы анализа геометрических особенностей диаграмм. Работы Н. С. Курнакова внесли новое в понятие о химическом индивиде и проложили путь к изучению физико-химических систем.

В настоящей книге физико-химический анализ рассматривается только как метод. Большая часть ее посвящена наиболее общим вопросам, связанным с построением диаграмм состав—свойство гомогенных и гетерогенных конденсированных систем. Приведены диаграммы состояния, получаемые преимущественно по кривым температура фазового превращения—состав, т. е. термическим анализом. В книге также рассмотрены системы, состоящие из жидкостей.

Приведенные примеры диаграмм конкретных систем заимствованы преимущественно из справочников. Ссылки на литературу в тексте сделаны лишь там, где можно указать только оригинальные работы, освещающие данный вопрос.

История физико-химического анализа, его начального периода и становления как раздела общей химии, в книге не затрагивается, так как она достаточно полно освещена в книге В. Я. Аносова и С. А. Погодина «Основные начала физико-химического анализа» (1947), а также в монографии Ю. И. Соловьева «Очерки истории физико-химического анализа» (1955) и в монографии Ю. И. Соловьева и О. Е. Звягинцева «Николай Семенович Курнаков» (1960).

В данной книге лишь бегло затронуты экспериментальные методы, используемые в физико-химическом анализе. Техника измерения различных свойств описана в специальных монографиях и руководствах.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

Агеев Н. В. Химия металлических сплавов. М., Изд-во АН СССР, 1941.

Аносов В. Я., Погодин С. А. Основные начала физико-химического анализа. М.— Л., Изд-во АН СССР, 1947.

Аносов В. Я. Начертательная геометрия в применении к химическим диаграммам тройных и четверных систем. М.— Л., Изд-во АН СССР, 1949.

Аносов В. Я. Краткое введение в физико-химический анализ. М., Изд-во АН СССР, 1959.

Аносов В. Я. Геометрия химических диаграмм двойных систем. О преобразовании координат на диаграммах двойных систем. М., Изд-во АН СССР, 1959.

Викторов М. М. Графики и расчеты в технологии неорганических веществ. Л., «Химия», 1972.

Корнилов И. И. Металлиды и взаимодействие между ними. М., «Наука», 1964.
Курнаков Н. С. Введение в физико-химический анализ. Изд. 4-е. М.— Л., Изд-во АН СССР, 1940.
Курнаков Н. С. Избранные труды, т. I—II. М., Изд-во АН СССР, 1960.
Михеева В. И. Метод физико-химического анализа в неорганическом синтезе. М., «Наука», 1975.
Райнз Ф. Диаграммы фазового равновесия в металлургии. М., Гос. научно-техн. изд-во лит-ры по черной и цветной металлургии, 1960.
Савицкий Е. М., Агеев Н. В., Корнилов И. И. Сб. «Развитие общей неорганической и аналитической химии в СССР. Советская наука и техника за 50 лет». М., «Наука», 1967.
Скрейнемакерс Ф. А. Нонвариантные, моновариантные и дивариантные равновесия. М., ИЛ, 1948.
Соловьев Ю. И. Очерки истории физико-химического анализа. М., Изд-во АН СССР, 1955.
Соловьев Ю. И., Звягинцев О. Е. Николай Семенович Курнаков. М., Изд-во АН СССР, 1960.
Тамман Г. Руководство по гетерогенным равновесиям. Л., ОНТИ — Химтеорет, 1935.
Финдлей А. Правило фаз и его применение. Изд. 2-е. Под ред. *А. В. Раковского*. М., ГОНТИ, 1932.
Findlay A. The Phase Rule and its Applications. New York—Dover, 1951.
Ricci I. E. Phase Rule and Heterogenneous. Toronto—New York—London, 1966.

Глава II

ОСНОВЫ УЧЕНИЯ О ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОМ РАВНОВЕСИИ

Учение о термодинамическом равновесии излагается в курсах термодинамики [1—3,10] и во многих руководствах по физической химии, например [4—6]. Однако ввиду важности понятий о равновесии для теоретических основ физико-химического анализа мы считаем необходимым напомнить читателю об основных положениях этого учения. Определения многих терминов заимствованы из [7].

II.1. Системы, состояния, процессы

Прежде всего следует дать определение понятию, которое в дальнейшем будет встречаться часто,— это понятие о материальной системе.

Материальной системой называется часть пространства, выделенная по тем или иным соображениям из остального пространства и заполненная веществом или веществами. Пространство, из которого выделена материальная система, называется внешней средой или просто средой.

Термодинамической, или термической, системой называется система, между отдельными частями которой возможен обмен энергией. Если между частями системы возможен обмен не только энергией, но и веществом, то такая система называется физико-химической. При этом не обязательно, чтобы обмен произошел одним и тем же веществом между всеми частями системы. Например, пусть имеем систему, отдельные части которой назовем A, B, C, D, и состоящую из веществ a, b, c, d. Тогда будем иметь одну физико-химическую систему, если, например, возможен обмен между A и B — веществом a, между B и C — веществом b и между C и D — веществом c. Если между частями A и B возможен обмен только веществом a и между частями C и D — веществом b, то в этом случае будем иметь две смешанные друг с другом системы: одну, состоящую из A и B, а другую — из C и D. В качестве примера рассмотрим физико-химическую систему из насыщенного раствора какой-либо соли с некоторым избытком твердой соли на дне и паром над ним. В этой

системе возможен обмен между твердой солью и ее водным раствором, между водным раствором и паром. Если бы имели смесь из насыщенного водного раствора соли с ее избытком и, например, раствора золота в ртути с избытком золота, то такое образование будет состоять из смеси двух систем: первая — раствор с твердой солью; вторая — ртуть с золотом.

В дальнейшем для упрощения указанные выше виды систем мы будем называть просто системами.

Система, которая не может обмениваться с внешней средой веществом, называется закрытой. Система, которая не может обмениваться с внешней средой теплотой, называется адиабатической. Система, которая не может обмениваться с внешней средой ни веществом, ни энергией, называется изолированной, или замкнутой. Если внутри системы есть поверхность раздела (отделяющая друг от друга части системы), на которой происходят резкие скачкообразные изменения какого-либо свойства, то такая система называется гетерогенной. Примером гетерогенной системы может служить система вода — лед, так как в ней между водой и льдом имеют место скачкообразные изменения свойства, например удельного веса.

Система, внутри которой нет поверхностей раздела, называется гомогенной, например раствор какого-либо вещества в сосуде, причем сосуд не считается частью системы. Однородной называется система, имеющая одинаковые экстенсивные отнесенные к единице массы, и интенсивные свойства в любых произвольно выбранных ее частях. Однородная система — гомогенная в состоянии равновесия.

Дав определения, связанные с понятием системы, перейдем к определению некоторых ее состояний, а именно — стационарного и равновесного.

Стационарным состоянием называется такое состояние системы, которое не изменяется во времени.

Термодинамически равновесным, или просто равновесным, называется такое состояние, которое не изменяется во времени, причем эта неизменность не обусловлена протеканием какого-либо внешнего по отношению к системе процесса (равновесное состояние является частным случаем стационарного состояния той или иной системы). При стационарном состоянии температура и давление сохраняют постоянное значение. При равновесном состоянии эти величины не только постоянны, но одинаковы во всех точках системы. Сказанное поясним примером.

Представим в качестве системы металлический стержень, один из концов которого будем нагревать до определенной температуры, а другой — охлаждать, также до определенной температуры. В какой-то момент времени противоположные процессы (нагревание одного конца и охлаждение другого) приведут к установлению стационарного состояния, но не равновесного, так как постоянство параметров системы в каждой точке в данном случае поддерживается внешним по отношению к нашей системе процессом. Система окажется в равновесном состоянии только тогда, когда во всех точках системы будет одна и та же температура и если такова же будет температура в окружающей среде. То же касается и давления.

Термодинамическому равновесию можно дать и несколько иное определение. Вообразим стержень с концами, нагретыми до определенных, но разных температур. В любой точке этого стержня температура будет иметь вполне определенное и постоянное значение. Однако тепловое состояние этого стержня характеризуется не одной температурой, а , строго говоря, бесконечным числом температур, так как каждая точка стержня будет иметь свою температуру, промежуточную между температурами его концов. Другой пример: вообразим трубку, соединяющую два резервуара с одним и тем же газом, причем в этих резервуарах давление газа различное; постоянство давления в каждом резервуаре поддерживается работой насоса. В этом случае по трубке будет протекать газ. Здесь, как и в первом примере, нельзя

говорить о равновесии, хотя можно говорить о стационарном состоянии, так как состояние системы может сохраняться сколь угодно долго, но это постоянство поддерживается в первом примере нагреванием и охлаждением концов, во втором — работой насосов. В последнем примере состояние системы характеризуется не одним давлением, а бесконечным числом давлений: двумя крайними в концах трубки и всеми промежуточными, причем в каждой точке давление остается постоянным.

Приведенные выше примеры ясно показывают, какие дополнительные требования надо предъявить к стационарному состоянию, чтобы его можно было считать равновесным. Стационарное состояние может характеризоваться бесконечным числом температур или давлений, лишь бы в каждой точке они оставались постоянными. При равновесном же состоянии системы температура и давление не только остаются постоянными в любой точке системы, но и должны быть одними и теми же для всех точек системы.

Выше были приведены примеры простейших систем, состояние которых характеризуется температурой и давлением. В более сложных системах приходится учитывать значения еще некоторых величин. Например, если мы имеем дело с растворами, то для определения их состояния необходимо, кроме температуры и давления, указать еще концентрации растворенных веществ. Все эти величины, характеризующие состояние системы, называются параметрами состояния. Теперь можем определить равновесное состояние как состояние, определяющееся конечным числом остающихся постоянными во времени параметров. При стационарном состоянии системы число таких параметров может быть, вообще говоря, бесконечным (бесконечное число давлений, температур и т. д.).

Нередко в системе устанавливается равновесное состояние в результате того, что скорости двух идущих в ней противоположных процессов становятся равными друг другу. Или в общей форме: характер одновременно протекающих процессов таков, что в конечном результате они компенсируют друг друга и скорость суммарного процесса оказывается равной нулю. Такое равновесие носит название динамического, или подвижного. Примером может служить химическое равновесие, устанавливающееся в тех случаях, когда имеют дело с обратимой реакцией. В этом случае равновесное состояние является следствием того, что прямая и обратная реакции идут с одинаковой скоростью. Жидкость также находится в динамическом равновесии со своим насыщенным паром, так как в этом случае процессы испарения и конденсации не прекращаются, но идут с одинаковой скоростью. Совершенно аналогично этому динамическое равновесие имеет место между веществом в твердом и жидком (расплавленном) состоянии при его температуре плавления.

Определив понятие равновесия, перейдем к выяснению понятий равновесных и обратимых процессов. Равновесным, или квазистатическим, процессом называется непрерывная последовательность равновесных состояний, характеризующихся тем, что система, пройдя ее, выполняет наибольшую работу, которую она способна произвести, проходя данный непрерывный ряд состояний. Для того чтобы получить эту работу, необходим соответствующий аппарат; без него количество энергии, эквивалентное работе, выделится в виде теплоты.

Разъясним это определение одним примером. Вообразим вертикально поставленный цилиндр с невесомым поршнем; под поршнем находится газ, давление которого уравновешено лежащим над поршнем грузом. Если часть груза снять, то производимое извне давление упадет и газ начнет расширяться, причем его давление будет падать. В конце концов газ снова придет в равновесное состояние, когда его давление сравняется с давлением, создаваемым оставшейся частью груза. Однако указанный процесс ни в коем случае не будет равновесным, так как газ будет находиться в равно-

весном состоянии только до начала процесса расширения и после его окончания; все же промежуточные состояния не будут равновесными. Можно несколько приблизить этот процесс к равновесному. Для этой цели следует соответствующую часть груза снимать не сразу, а постепенно, отдельными порциями, причем, чем меньше будут эти порции, тем ближе наш процесс приблизится к равновесному. В момент, следующий за снятием груза с поршня, в газе создается разность давлений: непосредственно под поршнем давление газа будет несколько меньше, чем в остальной части его, а затем давление быстро выравнивается. Ясно, что чем меньше величина снятого груза, тем меньше указанная разность давлений, а следовательно, тем меньше нарушается равновесное состояние и тем скорее оно восстанавливается. Если вести процесс бесконечно медленно, уменьшая давление каждый раз лишь на бесконечно малую величину, то газ совсем не будет выходить из равновесного состояния, и процесс расширения будет равновесным. Конечно, осуществить такой процесс в действительности не представляется возможным, но, проводя тот или иной реальный процесс, можно вести его таким образом, чтобы он был близок к равновесному.

Из приведенного примера следует, что равновесный процесс должен давать максимальную работу. В самом деле, работа расширяющегося газа определяется не его собственным давлением, а тем производимым извне давлением, которое газ преодолевает в процессе расширения. Если мы возьмем крайний случай — расширение газа в пустоту — когда производимое извне давление равно нулю, то и работа газа равна нулю, каково бы ни было его начальное давление. При снятии с поршня части груза газ, расширяясь, совершает работу поднятия оставшейся части груза, преодолевая создаваемое ею давление. Если взять другой крайний случай — равновесное расширение газа, то здесь производимое извне давление все время равно давлению газа или, вернее, отличается от него лишь на бесконечно малую величину. Ясно, что при равновесном процессе газу приходится преодолевать самое большое из всех возможных давлений и производить, таким образом, максимальную работу. Если в какой-либо момент равновесного процесса производимое извне давление увеличится хотя бы на самую малую величину, то оно станет больше давления газа, а газ начнет сжиматься.

Конечно, настоящие равновесные процессы в действительности идти не могут или, что почти то же самое, протекают бесконечно медленно, так как процесс с конечной скоростью возможен лишь тогда, когда параметр, определяющий состояние системы (например, давление газа), отличается на конечную величину от величины фактора (в рассмотренном примере груза), действующего на эту систему. Тем не менее понятие равновесного процесса является чрезвычайно важным и полезным предельным понятием, подобно понятию об идеальных газах. При применении второго начала термодинамики только для равновесных процессов можно получить уравнения между величинами, характеризующими состояние системы и самый процесс. Прилагая же второе начало к неравновесным процессам, мы получаем неравенства. Однако нередко неравновесные процессы можно с известной степенью приближения считать за равновесные и применять к ним, конечно, с некоторой ошибкой упомянутые уравнения.

Вернемся к нашему примеру с расширением газа. Если величина снимаемых споршня грузов конечна, то при расширении газа под поршнем всегда будет более разреженный его слой, чем в остальной массе его. Сняв груз с поршня и заставив газ расширяться, можно затем легко привести его в первоначальное состояние, для чего достаточно положить снятый груз обратно на поршень. Однако при расширении газа мы имели под поршнем разреженный его слой, а при сжатии — сжатый слой, т. е. мы вернулись к начальному состоянию, проходя не те промежуточные состояния, которые проходили при процессе расширения.

Только в равновесном процессе мы при прямом и при обратном процессах проходим через те же состояния. Ввиду этой особенности равновесных процессов их часто называют обратимыми, хотя на самом деле понятие об обратимых процессах несколько отлично от понятия о равновесных процессах. Под обратимым процессом подразумевается процесс, для которого начальное и конечное состояния таковы, что возможен процесс, имеющий своим единственным результатом возвращение системы из конечного состояния в начальное. Условием обратимости процесса является то, что все процессы, из которых он состоит, должны быть равновесными; если же хотя бы один из этих частичных процессов неравновесен, то и весь общий процесс нельзя назвать обратимым.

Для иллюстрации определения обратимого процесса приведем следующий пример. Если газ расширяется в пустоту, то такое расширение совсем не будет сопровождаться работой. Если мы теперь пожелаем вернуть газ в начальное состояние, то на это придется затратить известную работу, которую можно получить, производя некоторый процесс в окружающей среде. В результате этого процесса как-то изменится состояние некоторых тел, находящихся в окружающей среде, и, таким образом, вся система (сосуд с газом и прилегающая часть окружающей среды) не придет в первоначальное состояние. Напротив, если газ расширяется равновесно, то мы получим от него работу, при помощи которой равновесным же процессом можем изменить состояние каких-то окружающих газ тел. Далее, производя с этими телами обратный равновесный процесс, мы получим ту же работу, которую затратим на сжатие газа, и, таким образом, приведем всю систему в первоначальное состояние. Первый процесс будет необратимым, и необратимость его вызвана протекающим в системе неравновесным процессом; второй же процесс обратим и состоит исключительно из равновесных процессов.

II.2. Термодинамические и химические потенциалы и их применение в учении о равновесии

В этом разделе рассматриваются функции состояния, т. е. функции, значения которых вполне определяются параметрами состояния (температурой, давлением, концентрациями).

Термодинамическими потенциалами называются такие функции состояния, убыль которых в равновесном процессе, протекающем при сохранении постоянства значения двух определенных параметров состояния (например, температура и давление), равна полной работе, произведенной системой, за вычетом работы, производимой против внешнего давления.

Пусть, например, в гальваническом элементе в результате протекания в нем процессов выделяется газ. Работа этого газа против атмосферного давления и будет работой, производимой против внешнего давления. Кроме того, элемент может быть соединен с электромотором, который работает за счет некоторой части энергии элемента. При условии постоянства двух параметров, чаще всего температуры и давления, это будет та работа, которая определяется убылью термодинамического потенциала и называется полезной, или работой внутренних сил. В отсутствие аппарата, преобразующего энергию в работу, эта часть энергии выделяется в виде эквивалентного количества теплоты.

Работа против внешнего давления называется внешней, или работой расширения. Приведенные термины не вполне удачны, так как с практической точки зрения иногда является полезной как раз работа против внешнего давления.

Перейдем к рассмотрению понятий внутренней энергии, свободной энергии, изобарного потенциала.

Под внутренней энергией подразумевается обычно не вся энергия системы, а только та часть ее, которая может изменяться при термодинамических процессах (нагревание, химическая реакция и т. д.). Ту же часть ее энергии, которая при этих процессах не изменяется (например, внутриатомная энергия), обычно к внутренней энергии не относят. Внутренняя энергия является функцией состояния. Внутренняя энергия какой-либо системы может быть разделена на две части, которые носят название свободной и связанной энергии.

Свободной энергией называется та часть внутренней энергии, убыль которой при изотермическом равновесном процессе равна работе, включая и работу расширения. Связанной называется та часть внутренней энергии, приращение которой равно теплоте, поглощенной системой при том же процессе. Связанная энергия может быть представлена как произведение температуры на энтропию (S) [1]. На понятии энтропии мы не останавливаемся, полагая, что оно должно быть известно из курсов физической химии и термодинамики. Напомним только, что в равновесном процессе $dS = \delta Q/T$ [2] и что энтропия — функция состояния системы. За счет изменения связанной энергии в равновесном изотермическом процессе работа не может производиться.

Свободная энергия при постоянном значении одновременно и температуры и объема является термодинамическим потенциалом, т. е. убыль ее дает только полезную работу, поскольку в этом процессе нет работы расширения. Свободную энергию называют еще изохорно-изотермическим потенциалом, или просто изохорным потенциалом, так как другой изохорный (изохорно-изоэнтропный) потенциал — внутренняя энергия — редко используется для определения полезной работы, т. е. как потенциал. Свободная и связанная энергии являются функциями состояния системы.

Обозначив внутреннюю энергию системы через U, свободную энергию через F, абсолютную температуру через T и энтропию через S, получим следующие формулы:

$$U = F + TS \tag{II.1}$$

или

$$F = U - TS. \tag{II.2}$$

Рассмотрим равновесный процесс, одновременно изотермический и изобарный. Уменьшение свободной энергии при равновесном изотермическом процессе равно полной работе, совершенной системой. Обозначим ее через A, работу внутренних сил — через $A_{\text{вн}}$, работу расширения — через $A_{\text{расш}}$. Тогда полная работа будет выражена формулой

$$A = A_{\text{вн}} + A_{\text{расш}}. \tag{II.3}$$

Внешняя работа $A_{\text{расш}}$, если процесс изобарный,

$$A_{\text{расш}} = \Delta vp = p(v_2 - v_1), \tag{II.4}$$

где p — давление; v_1 и v_2 — объемы в начале и конце процесса. Отсюда получим

$$A = F_1 - F_2 = A_{\text{вн}} + p(v_2 - v_1)$$

или после некоторых преобразований

$$A_{\text{вн}} = (F_1 + pv_1) - (F_2 + pv_2).$$

---

[1] К. А. Путилов построил свою систему изложения второго начала термодинамики исходя из следующего определения энтропии: энтропия есть связанная энергия, деленная на абсолютную температуру.

[2] Мы пишем δQ, так как это не дифференциал, а только бесконечно малая величина.

Функция $F + pv$ называется изобарно-изотермическим, или просто изобарным, потенциалом и обозначена буквой G [1]:

$$G = F + pv = U - TS + pv. \tag{II.5}$$

Название «изобарный потенциал» широко принято, так как другая функция состояния — энтальпия

$$H = U + pv,$$

являющаяся изобарно-изоэнтропийным потенциалом, в качестве такового используется редко.

Работа внутренних сил выразится функцией

$$A_{\text{вн}} = G_1 + G_2. \tag{II.6}$$

Следовательно, работа внутренних сил при изотермическом и одновременно изобарном равновесном процессе равна убыли изобарного потенциала; для аналогичного, но не равновесного процесса она меньше этой убыли. Изобарный потенциал, как свободная и внутренняя энергия и энтальпия, является функцией состояния, что видно из формулы (II.5).

Самопроизвольные процессы всегда идут с уменьшением свободной энергии системы (при $t = \text{const}$ и $v = \text{const}$) или соответственно ее изобарного потенциала (при $t = \text{const}$ и $p = \text{const}$). Самопроизвольно процессы ни в коем случае не могут идти с возрастанием этих функций. Это утверждение эквивалентно положению, что самопроизвольно могут идти лишь те процессы, при которых система способна совершать работу. Если же процесс идет не самопроизвольно, но только при совершении работы над системой (т. е. с увеличением F или G), то протекание его невозможно без соответствующего аппарата, так как система может заимствовать непосредственно из окружающей среды только теплоту, но не работу.

Остановимся кратко на так называемом химическом потенциале, имеющем чрезвычайно важное значение для разрешения ряда вопросов химии.

Пусть при каком-либо процессе Q — поглощенная теплота, ΔU — изменение внутренней энергии и A — произведенная системой работа; примем (как и во всей книге) термодинамическое правило знаков, т. е. будем считать положительными теплоту, сообщенную системе, увеличение внутренней, свободной энергии, изобарного потенциала и работу, совершенную системой. Тогда первое начало термодинамики выразится следующим образом:

$$Q = \Delta U + A \tag{II.7}$$

или, если имеют дело с так называемым элементарным, т. е. бесконечно малым процессом [2],

$$\delta Q = dU + \delta A. \tag{II.8}$$

Если, кроме того, этот процесс равновесен, то можно написать выражение для второго начала термодинамики:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \tag{II.9}$$

или

$$\delta Q = TdS. \tag{II.10}$$

---

[1] До недавнего времени изобарный потенциал обозначался через Z. Американская школа физико-химиков во главе с Льюисом называет изобарный потенциал свободной энергией (F); свободную же энергию — максимальной работой (A).

[2] Мы пишем δQ и δA, а не dQ и dA, чтобы подчеркнуть, что эти величины в общем случае не являются дифференциалами в истинном смысле этого слова, а являются просто бесконечно малыми величинами; они могут стать настоящими дифференциалами лишь тогда, когда выбран тот или иной конкретный процесс.

Выражение для объединенного первого и второго начала термодинамики в случае равновесного процесса можно получить, подставив δQ из формулы (II. 10) в формулу (II.8):

$$TdS = dU + \delta A. \tag{II.11}$$

Если при этом отсутствует работа внутренних сил, то

$$\delta A = pdv.$$

Подставив это значение в формулу (II.11), получаем для объединения обоих начал термодинамики общеизвестное выражение

$$TdS = dU + pdv. \tag{II.12}$$

Подчеркиваем, что эта формула верна только для равновесных процессов. Продифференцируем выражения для свободной энергии (II.2) и для изобарного потенциала (II.5):

$$dF = dU - TdS - SdT, \tag{II.13}$$

$$dG = dU - TdS - SdT + pdv + vdp. \tag{II.14}$$

Определив из формулы (II.12) значения dU и подставив их в формулы (II.13) и (II.14), получим

$$dF = -pdv - SdT \tag{II.15}$$

и

$$dG = vdp - SdT. \tag{II.16}$$

Присоединим сюда еще выражение для dU, которое получим из формулы (II.12):

$$dU = TdS - pdv. \tag{II.17}$$

Формулы (II.15) — (II.17) являются чрезвычайно важными в термодинамике; однако они выражают дифференциалы U, F, G для процессов, происходящих в системах, в которых исключены химические превращения, приводящие к изменениям масс составных частей этих систем. Если же в системе возможны химические процессы, то следует учесть еще изменение dU, вызванное изменением этих масс. Пусть масса составных частей системы будет m_1, m_2, m_3, . . . , m_k. Ясно, что изменение внутренней энергии при бесконечно малом процессе будет определяться не только нагревом [первый член в формуле (II.17) и работой расширения [второй член в формуле(II.17)], но и работой внутренних сил, вызванной переходом одних составных частей в другие. Если масса первой составной части изменяется при нашем процессе на dm_1, то вызванное этим изменение внутренней энергии будет, конечно, пропорционально dm_1 и может быть записано так: $\mu_1 dm_1$, где μ_1 — коэффициент пропорциональности. Равным образом изменение внутренней энергии, вызванное изменением масс других составных частей, будет равным $\mu_2 dm_2$, $\mu_3 dm_3$, . . . , $\mu_k dm_k$. Изменение внутренней энергии, вызванное изменением всех масс в нашей системе, выразится формулой

$$\mu_1 dm_1 + \mu_2 dm_2 + \mu_3 dm_3 + \ldots + \mu_k dm_k = \sum \mu dm.$$

Прибавив этот член к правой части уравнения (II.17), получим полное изменение внутренней энергии в системе:

$$dU = TdS - pdv + \mu_1 dm_1 + \mu_2 dm_2 + \ldots + \mu_k dm_k = TdS - pdv + \sum \mu dm. \tag{II.18}$$

Легко получить аналогичные формулы для dF и dG, для чего следует произвести вывод, аналогичный выводу формул (II.15) и (II.16),

но использовав значения dU из (II.18). Получаются выражения

$$dF = -SdT - pdv + \sum \mu dm, \tag{II.19}$$

$$dG = -SdT + vdp + \sum \mu dm. \tag{II.20}$$

Коэффициенты пропорциональности μ_i в формулах (II.18) — (II.20) и есть химические потенциалы.

Формулы (II.18) — (II.20) следует применять вместо (II.17), (II.15) и (II.16), когда в системе происходит изменение масс составных ее частей, например в результате протекания химической реакции.

Внутренняя энергия U, свободная энергия F и изобарный потенциал G — функции состояния; следовательно, dU, dF и dG — полные дифференциалы. Поэтому из формул (II.18) — (II.20) следует:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial m_i}\right)_{S,\, v,\, m_1,\, m_2,\, \ldots,\, m_{i-1},\, m_{i+1},\, \ldots,\, m_k}, \tag{II.21}$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial F}{\partial m_i}\right)_{T,\, v,\, m_1,\, m_2,\, \ldots,\, m_{i-1},\, m_{i+1},\, \ldots,\, m_k}, \tag{II.22}$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial m_i}\right)_{T,\, p,\, m_1,\, m_2,\, \ldots,\, m_{i-1},\, m_{i+1},\, \ldots,\, m_k}. \tag{II.23}$$

Изменение энергии системы при изменении массы i-го компонента на dm_i дается выражением $\mu_i dm_i$; поэтому химический потенциал μ_i является, подобно температуре и давлению, фактором интенсивности, а dm_i — фактором емкости.

Пусть в системе может идти химическая реакция

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \ldots \rightleftarrows \nu_1' A_1' + \nu_2' A_2' + \ldots. \tag{II.24}$$

„A“ с соответствующими индексами означает химические формулы участвующих в реакции веществ. Тогда условие равновесия при постоянных температуре и давлении (или постоянных температуре и объеме) выразится следующим образом:

$$\nu_1 \mu_1 + \nu_2 \mu_2 + \ldots = \nu_1' \mu_1' + \nu_2' \mu_2 + \ldots. \tag{II.25}$$

Для того чтобы узнать, находится ли система при заданных температуре, давлении (или объеме) и концентрациях в равновесии, следует в химическое уравнение подставить вместо формул веществ, участвующих в реакции, значения их химических потенциалов; если при этом получается тождество, то система действительно находится в равновесии. Вывод этого правила см., например, в [1].

Химический потенциал есть функция состояния системы и имеет определенное значение при определенных температуре, давлении и концентрациях. Формула (II.25) показывает, что знание значений химических потенциалов всех составных частей системы при данных условиях позволило бы очень просто решить вопрос о химическом равновесии в данной системе. Однако, к сожалению, нет прибора, который бы позволил измерять химические потенциалы так, как мы измеряем температуру термометром или давление манометром. Поэтому практически решать вопрос о равновесии приходится другим путем; химические же потенциалы имеют большое теоретическое значение, так как при помощи их выводятся важные законы, например правило фаз.

Формулы (II.21) — (II.23) показывают, что химические потенциалы равны изменениям внутренней энергии, свободной энергии или изобарного потенциала, отнесенным при данных условиях к изменению количества i-го веще-

1475

ства на единицу. Количество вещества может быть выражено либо в единицах массы (граммах), либо в химических единицах (молях). В первом случае мы получаем удельные химические потенциалы, а во втором — мольные. Между теми и другими легко установить соотношение следующим образом: выражение μdm должно иметь одно и то же значение при обоих способах измерения количества вещества. Пусть $\mu^{уд}$ — удельный химический потенциал данного вещества, $\mu^{мол}$ — его мольный потенциал (при тех же условиях), m — масса вещества, n — число его молей, а M — молекулярный вес вещества. Из равенства

$$\mu^{уд} dm = \mu^{мол} dn$$

получим

$$\frac{dm}{dn} = \frac{\mu^{мол}}{\mu_{уд}},$$

но, с другой стороны,

$$\frac{dm}{dn} = M.$$

Следовательно,

$$\frac{\mu^{мол}}{\mu^{уд}} = M \quad \text{или} \quad \mu^{мол} = \mu^{уд} M. \tag{II.26}$$

Таким образом, мольный химический потенциал равен удельному, умноженному на мольный вес.

Само собой разумеется, что в формуле (II.25) мы имеем дело с мольными химическими потенциалами. С помощью химического потенциала можно теоретическим путем вывести ряд важных соотношений.

II.3. Понятие о компонентах и фазах. Гетерогенные равновесия

Компоненты — индивидуальные вещества, которые, будучи взяты в наименьшем числе, достаточны для построения всей системы, причем предполагается, что система находится в равновесном состоянии. Другое определение: компоненты — независимые составные части системы.

Разъясним определение компонента несколькими примерами. В системе, образованной водой и солью, обе составные части следует признать компонентами, так как количества их в системе можно изменять независимо одно от другого и обе они нужны для построения системы. Рассмотрим систему, образованную углекислым кальцием, окисью кальция и углекислым газом; в ней может происходить реакция по уравнению

$$CaO + CO_2 \rightleftarrows CaCO_3.$$

В этом случае для образования всей системы достаточно двух веществ, например CaO и CO_2. Поэтому из трех составных частей этой системы (CaO, CO_2 и $CaCO_3$) только две следует считать компонентами, а какие именно — принципиально безразлично. Если мы построим данную систему из CaO и CO_2, то $CaCO_3$ получится в результате соединения их; с другой стороны, можно построить ту же систему из $CaCO_3$ и CaO (тогда CO_2 образуется в результате диссоциации $CaCO_3$) или из $CaCO_3$ и CO_2 (тогда CaO образуется также в результате разложения $CaCO_3$). Из этих примеров очевидно, что число компонентов в системе может быть равно или меньше числа составных частей.

Если в системе химические реакции не могут идти, то число компонентов равно числу составных частей, причем под составными частями системы подразумеваются те образующие ее вещества, которые способны к существованию в изолированном виде; такая система называется физической, или системой первого класса.

Если же в системе могут идти химические реакции, то число компонентов равно числу составных частей, уменьшенному на число независимых химических реакций, которые могут идти в ней; такая система называется химической, или системой второго класса.

В приведенных выше примерах систему, образованную водой и солью, следует считать физической, если у соли нет кристаллогидрата, а систему, образованную углекислым кальцием, окисью кальция и углекислым газом,— химической.

Рассмотрим в качестве другого примера систему, образованную азотнокислым калием, хлористым натрием и водой. В результате обменной реакции

$$KNO_3 + NaCl \rightleftarrows KCl + NaNO_3$$

образуются хлористый калий и азотнокислый натрий. Число составных частей будет, таким образом, равно пяти. Однако число компонентов будет равно четырем. В самом деле, нельзя считать все четыре соли за независимые составные части, так как смешением в растворе произвольных количеств трех из них мы вызовем образование некоторого количества четвертой. Эта система, таким образом, является системой химической, или системой второго класса.

По числу компонентов системы разделяются на однокомпонентные, или унарные, двухкомпонентные (двойные или бинарные), трехкомпонентные (тройные) и т. д.

Перейдем теперь к определению понятия о фазе. Фазой называется совокупность однородных систем, находящихся между собою в термодинамическом равновесии. Таким образом, равновесная гетерогенная система состоит из нескольких (минимум двух) фаз. Если в системе имеется несколько однородных частей, тождественных по составу и термодинамическим свойствам (экстенсивным, отнесенным к единице массы, или интенсивным), то все они образуют одну фазу.

Ван-дер-Ваальс [2] подошел к определению понятия фазы своеобразно. Он сначала ввел понятие о телесных комплексах, подразумевая под этим однородные части системы, которые пространственно разделены и которые можно из нее удалить. Например, если система состоит из смеси льда с водой, то каждый отдельный кристаллик льда, так же как и вода, будет представлять собой телесный комплекс. Совокупность телесных комплексов, химический состав и интенсивные и экстенсивные, отнесенные к единице фазы, термодинамические свойства которых вполне одинаковы, и представляет собой фазу.

Понятие телесного комплекса также требует некоторого разъяснения: размеры телесных комплексов (иначе говоря, отдельных частичек, из которых состоит фаза) должны быть во всяком случае таковы, чтобы можно было говорить о их температуре и давлении как о статистических величинах. Кроме того, поверхностная энергия этих комплексов не должна быть настолько велика, чтобы влиять на равновесие системы (об учете этого влияния, когда оно велико, см. раздел II.4). Поэтому мы не будем рассматривать с точки зрения излагаемого учения тонкие взвеси и коллоидные растворы.

Приведем примеры фаз. Если вода находится в равновесии с паром, то в этой системе имеются две фазы: вода и пар. В системе, состоящей из насыщенного раствора соли, кристаллов соли и пара, имеются три фазы. Право- и левовращающие кристаллы хлорноватокислого натрия $NaClO_3$ мы считаем одной фазой, так как их термодинамические свойства одинаковы, различие

в их оптических свойствах зависит исключительно от строения кристаллов. Последнее доказывается хотя бы тем фактом, что раствор этой соли не вращает плоскость поляризации и при кристаллизации выделяется смесь изомеров. Наоборот, право- и левовращающие кристаллы винной кислоты мы относим к разным фазам, так как их растворы различно вращают плоскость поляризации и при кристаллизации выделяется исходный изомер. В данном случае вращательная способность является свойством молекулы, т. е. оптические изомеры винной кислоты являются различными веществами.

Изложенные нами определения фазы относятся только к фазам равновесных систем.

Перейдем к изложению условий равновесия в гетерогенной системе. Система находится в механическом и тепловом равновесии, если давление и температура во всех фазах одинаковы. Однако в системе и при этих условиях возможен переход вещества из одной фазы в другую. Признаком того, что в этом отношении система также находится в равновесии, т. е. не происходит перехода какого-либо компонента из одной фазы в другую, является равенство удельных химических потенциалов данного компонента в рассматриваемых фазах. Выше указывалось, что химический потенциал является фактором интенсивности; равенство факторов интенсивности и представляет собой условие равновесия. Доказательство этого положения см. [1—4, 6, 7].

Здесь и ниже будем считать систему свободной от действия внешних сил, в том числе и от действия силы тяжести; условия равновесия в системе, находящейся под действием внешней силы [2].

Если вместо удельных химических потенциалов мы хотим воспользоваться мольными, то надо принять во внимание молекулярный вес данного вещества в разных фазах. Так, например, если в первой фазе оно находится в виде удвоенных молекул, а во второй — в виде простых, то условие равновесия выразится следующим образом: мольный химический потенциал данного вещества в первой фазе должен быть равен удвоенному мольному химическому потенциалу его во второй. Это положение можно вывести из положения о равенстве удельных химических потенциалов, приняв во внимание формулу (II.26).

II.4. Правило фаз, его вывод и применение к классификации систем

Перейдем теперь к выводу одного из важнейших законов гетерогенного равновесия — правила фаз.

Правило фаз оперирует с основными понятиями о компоненте, фазе и числе степеней свободы. Два первых понятия нами уже определены выше; остается истолковать понятие о числе степеней свободы. Как известно, состояние системы характеризуется некоторыми величинами — параметрами (давление, удельный объем, температура, концентрации и т. д.). Если дана какая-либо конкретная система, то не все эти параметры можно выбрать произвольно. Рассмотрим систему, состоящую из жидкой воды и водяного пара, находящихся в равновесии. Выбрав определенную температуру, мы уже лишаем себя возможности выбрать произвольно и давление, не изменяя числа фаз, так как каждой температуре отвечает определенное давление, при котором обе указанные фазы (жидкая фаза и пар) могут находиться в равновесии, а именно — давление насыщенного пара. Поэтому увеличить давление при этой температуре удастся лишь после того, как весь пар сконденсируется в жидкую воду. Таким же образом понизить давление (оставляя постоянной температуру) можно только после испарения всей жидкой воды. Если для указанной системы мы зададимся определенным давлением, то,

при желании сохранить обе фазы, нельзя уже будет произвольно выбирать температуру. Для системы же, образованной одной жидкой водой, можно задавать при одной и той же температуре разные давления (конечно, в известных пределах) и, наоборот, при одном и том же давлении можно задавать разные температуры (также в известных пределах) без изменения числа фаз, которое в данном случае будет равно единице.

Таким образом, имея ту или иную систему, можно произвольно задать лишь определенное число характеризующих ее параметров; величины же остальных параметров получат то или иное определенное значение в зависимости от значения параметров, выбранных произвольно.

Под термодинамическими степенями свободы, или просто под степенями свободы, подразумеваются независимые параметры системы, находящейся в термодинамическом равновесии, которые могут принимать произвольные значения в определенном интервале, причем число фаз не изменяется [1]. Другими словами, степенями свободы являются те параметры системы, которые играют роль независимых переменных. Все остальные параметры будут их функциями. Число таких независимых параметров и будет числом степеней свободы, или вариантностью системы. Таким образом, число степеней свободы — это число, указывающее, скольким параметрам, характеризующим состояние равновесной системы, можно давать произвольные значения без того, чтобы число фаз в системе изменилось.

Приступим теперь к выводу самого правила фаз. Пусть в некоторой системе число компонентов k, число фаз φ. Будем обозначать номер компонента индексом внизу, а номер фазы — индексом вверху. В качестве независимых переменных можно принять температуру, давление и концентрацию, но не все, как это видно из следующего рассуждения. Равновесие не нарушается при увеличении или уменьшении массы какой-либо фазы. Например, если имеется система, состоящая из насыщенного раствора соли, кристаллов соли и пара, то к этой системе можно подлить насыщенный раствор или подсыпать кристаллы (конечно, раствор и твердая соль должны быть взяты строго в тех же условиях температуры и давления, в каких они находятся в рассматриваемой системе) без изменения ее равновесного состояния. Однако равновесие нарушится, если изменить состав фазы (например, в нашем случае подлить к системе ненасыщенный раствор соли).

Пусть массы компонентов в данной фазе будут $m_1, m_2, m_3, \ldots, m_k$, тогда масса всей фазы будет равна

$$m_1 + m_2 + m_3 + \ldots + m_k = \sum m.$$

Весовые доли того или иного компонента выразятся отношением

$$x_1 = m_1 / \sum m, \quad x_2 = m_2 / \sum m, \quad x_3 = m_3 / \sum m, \ldots, x_k = m_k / \sum m.$$

Сумма их будет равна единице:

$$x_1 + x_2 + x_3 + \ldots + x_k = m_1 / \sum m + m_2 / \sum m + m_3 / \sum m + \ldots +$$

$$+ m_k / \sum m = 1.$$

Следовательно, нельзя весовые доли всех компонентов считать независимыми переменными, так как сумма их равна единице. Задав значение k—1 весовых долей, можно определить значение оставшейся весовой доли как разность между единицей и суммой заданных k — 1 весовых долей. Само собой разумеется, что температура во всех фазах должна быть одна и та же,

[1] В механике этот термин (число степеней свободы) имеет другое значение — число независимых координат, определяющих положение всех точек системы.

так как в противном случае система не будет находиться в состоянии теплового равновесия. Это же относится и к давлению, так как в противном случае система не будет находиться в механическом равновесии.

Итак, независимыми переменными, определяющими состояние данной системы, являются температура, давление и для каждой фазы $k-1$ независимых концентраций. Так как число фаз равно φ, то для всех фаз число независимых концентраций будет $(k-1)\varphi$. Учитывая еще независимые переменные, температуру и давление, получаем число независимых переменных $2+(k-1)\varphi$.

Выясним теперь, какое число уравнений связывает эти $2+(k-1)\varphi$ независимые переменные. Уже было указано, что температура и соответственно давление во всех фазах имеют одно и то же значение, что обусловливает термическое и механическое равновесие системы. Для того чтобы не происходил переход какого-либо компонента из одной фазы в другую, необходимо равенство его химических потенциалов в обеих фазах. Так как в равновесном состоянии вообще не должны происходить переходы компонентов из одной фазы в другую, то химические потенциалы любого компонента во всех фазах должны быть равны. В тех же системах, в которых переход компонентов из одной фазы в другую возможен (например, в точке плавления) без нарушения равновесия, тоже будет иметь место равенство химических потенциалов обеих фаз, так как здесь не изменяется состояние системы. В двух- и многокомпонентных системах такой переход без нарушения равновесного состояния возможен, если при нем составы фаз не изменятся ни качественно, ни количественно. Применяя требование равенства химических потенциалов ко всем компонентам, получим следующие равенства:

$$\begin{aligned}
&\mu_1' = \mu_1'' = \mu_1''' = \ldots = \mu_1^{(\varphi)},\\
&\mu_2' = \mu_2'' = \mu_2''' = \ldots = \mu_2^{(\varphi)},\\
&\mu_3' = \mu_3'' = \mu_3''' = \ldots = \mu_3^{(\varphi)},\\
&\ldots\ldots\ldots\ldots\\
&\mu_k' = \mu_k'' = \mu_k''' = \ldots = \mu_k^{(\varphi)}.
\end{aligned} \tag{II.27}$$

Поскольку химические потенциалы являются функциями температуры, давления и концентраций, то эти равенства представляют собой уравнения, связывающие независимые параметры, которые характеризуют состояние данной системы. В каждой строке имеем $\varphi-1$ уравнений, а всего — k строк. Таким образом, число уравнений, связывающих $2+(k-1)\varphi$ независимых переменных, равно $(\varphi-1)k$.

Отсюда следует, что не все $2+(k-1)\varphi$ переменные, которые раньше считались независимыми, будут в действительности таковыми. Из алгебры известно, что если имеется система независимых уравнений, причем число неизвестных больше числа уравнений, то число независимых переменных равно числу всех переменных минус число уравнений. Если число уравнений равно числу неизвестных, то система уравнений допускает лишь одну систему решений; если, наконец, число уравнений больше числа неизвестных, то система уравнений, вообще говоря, несовместна, т. е. нет таких значений переменных, которые могли бы быть ее решениями. Таким образом, в данном случае число независимых переменных, определяющих состояние данной системы, равно $2+(k-1)\varphi-(\varphi-1)k = 2+k\varphi-\varphi-k\varphi+k = 2-\varphi+k$. Это число и будет числом степеней свободы; обозначим его символом v (вариантность); получим

$$v = 2-\varphi+k,$$

откуда

$$\varphi+v = k+2. \tag{II.28}$$

Это и есть правило фаз: в изолированной равновесной системе число фаз плюс число степеней свободы равно числу компонентов плюс два.

Так как условием равновесия является равенство химических потенциалов, а значение их не зависит от количества фазы, то и равновесие в системе не зависит от количества фазы. Например, если имеется система, состоящая из 100 *г* льда и 1 *кг* воды, то можно прибавить к этой системе (или же отнять от нее) еще льда или воды, взятого, конечно, в том же состоянии (температура и давление), в котором находился лед вначале. По той же причине, если из системы, состоящей из нескольких фаз, находящихся в равновесии, удалить одну из фаз, равновесие также не нарушится.

Если в какой-либо фазе один из компонентов отсутствует, то число переменных уменьшится на единицу (концентрация этого компонента в этой фазе); но тогда в равенствах химических потенциалов (II.27) будет отсутствовать соответствующий химический потенциал, а следовательно, число уравнений тоже уменьшится на единицу. Разность же между этими величинами (число переменных минус число уравнений) останется та же. Это означает, что число степеней свободы и в этом случае определяется по формуле (II.28), т. е. эта формула выражает правило фаз и в том случае, когда компоненты присутствуют не во всех фазах.

Если какой-либо параметр, характеризующий систему, принимается постоянным, то число переменных становится на единицу меньше, и правило фаз в этом частном случае может быть записано следующим образом:

$$\varphi + v = k + 1. \qquad \text{(II.29)}$$

Число степеней свободы понижается в этом случае на единицу. В таком виде правило фаз широко применяется при изучении диаграммы состояния систем, образованных практически нелетучими веществами. В этом случае давление пара настолько мало, что им с полным основанием пренебрегают и считают, что имеют дело с системой конденсированной, т. е. состоящей из твердых и жидких фаз. Влияние же давления на эти системы очень невелико, и если, например, изучается диаграмма плавкости нелетучих металлов при атмосферном давлении, то обычно применяется правило фаз в виде формулы (II.29). Применяя формулу (II.29), т. е. считая один из параметров постоянным, получаем вариантность системы на единицу меньшую, чем при применении формулы (II.28). Такого рода вариантность будем называть условной и будем говорить об условно-нонвариантном, условно-моновариантном и т. д. равновесии.

Если в общем случае число фаз в системе на 2 больше числа компонентов, то число степеней свободы равно нулю. Это значит, что система с таким числом фаз может существовать только при строго определенных условиях, и изменение хотя бы одного параметра вызывает исчезновение, по крайней мере, одной фазы. Такие лишенные степеней свободы системы называются нонвариантными, или инвариантными.

Если число фаз в системе на единицу больше числа компонентов, то число степеней свободы будет равно единице. Это значит, что только один параметр может быть выбран произвольно без того, чтобы в системе произошло изменение числа фаз. Величины же других параметров получат вполне определенные значения в зависимости от выбранного значения первого параметра. Такие системы с одной степенью свободы называются моновариантными, или универиантными.

Если число фаз в системе равно числу компонентов, то число степеней свободы равно двум: два параметра могут быть выбраны произвольно без изменения числа фаз системы. Система будет дивариантна (бивариантна). При числе фаз, на единицу меньшем числа компонентов, система будет иметь три степени свободы, такая система тривариантна, и т. д.

Для нонвариантной системы все параметры неизменны. Для моновариантной один параметр является независимо переменным, для бивариантной число независимых переменных равно двум и т. д., поэтому при изображении состояния системы (диаграммы состояния, см. ниже) нонвариантному равновесию соответствует точка (все координаты — определенные и постоянные величины); моновариантному — отвечает линия (одна координата может быть выбрана произвольно); бивариантному — участок плоскости или поверхности (две координаты могут быть выбраны произвольно) и т. д.

Например, если система состоит из воды (один компонент), то могут быть случаи однофазных систем (состоит из одного льда или только из жидкой воды, или из одного пара), двухфазных систем (лед и жидкая вода, или лед и пар, или жидкая вода и пар) и трехфазной системы (лед, жидкая вода и пар). В первом случае система будет дивариантна, во втором моновариантна и в третьем нонвариантна. Подробнее все эти равновесия будут рассмотрены в гл. III.

При применении правила фаз бывают, однако, случаи, когда кажется, что оно неправильно. Имеются двухкомпонентные системы, которые иногда ведут себя как однокомпонентные. Такова, например, система, состоящая из цианистого водорода и аммиака, в которой идет обратимая реакция

$$NH_3 + HCN \rightleftarrows NH_4CH.$$

Если частично испарить цианистый аммоний в атмосфере аммиака или цианистого водорода, то давление при одной и той же температуре может быть разным в зависимости от давления взятых заранее аммиака или цианистого водорода и количества испаренного цианистого аммония. Это вполне согласуется с правилом фаз, так как система эта двойная (за компоненты можно принять, например, аммиак и цианистый водород) и двухфазная (твердый NH_4CN, газовая смесь NH_4CN и HCN), т. е. в этом случае число степеней свободы равно $v = k + 2 - \varphi = 2 + 2 - 2 = 2$.

Однако если газообразная фаза получается исключительно за счет испарения цианистого аммония, т. е. когда испарение его производится в пространство, не содержащее ни аммиака, ни цианистого водорода, то система является моновариантной: каждой температуре отвечает вполне определенное давление газовой фазы, и это давление не может быть изменено без того, чтобы одна из фаз не исчезла; система ведет себя, следовательно, как однокомпонентная. Необходимо обратить внимание на то, что состав двух фаз в этом последнем случае тождествен. В других аналогичных случаях состав двух фаз также всегда оказывается тождественным. Ван-дер-Ваальс разъяснил это недоразумение, показав, что если состав двух фаз тождествен, то система всегда ведет себя как однокомпонентная. В самом деле, в этом случае число переменных остается прежним $2 + (k - 1)\varphi$, а число уравнений увеличивается, так как к прежним уравнениям (II.27) следует приписать уравнения, выражающие тождество составов двух фаз. Пусть, например, первая и вторая фазы будут тождественными по составу; тогда можно написать еще следующие уравнения:

$$c'_1 = c''_1, \quad c'_2 = c''_2, \quad c'_3 = c''_3, \ldots, c'_{k-1} = c''_{k-1}, \quad c'_k = c''_k.$$

Но одно из этих уравнений (например, последнее) не будет независимым, а будет следствием остальных $k - 1$ уравнений, так как в каждой фазе значение одной из концентраций определяется значением $k - 1$ остальных. Итак, число уравнений, связывающих переменные, будет на $k - 1$ больше, т. е. составит не $(\varphi - 1)k$, а $(\varphi - 1)k + k - 1$; число степеней свободы v будет равно числу переменных минус число уравнений:

$$v = 2 + (k - 2)\varphi - [(\varphi - 1)k + k - 1] = 3 - \varphi,$$

и правило фаз в этом случае выразится формулой

$$\varphi + v = 3. \tag{II.30}$$

Если мы напишем выражение правила фаз для однокомпонентной системы, положив в формуле (II.28) $k = 1$, то также получим формулу (II.30). Итак, если в какой-либо системе состав двух фаз тождествен, то такая система ведет себя как однокомпонентная.

Представим себе, что состояние системы определяется еще одним параметром, кроме температуры, давления и концентраций. Пусть, например, отдельные частички, из которых состоит одна из фаз, настолько мелки, что нельзя пренебречь значением поверхностной энергии; тогда таким добавочным параметром будет величина поверхности частиц. Легко видеть, как должно изменяться правило фаз для этого случая: число уравнений, связывающих параметры, остается прежним $(\varphi - 1)k$, а число переменных будет не $2 + (k - 1)\varphi$, а $3 + (k - 1)\varphi$, и число степеней свободы определяется выражением

$$v = 3 + (k - 1)\varphi - (\varphi - 1)k = 3 + k - \varphi,$$

откуда

$$\varphi + v = k + 3. \tag{II.31}$$

Это и есть правило фаз для того случая, когда состояние системы определяется, кроме давления, температуры и концентраций, еще одним добавочным параметром. Здесь число степеней свободы всегда будет на единицу больше, чем обычно. Действительно, равновесие между жидкой водой и паром обычно моновариантно; если же имеется система, состоящая из чрезвычайно мелких капелек воды (например, в тумане из капелек с диаметром порядка 0,1 *мкм*), то система будет дивариантна.

Правило фаз было выведено Гиббсом. Изложенный выше вывод был опубликован в его работах по гетерогенному равновесию в 1876—1878 гг. [7]. Правило фаз подробно рассмотрено в [8—10].

II.5. Закон распределения

Представим себе две фазы, между которыми распределяется вещество. Так, например, можно прибавить к двум несмешивающимся жидкостям какое-либо растворимое в них вещество и взбалтыванием при постоянной температуре привести систему в состояние равновесия. При равновесии удельные химические потенциалы данного вещества в обеих фазах должны быть равны, т. е. условие равновесия выразится так:

$$\mu'_{\text{уд}} = \mu''_{\text{уд}}, \tag{II.32}$$

(штрихи указывают на принадлежность к первой и второй фазам). Пусть вещество растворяется в первой и во второй фазах с разными молекулярными весами и переход его из одной фазы в другую сопровождается обратимой химической реакцией

$$\nu_1 A' \rightleftarrows \nu_2 A'',$$

где ν_1 и ν_2 — коэффициенты; A' и A'' — химические формулы вещества в первой и второй фазах. Например, уксусная кислота растворяется в бензоле с удвоенным, а в воде — с простым молекулярным весом (электролитической диссоциацией пренебрежем). Уравнение реакции в этом случае будет:

$$(CH_3COOH)_2 \rightleftarrows 2CH_3COOH.$$

Если переход вещества из одной фазы в другую более не происходит, т. е. установилось равновесие, то, пользуясь для выражения условия этого

равновесия не удельными, а мольными химическими потенциалами, можно написать вместо формулы (II.32)

$$\nu_1\mu' = \nu_2\mu'', \tag{II.33}$$

где μ' и μ'' — мольные потенциалы вещества в разных фазах.

Для мольного химического потенциала компонента газовой смеси можно написать [1—4]

$$\mu = RT \ln c + \mu_0, \tag{II.34}$$

где c — объемно-молекулярная концентрация; μ_0 — константа, зависящая от температуры. Это же уравнение можно применить и к идеальным растворам, а для неидеальных растворов надо вместо концентраций брать активности [1].

Подставляя значения химических потенциалов из формулы (II.34) в формулу (II.33), получим

$$\nu_1(RT \ln c' + \mu_0') = \nu_2 (RT \ln c'' + \mu_0''),$$

что после некоторых преобразований дает

$$\ln (c'^{\nu_1}/c''^{\nu_2}) = (\nu_2\mu_0'' - \nu_1\mu_0')/RT.$$

Выражение, стоящее в правой части, зависит только от температуры и поэтому при постоянной температуре является константой. Следовательно,

$$c'^{\nu_1}/c''^{\nu_2} = K, \tag{II.35}$$

где K — константа, зависящая от температуры. Формула (II.35) носит название закона распределения.

Если при переходе из первой фазы во вторую не происходит изменения молекулярного веса вещества, то $\nu_1 = \nu_2 = 1$ и закон распределения представляется в виде

$$c'/c'' = K. \tag{II.36}$$

В таком виде этот закон был впервые выведен Бертло и Юнфлейшем из экспериментальных данных при изучении распределения вещества между двумя жидкими фазами. Из простой формы закона распределения может быть выведен закон и для более сложных случаев. Пусть вещество растворяется в первой фазе с простым молекулярным весом, а во второй — с n-кратным. Однако мы должны допустить, что во второй фазе некоторая часть вещества находится в виде простых молекул в равновесии с ассоциированной частью, причем это равновесие может быть выражено следующим химическим уравнением

$$n\mathrm{A} \rightleftarrows \mathrm{A}_n.$$

Назовем концентрацию молекул А во второй фазе c_1'', а концентрацию молекул A_n в той же фазе c''; применяя закон действующих масс, получаем $c_1''^n/c'' = K'$. Можно применять простой закон распределения (II.36) к распределению вещества в первой и второй фазах, если будем обращать внимание только на ту часть этого вещества во второй фазе, которая состоит из простых молекул $c'/c_1'' = K''$. Исключая из последних двух уравнений c_1'', получим $c'^n/c'' = K'K''^n = K$, что дает выражение закона распределения для данного случая. Только что выведенную формулу можно было также получить из общей формулы (II.35), положив в ней $\nu_1 = n$ и $\nu_2 = 1$.

Из закона распределения может быть выведен закон растворимости газа в жидкости (закон Генри).

II.6. Понятие о принципе непрерывности

В заключение укажем на принцип, который довольно редко высказывается в явной форме, но всегда молчаливо принимается при решении любых вопросов, связанных с состоянием равновесия и изменением этого состояния. Это принцип непрерывности, который был впервые сформулирован Н. С. Курнаковым. Так, при непрерывном изменении параметров, определяющих состояние системы, свойства отдельных ее фаз изменяются непрерывно. Свойства же системы, взятой в целом, изменяются также непрерывно, но при условии, что не возникают новые фазы и не исчезают старые; если же число фаз изменяется, то и свойства системы изменяются, как правило, скачком. В данной главе ограничимся лишь указанием на этот принцип (подробное изложение его см. в разделе XXIX.2).

ЛИТЕРАТУРА

1. *М. Х. Карапетьянц.* Химическая термодинамика. Изд. 2-е. М.— Л., Госхимиздат, 1953.
2. *И.-Д. Ван-дер-Ваальс, Ф. Констамм.* Курс термодинамики, ч. 1. М., ОНТИ — Химтеорет, 1936.
3. *Дж. В. Гиббс.* Термодинамические работы. Под ред. *В. К. Семенченко.* М.— Л., Гостехтеориздат, 1950.
4. *Я. И. Герасимов, В. П. Древинг, Е. А. Еремин, А. В. Киселев, В. П. Лебедев, Г. М. Панченков, А. И. Шлыгин.* Курс физической химии, т. 1. М., Госхимиздат, 1953.
5. *В. А. Киреев.* Курс физической химии. М., Госхимиздат, 1955.
6. *В. А. Киреев.* Краткий курс физической химии. М., «Химия», 1969.
7. Терминология технической термодинамики. Сборник рекомендуемых терминов. Комитет технической терминологии. М., Изд-во АН СССР, 1948.
8. *А. Финдлей.* Правило фаз и его применение. Изд. 2-е. Под ред. *А. В. Раковского.* М., ГОНТИ, 1932.
9. *A. Findley.* The Phase Rule and its Applications. New York—Dover, 1951.
10. *А. Б. Млодзеевский.* Геометрическая термодинамика. Изд-во МГУ, 1956.

II

Глава III

ОДНОКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ[1]

III.1. Применение правила фаз

Приступая к изучению однокомпонентных, или унарных, систем, рассмотрим прежде всего применение к ним правила фаз. Последнее, как сказано ранее (см. раздел II.4), выражается формулой

$$\varphi + v = k + 2.$$

В данном случае число компонентов k равно единице; поэтому в однокомпонентных системах число фаз и число степеней свободы связаны соотношением

$$v = 3 - \varphi.$$

При пользовании этой формулой получаются следующие результаты:

φ	v	Характер равновесия
1	2	Дивариантное
2	1	Моновариантное
3	0	Нонвариантное

Для однокомпонентной системы равновесие будет дивариантным тогда, когда имеется одна единственная фаза: твердая, жидкая или газообразная (пар). Не следует забывать, что при наличии нескольких твердых модификаций вещества каждая такая модификация, как правило, образует отдельную фазу; исключения можно найти среди оптически деятельных веществ (см. раздел II.3).

При моновариантном равновесии имеет место сосуществование в системе двуз фаз. При этом возможны следующие пары фаз: жидкость—пар; твердая фаза—пар; твердая фаза—жидкость; две различные твердые фазы (модификации).

В случае нонвариантного равновесия возможны следующие комбинации: твердая фаза—жидкость—пар; две твердые модификации—пар; две твердые модификации—жидкость; три твердые модификации.

Четыре и большее число фаз в однокомпонентной системе не могут находиться в равновесии друг с другом.

Состояние однокомпонентной системы определяется двумя параметрами, чаще всего температурой и давлением. При дивариантных равновесиях обе эти величины можно изменять (в некоторых пределах, конечно) независимо друг от друга. Например, пар и жидкость или твердое тело могут находиться при самых разнообразных температурах и давлениях. В моновариантных системах произвольно задается один из этих параметров; например, если жидкость находится в равновесии со своим паром, то температура системы вполне определяет его давление, и наоборот. Так, вода и пар нахо-

[1] Существует мнение, что системы из одного компонента также являются объектом физико-химического анализа, а диаграмма свойство—температура химического индивида рассматривается как равноправная (для физико-химического анализа) с диаграммой состав—температура. Каковы бы ни были взгляды, однокомпонентные системы неизбежно входят в физико-химический анализ, так как эти системы — начальные точки диаграммы состав—свойство двойной или более сложной системы.

дятся при 100° С в равновесии только тогда, когда давление пара равно 1 *атм*. Наконец, в нонвариантных системах ни один из параметров не может быть задан произвольно: лед, вода и пар находятся в равновесии только при температуре 0,0098°С и давлении 4,6 *мм* рт. ст.

III.2. Диаграммы состояния

Если отложить на оси абсцисс температуру системы, а на оси ординат — давление, то получится так называемая диаграмма состояния, которая дает графическое изображение состояний однокомпонентной системы. Состояние такой системы на этой диаграмме изображается точкой, так как положение точки в ней вполне определяется ее абсциссой и ординатой (в данном случае — температурой и давлением). Такая точка является фигуративной точкой этой системы.

На диаграмме состояния однокомпонентной системы (рис. III.1) нонвариантному равновесию отвечает вполне определенная точка A, так называемая тройная точка (подробнее о них см. III.6). Моновариантным равновесиям отвечают линии AB, AC, AD, так как любая точка линии определяется на плоской диаграмме лишь одной координатой. Наконец, дивариантным равновесиям отвечают определенные участки плоскости — так называемые поля той или иной фазы (например, поле жидкости — CAD, поле пара — BAC). Таким образом, на диаграмме состояния каждой фазе отвечает определенный геометрический образ — участок плоскости — поле; линии отвечают двум

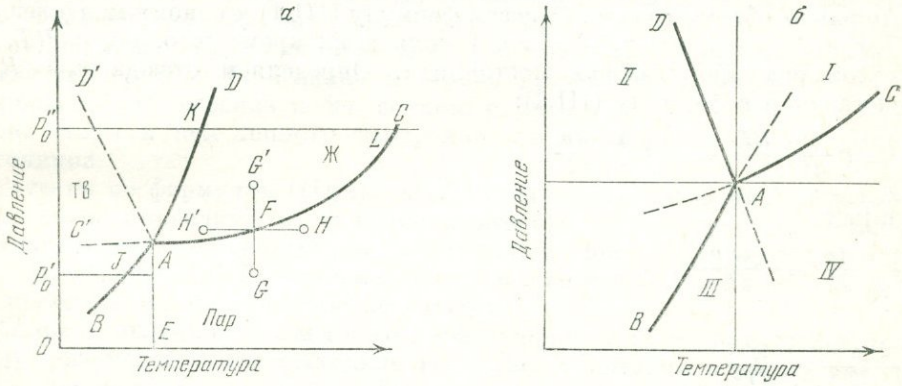


Рис. III.1. Диаграммы состояния веществ типа серы (*а*) и типа воды (*б*)

фазам, находящимся в равновесии; точка — трем фазам, также находящимся в равновесии. Это утверждение составляет сущность принципа соответствия. Конечно, в этом случае мы имеем лишь простейшее его применение (подробно см. раздел XVI.1). Поля фаз отделены друг от друга линиями моновариантных равновесий (пограничными линиями); на этих границах должны находиться в равновесии фазы, поля которых примыкают к данным линиям. Поля трех фаз сходятся в одной точке, в которой сходятся и три линии моновариантных равновесий, разграничивающие попарно эти три поля. Эта точка отвечает нонвариантному равновесию трех соответствующих фаз и называется, как было указано выше, тройной точкой. Название заимствовано из геометрии, где тройной называется точка пересечения трех линий, когда эти последние рассматриваются совместно как нечто единое. Тройная точка вместе со сходящимися в ней линиями и полями образуют фигуру, называемую звездой, для которой тройная точка является вершиной.

III.3. Уравнение Клаузиуса—Клапейрона

Рассмотрим сначала отдельно линии моновариантных равновесий. Ко всем моновариантным равновесиям можно применить известную из термодинамики формулу Клаузиуса—Клапейрона

$$q = T\frac{dp}{dT}\Delta v, \tag{III.1}$$

где q — скрытая теплота перехода одной фазы в другую фазу, находящуюся с ней в равновесии; T — абсолютная температура, при которой находятся эти две фазы; p — давление; Δv — изменение объема при переходе от одной фазы к другой. В соответствии с термодинамическим правилом знаков, q всегда положительно (поглощенная теплота), тогда Δv будет представлять собой увеличение объема при переходе от фазы, менее богатой энергией, к фазе, более богатой ею ($\Delta v = v_2 - v_1$). Если q отнесено к 1 *г* вещества (удельная скрытая теплота процесса), то Δv — изменение удельных объемов; если же отнесено к 1 молю вещества (мольная скрытая теплота), то Δv — изменение мольных объемов.

При рассмотрении равновесия двух фаз, из которых одна — газообразная, уравнению (III.1) может быть придана другая форма. В этом случае Δv — разность между объемом газа и объемом того же количества жидкости (при испарении) или твердого вещества (при возгонке). Ясно, что вторым объемом можно пренебречь по сравнению с первым и считать, таким образом, что Δv равно объему газа v_2. Отнесем формулу (III.1) к одному молю вещества. Тогда $\Delta v = v_2$, где v_2 — объем 1 моля газа; кроме того, $pv_2 = RT$, где R — универсальная газовая постоянная. Определяем отсюда $v_2 = RT/p$ и подставляем в формулу (III.1):

$$q = T\frac{dp}{dT}\frac{RT}{p} = RT^2\frac{1}{p}\frac{dp}{dT},$$

а так как

$$\frac{1}{p}\frac{dp}{dT} = \frac{d\ln p}{dT},$$

то

$$\frac{d\ln p}{dT} = \frac{q}{RT^2}. \tag{III.2}$$

Это — вторая форма уравнения Клаузиуса—Клапейрона, имеющая более ограниченное применение, чем первая, так как она относится к моновариантным равновесиям лишь таких систем, в которых одна фаза газообразная, и, кроме того, q в ней всегда является скрытой мольной теплотой.

III.4. Кривые испарения и возгонки

Применим формулу (III.2) прежде всего к испарению или к возгонке. Будем считать q постоянным и проинтегрируем выражение (III.2):

$$\ln p = -\frac{q}{RT} + \text{const}. \tag{III.3}$$

Переходя к десятичным логарифмам и подставляя $R = 1{,}985$ *кал/моль·град*, получим:

$$\lg p = -\frac{q}{2{,}303 \cdot 1{,}985} + A.$$

Вводя обозначение

$$\frac{q}{2{,}303 \cdot 1{,}985} = \frac{q}{4{,}575} = B,$$

можно написать

$$\lg p = A - (B/T). \qquad \text{(III.4)}$$

Константа A в этой формуле равна константе из формулы (III.3), деленной на 2.303 (делитель для перехода от натуральных логарифмов к десятичным).

Формула (III.4) представляет собой зависимость давления пара от температуры; однако она является приближенной, так как при интегрировании (III.2) q было принято постоянным, хотя оно в действительности зависит от температуры.

Относя выражение (III.3) сначала к температуре T_1, а затем к T_2, вычитая полученные выражения одно из другого, делая некоторые преобразования и переходя затем к десятичным логарифмам, получаем

$$\lg (p_2/p_1) = \frac{q}{4{,}575} (1/T_1 - 1/T_2), \qquad \text{(III.5)}$$

где p_1 и p_2 — давления насыщенного пара при температурах T_1 и T_2 соответственно.

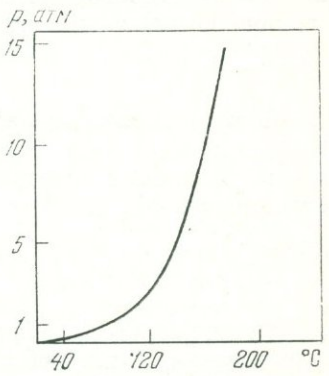


Рис. III.2. Кривая давления пара жидкости

Формула (III.5) дает возможность определить давление насыщенного пара при некоторой температуре T_2, зная его значение при другой температуре T_1. Однако интервал T_2—T_1 должен быть невелик и во всяком случае таков, чтобы в нем теплоту испарения или возгонки можно было считать постоянной.

Расчеты по формулам (III.4), (III.5) и более точным формулам (которые мы здесь не приводим), а также эмпирические данные дают для давления пара зависимость, изображенную графически на рис. III.2, которая, так же как и уравнение (III.2), показывает, что с повышением температуры давление насыщенного пара быстро возрастает.

Кривая давления насыщенного пара оканчивается в критической точке, характеризующей такое состояние вещества, в котором исчезает различие между жидкостью и ее паром. Точки, ограничивающей кривую испарения снизу, не существует (может быть, этой точкой является абсолютный нуль). Жидкость может пребывать в переохлажденном состоянии ниже точки плавления, и кривая давления пара переохлажденной жидкости является частью общей кривой испарения.

Кривая возгонки (сублимации), или кривая давления пара твердого вещества, изображающая графически моновариантное равновесие твердого тела с его паром, имеет вид, сходный с кривой испарения. Снизу она ограничена, по крайней мере теоретически, абсолютным нулем, до которого доходит самая низкотемпературная модификация из имеющихся у данного твердого вещества. Сверху кривая возгонки ограничена точкой плавления, так как твердое тело нельзя перегреть выше его точки плавления. Если давление пара твердого тела превышает давление окружающей атмосферы, то вещество возгоняется, т. е. улетучивается, минуя расплавленное состояние.

Легко убедиться, что при одной и той же температуре кривая возгонки должна иметь больший угловой коэффициент (подниматься круче), чем кривая испарения. Определим значение dp/dT из уравнения Клаузиуса—Клапейрона, взятого в первой форме (III.1), для обоих процессов.

В случае испарения

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{\text{исп}} = \frac{\lambda}{T(\Delta v)^{\text{исп}}} \qquad \text{(III.6)}$$

и в случае возгонки

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{\text{возг}} = \frac{\sigma}{T(\Delta v)_{\text{возг}}}, \qquad \text{(III.7)}$$

где λ — скрытая теплота испарения; σ — скрытая теплота возгонки.

При одной и той же температуре значение dp/dT в этих формулах будет больше там, где больше числитель, так как $(\Delta v)_{\text{исп}}$ и $(\Delta v)_{\text{возг}}$ приближенно равны объему газовой фазы v_2. Но скрытая теплота возгонки σ (как следует из закона Гесса) равна сумме скрытых теплот плавления ρ и испарения λ:

$$\sigma = \rho + \lambda. \qquad \text{(III.8)}$$

Величиной ρ нельзя пренебрегать по сравнению с λ: для воды, например, мольная скрытая теплота испарения равна 9702 *кал/моль*, а мольная скрытая теплота плавления составляет 1440 *кал/моль*, следовательно, величина σ значительно больше, поэтому из формул (III.6) и (III.7) получаем

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{\text{возг}} > \left(\frac{dp}{dT}\right)_{\text{исп}}. \qquad \text{(III.9)}$$

Величина dp/dT — угловой коэффициент кривой испарения или возгонки; таким образом, при одной и той же температуре кривая возгонки идет круче, чем кривая испарения (рис. III.3). В действительности излом в точке пересечения кривых испарения и возгонки не так велик, как указано на рис. III.3; часто он еле заметен. Кривые возгонки и испарения пересекаются в точке плавления, так как в этой точке давление пара жидкости должно быть равно давлению пара твердого вещества. В самом деле, при этой температуре жидкая и твердая фазы находятся в равновесии друг с другом.

Если две фазы одного и того же вещества находятся в равновесии, то они должны иметь одно и то же давление пара. Чтобы доказать это, отделим эти фазы друг от друга и поместим их в вакууме, который через некоторое время наполнится паром взятого вещества. Если бы у обеих фаз давление пара не было одинаковым, то фаза, у которой оно больше, стала бы испаряться до тех пор, пока пар в отношении ее не станет насыщенным; но тогда он окажется пересыщенным в отношении другой фазы и будет конденсироваться на ней. При этом давление пара будет падать, а следовательно, первая фаза будет продолжать испаряться; процесс этот закончится тогда, когда вся первая фаза испарится, и мы будем иметь систему, состоящую из второй фазы и насыщенного по отношению к ней пара. Но тогда нельзя будет говорить о равновесии двух этих фаз, так как одна из них самопроизвольно (без внешних воздействий) переходит в другую. Итак, если две фазы одного и того же вещества находятся друг с другом в равновесии, они обязательно должны обладать одинаковым давлением пара. Из приведенного вывода также следует, что более устойчивая фаза имеет меньшее давление пара. Однако этот критерий разной устойчивости фаз применим только к однокомпонентным системам. У двух- и многокомпонентных систем эти отношения сложнее, как видно будет ниже.

В точке плавления твердая и жидкая фазы находятся в равновесии и поэтому одинаково устойчивы. Их давления пара одинаковы, т. е. на диаграмме состояния кривая возгонки и кривая испарения пересекаются в точке, которой отвечает температура плавления. Но, кроме того, как было показано выше, первая кривая поднимается в этой области более круто, чем вторая.

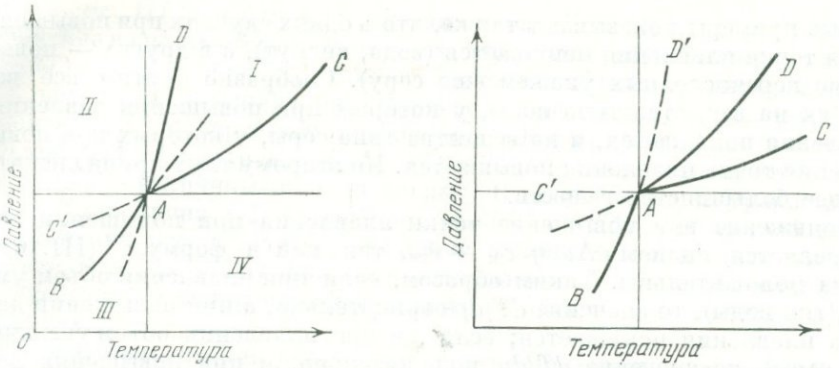


Рис. III.3. Кривые моновариантных равновесий диаграммы состояния вещества типа серы

Рис. III.4. Невозможное расположение кривых моновариантного равновесия

На рис. III.4 AC — кривая испарения, BA — кривая возгонки; $C'A$ — кривая испарения переохлажденной жидкости. Эта кривая является продолжением кривой AC за точку A, где она пересекается с кривой возгонки AB. Часть кривой испарения $C'A$ лежит выше кривой BA, так как давление пара переохлажденной жидкости выше, чем у твердого вещества при той же температуре. Так и должно быть, потому что переохлажденная жидкость менее устойчива, чем взятая при той же температуре твердая фаза. Обратные отношения имеют место между ходом экстраполированных кривых возгонки и кривой испарения выше точки A.

III.5. Кривая плавления. Принцип Ле-Шателье и его применение

Выходящая из точки A (см. рис. III.3) кривая плавления AD изображает зависимость между температурой плавления и давлением. Вычислим изменение температуры плавления льда при изменении давления на 1 *атм*, воспользовавшись для этого уравнением Клаузиуса—Клапейрона (III.1); определим из него dT/dp:

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T\Delta v}{\rho}, \qquad \text{(III.10)}$$

где ρ — скрытая теплота плавления; $T = 273°$; $\Delta v = v_{ж} - v_{тв} = 0{,}091$ (так как удельные объемы жидкой воды и льда при 0° С соответственно равны 1,000 и 1,091); $\rho = 80$ *кал/г*. Подставив эти значения в формулу (III.10), получим

$$\frac{dT}{dp} = \frac{273\,(-0{,}091)}{80 \cdot 41{,}3} = -0{,}0075 \text{ } град/атм.$$

Итак, для воды при повышении давления на 1 *атм* точка плавления понижается на 0,0075°.

Приведем еще несколько примеров. При повышении давления на 1 *атм* точка плавления висмута понижается на 0,0036°; точка плавления бензола, олова, свинца, уретана, наоборот, повышается соответственно на 0,0285, 0,0033, 0,0083, 0,011°.

Из этих примеров видно, что влияние давления на точку плавления невелико; поэтому кривая AD (см. рис. III.3) до довольно высоких давлений практически является прямой, почти параллельной оси давления. Приве-

денные примеры показывают также, что в одних случаях при повышении давления точка плавления понижается (вода, висмут), а в других — повышается (кроме перечисленных укажем еще серу). Сообразно с этим все вещества делятся на вещества типа воды, у которых при повышении давления точка плавления понижается, и на вещества типа серы, у которых при повышении давления точка плавления повышается. Ко второму типу принадлежит подавляющее большинство веществ.

Понижение или повышение точки плавления при повышении давления определяется знаком $\Delta v = v_{ж} - v_{тв}$, так как в формуле (III.10) T и p всегда положительны. Таким образом, если при плавлении объем уменьшается (тип воды), то значение dT/dp отрицательно, а при повышении давления точка плавления понижается; если же при плавлении объем увеличивается (тип серы), то значение dT/dp положительно, и при повышении давления точка плавления повышается.

Указанную закономерность можно вывести также из принципа Ле-Шателье. Этот принцип гласит: если систему, находящуюся в равновесии, подвергнуть внешнему воздействию, нарушающему это равновесие, то возникает новое равновесие, причем переход от старого равновесия к новому совершается при помощи процесса, который стремится противодействовать указанному воздействию. Согласно этому принципу, повышение температуры равновесной системы должно вызывать процесс, идущий с поглощением теплоты, и, наоборот, понижение температуры должно вызывать процесс, идущий с выделением теплоты. При повышении давления должен идти процесс, связанный с уменьшением объема, а при понижении давления — процесс, связанный с увеличением объема.

Возьмем систему из воды и льда при 0° С и повысим давление. Тогда должен пойти процесс, связанный с уменьшением объема, в данном случае — плавление льда, так как удельный объем льда больше удельного объема воды; чтобы воспрепятствовать таянию льда, надо будет понизить температуру. Таким образом, для воды при повышении давления точка плавления понижается. Можно доказать, что для веществ типа серы имеет место обратное отношение.

Возвратимся опять к кривой плавления AD (см. рис. III.1). Если dT/dp положительно (тип серы), как изображено на рис. III.1,*а*, то кривая AD при повышении давления будет отклоняться вправо, в противном случае (тип воды, см. рис. III.1,*б*) кривая будет при повышении давления отклоняться влево, т. е. приближаться к оси давлений. До давления в несколько сот атмосфер кривые плавления почти совпадают с прямой линией; однако при более высоких давлениях они изгибаются в сторону оси давлений.

Вообще же, кривая плавления близка к вертикальной прямой, так как влияние давления на точку плавления невелико. Для большей наглядности диаграммы мы придаем кривой плавления более сильный наклон и бóльшую кривизну

III.6. Тройная точка

Линии испарения, возгонки и плавления сходятся в точке A (см. рис. III.1,*а*) — тройной точке, графически изображающей нонвариантное равновесие трехфазной системы твердая фаза—жидкость—пар. Эти три фазы могут находиться в равновесии при вполне определенных значениях температуры и давления, например для воды равных + 0,0098°; 4,579 *мм* рт. ст. Кривые моновариантных равновесий, сходящиеся в тройной точке, расположены таким образом, что каждая из этих кривых за тройной точкой обязательно проходит между двумя другими кривыми. На рис. III.1, *б* показано пунктиром возможное расположение продолжения этих кривых для веществ типа

воды, на рис. III.3 — для веществ типа серы. Доказать это положение для веществ типа воды просто. Мы уже знаем, что около тройной точки $(dp/dT)_{\text{возг}} > (dp/dT)_{\text{исп}}$ и что поэтому кривая возгонки вблизи их пересечения идет круче, чем кривая испарения. Проведем через точку A (см. рис. III.1,*б*) горизонтальную и вертикальную прямые. Эти прямые делят пространство около точки A на квадранты *I*, *II*, *III* и *IV*. Легко доказать, что $(dp/dT)_{\text{возг}}$ и $(dp/dT)_{\text{исп}}$ — величины положительные. В самом деле, из уравнения Клаузиуса—Клапейрона (III.1) следует: $dp/dT = q/T\Delta v$. В случае возгонки или испарения все величины, входящие в правую часть этого уравнения, положительны, следовательно, положительно и dp/dT, а это означает, что линии возгонки и испарения за тройной точкой проходят в первом и третьем квадрантах.

Линия плавления для веществ типа воды проходит во втором квадранте; за тройной точкой она пройдет, следовательно, в четвертом квадранте; все три линии будут расположены, как показано на рис. III.1,*б*. При таком расположении указанное нами правило соблюдается.

Несколько сложнее доказать это положение для веществ типа серы (рис. III.3). Введем следующие обозначения: индекс 1 для газа, 2 — для жидкости, 3 — для твердого тела. Удельные объемы соответственно обозначим: v_1 — для газа, v_2 — для жидкости и v_3 — для твердого тела. Теплоты перехода обозначим так: q_{12} — скрытая теплота испарения, q_{13} — скрытая теплота возгонки, q_{23} — скрытая теплота плавления.

Перепишем равенство (III.8):

$$q_{13} = q_{12} + q_{23}. \tag{III.11}$$

Значения для q возьмем из уравнений Клаузиуса—Клапейрона:

$$q_{13} = T\left(\frac{dp}{dT}\right)_{13}\Delta v_{13};$$

$$q_{12} = T\left(\frac{dp}{dT}\right)_{12}\Delta v_{12};$$

$$q_{23} = T\left(\frac{dp}{dT}\right)_{23}\Delta v_{23}.$$

В этих выражениях, согласно сказанному выше, индексы у dp/dT означают: 1 3 — возгонку, 1 2 — испарение, 2 3—плавление. Подставив эти значения в формулу (III.11), получаем

$$T\left(\frac{dp}{dT}\right)_{13}\Delta v_{13} = T\left(\frac{dp}{dT}\right)_{12}\Delta v_{12} + T\left(\frac{dp}{dT}\right)_{23}\Delta v_{23}.$$

Сокращаем на T и делим на Δv_{13}:

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{12}\frac{\Delta v_{12}}{\Delta v_{13}} + \left(\frac{dp}{dT}\right)_{23}\frac{\Delta v_{23}}{\Delta v_{13}} = \left(\frac{dp}{dT}\right)_{13}. \tag{III.12}$$

Напишем развернутые значения для Δv:

$$\Delta v_{12} = v_1 - v_2; \qquad \Delta v_{23} = v_2 - v_3; \qquad \Delta v_{13} = v_1 - v_3.$$

Сложим первое из этих равенств со вторым:

$$\Delta v_{12} + \Delta v_{23} = v_1 - v_3 = \Delta v_{13}. \tag{III.13}$$

Разделив на Δv_{13}, получаем

$$\frac{\Delta v_{12}}{\Delta v_{13}} + \frac{\Delta v_{23}}{\Delta v_{13}} = 1. \tag{III.14}$$

Считаем в (III.12) и (III.14) неизвестными $\Delta v_{12}/\Delta v_{13}$ и $\Delta v_{23}/\Delta v_{13}$

и определяем второе из них:

$$\frac{\Delta v_{2\,3}}{\Delta v_{1\,3}} = \frac{\left(\frac{dv}{dT}\right)_{1\,3} - \left(\frac{dv}{dT}\right)_{12}}{\left(\frac{dp}{dT}\right)_{2\,3} - \left(\frac{dv}{dT}\right)_{12}}. \qquad \text{(III.15)}$$

Так как $\Delta v_{1\,3}$ всегда значительно больше $\Delta v_{2\,3}$ (при возгонке объем увеличивается значительно больше, чем при плавлении) и, кроме того, для веществ типа серы $\Delta v_{2\,3} > 0$ (а $\Delta v_{1\,3}$ всегда больше нуля), то

$$0 < \Delta v_{23}/\Delta v_{13} < 1.$$

Следовательно,

$$0 < \frac{\left(\frac{dp}{dT}\right)_{1\,3} - \left(\frac{dv}{dT}\right)_{12}}{\left(\frac{dp}{dT}\right)_{2\,3} - \left(\frac{dv}{dT}\right)_{12}} < 1. \qquad \text{(III.16)}$$

По формуле (III.9)

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{1\,3} - \left(\frac{dp}{dT}\right)_{12} > 0. \qquad \text{(III.17)}$$

Отсюда из выражения (III.16) следует

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{13} - \left(\frac{dp}{dT}\right)_{12} < \left(\frac{dp}{dT}\right)_{23} - \left(\frac{dv}{dT}\right)_{12}.$$

Отбросив одинаковые члены в обеих частях неравенства, получаем

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{13} < \left(\frac{dv}{dT}\right)_{23}. \qquad \text{(III.18)}$$

Объединим формулы (III.17) и (III.18):

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{2\,3} > \left(\frac{dp}{dT}\right)_{1\,3} > \left(\frac{dv}{dT}\right)_{12}. \qquad \text{(III.19)}$$

Из неравенства (III.19) следует, что для веществ типа серы в тройной точке наибольший угловой коэффициент имеет кривая плавления, а наименьший — кривая испарения. Значит, в этой области наиболее круто идет кривая плавления, наименее круто — кривая испарения. Так как все три производные в этом случае положительны, то ясно, что все кривые моновариантных превращений проходят через квадранты *I* и *III* (см. рис. III.3). Таким образом, и для веществ типа серы выполняется правило, изложенное в начале этого раздела.

На рис. III.4 показано невозможное расположение кривых моновариантных равновесий: кривая плавления *AD* за тройной точкой (пунктир) проходит не между кривыми возгонки *AB* и испарения *AC*, как должно было бы быть, а между кривой возгонки *AB* и продолжением за тройную точку кривой испарения *AC*.

Если давление окружающей атмосферы меньше давления пара этого вещества в тройной точке, то, как видно из рис. III.1,*а* изобара, отвечающая внешнему давлению p_0', пересечет линию моновариантного равновесия твердая фаза—пар в точке *J*, лежащей ниже тройной точки. Когда фигуративная точка системы перейдет в *J*, твердая фаза начнет непосредственно переходить в пар без плавления. Если же давление окружающей атмосферы p_0'' больше давления пара рассматриваемого вещества в его тройной точке, то изобара пересечет сначала кривую плавления в точке *K*, а потом и кривую испарения в точке *L*. Это означает, что при нагревании твердого вещества под указанным давлением оно сначала расплавляется, а затем полученная жидкость, по достижении фигуративной точкой системы кривой испарения

в точке L, будет испаряться. Примером такого вещества может служить вода, нагреваемая при атмосферном давлении, которое значительно превосходит давление пара воды в тройной точке (4,58 *мм* рт. ст.). Примером же вещества, которое при нагревании под атмосферным давлением непосредственно переходит в пар, может служить двуокись углерода, тройной точке которой отвечают температура —56,6° и давление 5,1 *атм*. Советуем рассмотреть диаграммы изотермических и изобарных процессов для веществ типа серы и воды (см. рис. III.1).

III.7. Поля диаграммы состояния

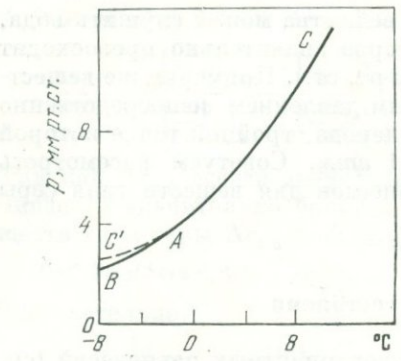
Участки, заключенные между линиями моновариантных равновесий (см. на рис. III.1 и III.3 участки BAC, BAD и CAD), представляют собой области дивариантных равновесий, т. е. поля отдельных фаз, а именно: BAC — поле пара, CAD — жидкости и BAD — твердой фазы. Это легче показать следующим образом. Рассмотрим систему, фигуративная точка которой F лежит на кривой испарения (рис. III.1,*а*). Это значит, что наша система состоит из двух фаз: жидкости и пара. Если, не изменяя давления, повысить температуру, то жидкость испарится, и мы будем иметь ненасыщенный пар. Фигуративная точка системы при этом сместится по горизонтальной прямой в направлении вправо от точки H, лежащей в области CAB; следовательно, точка H отвечает ненасыщенному пару. Аналогичным образом, исходя из начальной системы (F) и понижая температуру опять без изменения давления, попадаем в точку H', лежащую в области жидкости. В случае изменения давления при неизменной температуре состояние системы может характеризоваться точкой G (при уменьшении давления) или точкой G' (при увеличении давления).

Можно подойти к этому вопросу и таким путем: линии BA и AC дают давление насыщенного пара; следовательно, область плоскости BAC соответствует области ненасыщенного пара, так как это—область меньших давлений. Аналогичным путем можно показать, что часть плоскости CAD — область жидкости, а BAD — твердого тела.

На рис. III.1,*б* представлена схематически диаграмма состояния воды, если ограничиться областью не очень высоких давлений. Надо только иметь в виду, что в действительности наклон линии AD очень мал и она почти совпадает с вертикальной прямой. Кроме того, излом между кривыми возгонки и испарения далеко не так велик, как это изображено на рис. III.1,*б*. Величина этого излома правильно показана на рис. III.5 (значение букв здесь то же, что и на рис. III.1). Тройная точка A на диаграмме состояния воды имеет следующие координаты: температура +0,0096°, давление 4,58 *мм* рт. ст. (в присутствии воздуха температура, отвечающая тройной точке, несколько отличается от приведенной нами).

III.8. Полиморфизм, энантиотропия, монотропия

Рассмотрим случай, когда вещество в твердом состоянии претерпевает полиморфное превращение. Присутствие различных модификаций вещества вызывает усложнение диаграммы состояния, так как каждой такой модификации будет отвечать собственное поле на диаграмме. Кроме того, появятся линии моновариантных равновесий, разграничивающие поля этих модификаций, и тройные точки. Например, если вещество имеет две полиморфные модификации, то и на диаграмме состояния могут быть следующие линии моновариантных равновесий: твердая фаза I—твердая фаза II, твердая фаза I—жидкость, твердая фаза II—жидкость, твердая фаза I—пар, твердая



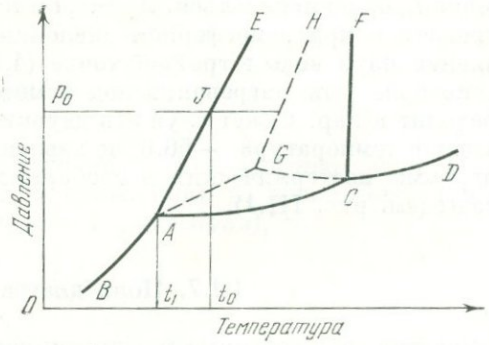


Рис. III.5. Кривые давления пара, жидкой воды $C'AC$ и льда BA

Рис. III.6. Диаграмма состояния вещества, имеющего две полиморфные энантиотропные модификации

фаза II—пар, жидкость—пар. На диаграмме состояния будут следующие тройные точки: твердая фаза I—твердая фаза II—пар, твердая фаза I—жидкость—пар, твердая фаза II—жидкость—пар, твердая фаза I—твердая фаза II—жидкость. Само собой разумеется, что не все эти линии и точки будут находиться в устойчивых областях диаграммы.

На рис. III.6 приведен пример возможной диаграммы состояния для рассмотренного случая. Здесь в устойчивой области имеются следующие линии моновариантных равновесий: AB — твердая фаза I—пар, AC — твердая фаза II—пар, CD — жидкость—пар, AE — твердая фаза I—твердая фаза II, CF — твердая фаза II—жидкость. Эти линии разграничивают следующие поля: BAE — твердая фаза I, $EACF$ — твердая фаза II, FCD — жидкость; ниже линии $BACD$ — пар. В этой же области диаграммы имеются тройные точки: A — твердая фаза I—твердая фаза II—пар, C — твердая фаза II—жидкость—пар.

На диаграмме изображены также метастабильные состояния: $EAGH$ — перегретая твердая фаза I, $FCGH$ — переохлажденная жидкость, ACG — переохлажденный пар. Метастабильные области разграничиваются линиями метастабильных моновариантных равновесий: AG — твердая фаза I—пар; GC — жидкость—пар, GH — твердая фаза I—жидкость. Эти три линии пересекаются в тройной точке G, изображающей метастабильное нонвариантное равновесие твердая фаза I—жидкость—пар.

Если перейти в область более высоких давлений, не изображенную на рис. III.6, то можно ожидать пересечения линий AE, CF и GH в тройной точке, определяющей нонвариантное равновесие твердая фаза I—твердая фаза II—жидкость. Продолжение линии GH за эту точку дает линию стабильного моновариантного равновесия твердая фаза I—жидкость. Необходимо заметить, что линия AE может быть наклонена как вправо, так и влево, причем этот наклон определяется знаком разности удельных объемов твердых фаз II и I совершенно таким же образом, как наклон линии плавления определяется знаком разности удельных объемов жидкой и твердой фаз. Линия AE изображает равновесие между обеими модификациями рассматриваемого вещества. Это равновесие моновариантно, поэтому каждому значению давления будет отвечать вполне определенная температура. Если атмосферное давление изобразится на нашей диаграмме отрезком $0p_0$, то, проводя через точку p_0 горизонтальную прямую до пересечения ее с кривой AE в точке J и опустив из точки J перпендикуляр на ось температур, определим температуру t_0, при которой модификации I и II находятся в равно-

весии под атмосферным давлением. Эта температура называется точкой перехода, или превращения, при атмосферном давлении. Ниже приведены примеры веществ, которые имеют полиморфные разновидности (или полиморфные разности) и соответствующие точки перехода:

Вещество	Полиморфные разновидности	Точка перехода, °С
Нитрат калия	Ромбическая ⇄ ромбоэдрическая	128
Нитрат серебра	То же	159,6
Сера	Ромбическая ⇄ моноклинная	95,5
Олово	Белое (β) ⇄ серое (α)	13,2±0,1

Линия моновариантных равновесий AE на рис. III.6, изображающая зависимость точки превращения от давления, называется кривой превращения. Как уже было показано выше, о ней можно повторить многое из уже сказанного о линии плавления, что вполне понятно, так как оба эти моновариантных равновесия имеют много общего; аналитически они могут быть выражены уравнением Клаузиуса—Клапейрона. Но между этими двумя равновесиями есть и существенное различие: обе полиморфные модификации можно получить в метастабильном состоянии, т. е. перегреть форму, устойчивую ниже точки превращения, и переохладить форму, устойчивую выше этой точки, в то время как твердое тело невозможно перегреть выше точки плавления. Это становится понятным, если вспомнить различие структур твердого тела и жидкости.

На рис. III.7 представлена диаграмма состояния серы. Границы стабильных областей показаны сплошными линиями, а метастабильных — пунктирными. Как известно, сера имеет в твердом состоянии две наиболее изученные энантиотропные модификации: ромбическую и моноклинную с точкой перехода при 95,5° С. Ниже этой температуры под давлением своего пара более устойчивая ромбическая сера, а выше — моноклинная. На диаграмме в устойчивой области имеются следующие линии моновариантных превращений: BA — кривая давления пара ромбической серы, AC — такая же кривая для моноклинной серы, CD — такая же кривая для жидкой серы, AF — линия превращений ромбической и моноклинной модификаций серы, CF — кривая плавления моноклинной серы, FH — кривая плавления ромбической серы. Эти линии разграничивают следующие поля: ниже $BACD$ — поле пара, левее $BAFH$ — поле ромбической серы, AFC — поле моноклинной серы, выше CD и правее CF и FH — поле жидкой серы.

Однако жидкую серу можно переохладить ниже точки плавления, а твердую ромбическую серу перегреть выше точки превращения. Поэтому линии BA, CD и FH на диаграмме могут быть продолжены внутри области AFC. Эти продолжения таковы: AG — кривая давления пара перегретой ромбической серы, GC — кривая давления пара переохлажденной жидкой серы, GF — кривая плавления перегретой ромбической серы. Замкнутая область ACF, как уже было сказано, является областью устойчивости моноклинной серы, и, кроме того, она распадается на три области метастабильных состояний: AGF — область твердой ромбической серы, ACF — пара; GCF — жидкой серы.

Моноклинная сера легко может быть охлаждена до комнатной температуры. На рис. III.7 пунктирная кривая AK представляет собой продолжение кривой давления пара моноклинной серы в область неустойчивых состояний, т. е. для переохлажденной моноклинной серы. На этой же диаграмме изображены тройные точки, отвечающие нонвариантным равновесиям следующих фаз: A — ромбическая сера—моноклинная сера—пар, C — моноклинная сера—жидкая сера—пар, F — ромбическая сера—моноклинная сера—жидкость и, кроме того, лежащая в метастабильной области точка G — ромбическая сера—жидкость—пар.

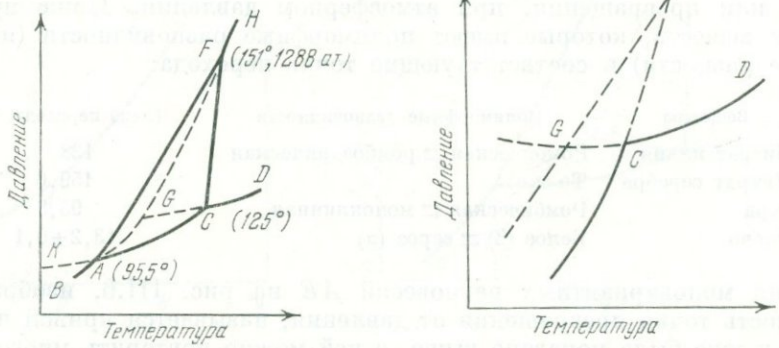


Рис. III.7. Диаграмма состояния серы

Рис. III.8. Диаграмма состояния вещества, имеющего две полиморфные модификации с моновариантным превращением

До сих пор мы рассматривали так называемую энантиотропию, при которой тройная точка превращения лежит ниже кривой плавления (см. рис. III.6). В этом случае каждая модификация имеет свою область устойчивости (например, для вещества, диаграмма состояния которого дана на рис. III.6, до температуры t_1 устойчива одна модификация, а выше t_1 — другая, если рассматриваемое вещество находится под давлением собственного пара).

Однако может быть другой случай — так называемая монотропия (рис. III.8). Здесь тройная точка превращения A лежит выше точки плавления первой и второй модификаций G и C; эта точка недостижима, так как твердое вещество нельзя нагреть выше температуры плавления. Как видно из рисунка, первая модификация имеет при всех температурах большее давление пара и, следовательно, метастабильна. Она не может быть получена из твердой стабильной фазы, так как переход первой фазы во вторую необратим. Однако иногда ее можно получить, например, быстрым охлаждением пара.

Монотропные превращения имеются, например, у бензофенона, у ментола. Диаграмма состояния бензофенона аналогична приведенной на рис. III.8. Ментол же имеет четыре модификации, из которых лишь первая модификация наиболее высокоплавкая, стабильна до точки плавления (42,5°). Три же остальные — с т. пл. 31,5, 33,5 и 35,5° С метастабильны во всем интервале своего существования.

III.9. Стабильное и метастабильное состояния

Часто превращение одной фазы в другую не наступает, хотя по условиям это превращение должно произойти. Такое явление носит название задержки превращения. Примером могут служить перегрев и переохлаждение воды. Хорошо известно также, что более устойчивая при комнатной температуре ромбическая сера может быть доведена при достаточно быстром нагревании до своей точки плавления (113° С) и даже расплавлена, хотя при 95,5° С должен совершиться переход ее в моноклинную модификацию. С другой стороны, несмотря на то, что это превращение обратимо (при 95,5° С), полученная при затвердевании расплавленной серы моноклинная модификация может быть охлаждена до комнатной температуры, при которой лишь весьма медленно переходит в более устойчивую ромбическую форму. Известно также, что при переохлаждении воды ниже некоторого предела наступает само-

произвольная ее кристаллизация. Однако даже если этот предел не достигнут, кристаллизацию переохлажденной воды можно вызвать внесением в нее небольшого кристаллика льда.

Таким образом, существуют области, в которых определенная фаза обладает разной степенью устойчивости. Эти области определяются температурой и давлением. Та область, в которой данная фаза обладает наибольшей устойчивостью и не претерпевает превращения даже в присутствии других фаз того же вещества, носит название области стабильности, или устойчивости. Сама фаза в этой области и ее состояние называются устойчивыми, или стабильными. Если та же фаза в некоторой другой области сама по себе устойчива, но становится неустойчивой в присутствии другой фазы того же вещества (так, например, переохлажденная вода неустойчива в присутствии кристаллика льда), то первая фаза называется метастабильной, а область эта — областью метастабильности. Наконец, если фаза совсем неустойчива, даже в отсутствие других фаз, то она носит название неустойчивой, или лабильной, фазы.

Фаза, которая, будучи внесена в систему, находящуюся в метастабильном состоянии, вызывает превращение, называется затравкой. Обычно затравкой может служить самое незначительное количество соответствующей фазы. Если происходит превращение в кристаллическую фазу, то роль затравки обычно может выполнять не только кристаллик той фазы, которая должна при данных условиях образоваться, но и кристаллик изоморфной с ней фазы.

Способность многих веществ находиться в метастабильном состоянии имеет большое практическое значение. Так, некоторые металлы находятся при обычной температуре в метастабильном состоянии. Особенно замечательно в этом отношении олово, у которого хорошо изучены две полиморфные модификации: обычное белое олово β и серое олово α. Точка превращения находится при 13,2°; выше этой температуры устойчиво белое олово, а ниже — серое. Таким образом, известное всем белое олово находится при температуре ниже комнатной в метастабильном состоянии и сохраняется в этом состоянии чрезвычайно долго. Однако достаточно того, чтобы на оловянный предмет попала небольшая пылинка серой модификации, чтобы начался процесс превращения, который происходит с увеличением объема и ведет к разрушению предмета. Иногда такой переход начинается самопроизвольно, если оловянный предмет находится при очень низкой температуре, например в неотапливаемом помещении во время суровой зимы.

При действии внешних сил, превосходящих предел упругости, например при холодной обработке давлением (ковке, прокатке, волочении), металлы подвергаются пластической деформации и приобретают так называемый наклеп. При этом происходит измельчение кристаллической структуры металла и изменение его механических свойств: твердость и прочность повышаются, а пластичность и вязкость понижаются. Наклепанные металлы находятся в метастабильном состоянии, которое сохраняется при температурах, близких к комнатной. При нагревании наклепанного металла происходит «возврат» его механических свойств, связанный с переходом металла в более устойчивое состояние и выражающийся в уменьшении твердости и прочности и повышении пластичности и вязкости.

Устойчивой формой карбоната кальция при обыкновенных условиях является кальцит, однако и метастабильная форма его (арагонит) при тех же условиях достаточно устойчива.

Часто при охлаждении паров какого-либо вещества вначале образуется менее устойчивая модификация, которая затем переходит в более устойчивую. Так, например, если быстро охладить пары серы до комнатной температуры, то они сначала сгущаются в жидкость, которая затем кристаллизуется. Равным образом сера может при обычной температуре кристаллизоваться

из некоторых растворов в моноклинной модификации, которая потом переходит в более устойчивую — ромбическую. Часто при быстром осаждении труднорастворимого вещества из концентрированных растворов оно выделяется в виде менее устойчивой формы, которая затем постепенно переходит в более устойчивую.

Все эти явления подчиняются закону последовательных реакций Оствальда, называемому еще законом последовательных ступеней. Этот закон утверждает, что если при каком-либо процессе вещество может образоваться в разных формах, то сначала образуется наименее устойчивая форма, которая затем может превратиться в самую устойчивую, проходя через формы промежуточной устойчивости, если таковые существуют. Эта закономерность, которая не является законом в строгом смысле этого слова, объясняет все указанные выше явления. Она же объясняет, почему могут образоваться метастабильные монотропные модификации, например, при охлаждении паров. Монотропная модификация в отсутствие более устойчивой может иногда существовать неопределенно долго.

Менее устойчивая форма обладает не только бóльшим давлением паров, но и бóльшей растворимостью, чем более устойчивая. Доказать последнее положение можно так же, как было доказано первое (см. раздел III.4), но в ходе вывода пространство, в котором помещены обе эти формы, следует считать заполненным раствором вещества, о модификациях которого идет речь. Такой раствор, пересыщенный в отношении стабильной фазы, может выделять метастабильную, что используется для получения последней.

III

Глава IV

ДВУХКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ. ОБЩИЕ СВОЙСТВА ДИАГРАММ

IV.1. Способы выражения концентрации

Приступая к изучению двухкомпонентных систем, называемых также двойными или бинарными, следует прежде всего остановиться на способах выражения состава системы в целом и ее отдельных фаз. В отличие от однокомпонентных систем мы встречаемся в двухкомпонентных системах с фазами переменного состава. Например, в системе, компонентами которой являются вода и соль, такой фазой будет раствор, который может иметь переменную концентрацию. У смеси летучих жидкостей фазой переменного состава, кроме жидкой фазы, являющейся раствором одной из указанных жидкостей в другой, будет и газообразная фаза, так как она в этом случае представляет собой смесь паров двух жидкостей. Наконец, и твердая фаза может быть фазой переменного состава, если она представляет собой твердый раствор (см. главу IX). Способы выражения состава довольно разнообразны. Остановимся лишь на важнейших из них.

Отношение веса какого-либо вещества к весу всей смеси называется весовой долей (весовой дробью, или весовой частью) данного вещества в смеси. Весовые доли, умноженные на 100, дают весовые проценты. Сумма весовых долей равна единице, а сумма весовых процентов равна ста.

Мольной долей (молекулярной долей, молекулярной дробью) называется отношение числа молей данного вещества к общему числу молей всех веществ в смеси. Умножая мольные доли на 100, получаем мольные (молекулярные или молярные) проценты. Мольная доля указывает, какая часть от одного моля смеси приходится на данное вещество, мольные проценты указывают на аналогичную часть от 100 молей смеси. Сумма мольных долей равна единице, а сумма мольных процентов — ста. Молярная, или объемно-молекулярная, концентрация указывает, сколько молей данного вещества находится в единице объема смеси. Эта величина равна, следовательно, отношению числа молей данного вещества к объему смеси, причем чаще всего за единицу объема принимают 1 *л*. Такой способ выражения концентрации обычно применяют для газовых смесей.

Кроме указанных способов выражения концентрации, в некоторых специальных случаях употребляются и другие. Например, растворимость какого-либо вещества часто выражают количеством этого вещества, приходящимся на определенное количество растворителя, причем количества растворенного вещества и растворителя измеряют в весовых и объемных единицах, в молях и т. д. Нередко количество растворенного вещества выражают в других единицах, чем количество растворителя: так, например, концентрация может быть выражена числом молей вещества, растворенных в 1000 *г*, или в 1 *л* растворителя. Иногда указывают состав в объемных долях (соответственно объемных процентах). Для смеси газов объемная доля — это отношение парциального объема данного газа к общему объему смеси. (Под парциальным объемом понимается объем какого-либо одного газа, входящего в состав газовой смеси, причем этот объем рассматривается при давлении и температуре смеси.) Для смеси идеальных газов объемные доли совпадают с мольными. Вместо молей иногда в качестве единицы количества вещества используют грамм-эквиваленты.

Для смеси простых (в химическом смысле) веществ, например металлов, вместо мольных долей или процентов употребляют аналогичные им атомные доли и проценты. Атомной долей данного вещества называется отношение числа грамм-атомов данного вещества к общему числу грамм-атомов всех веществ в данной смеси. Умножая же атомную долю на сто, получают атомные проценты. Сумма атомных долей равна единице, а сумма атомных процентов — ста.

В нашей книге концентрация чаще всего будет выражаться весовыми, атомными и мольными долями или соответствующими процентами. Поэтому выведем формулы для перехода от весовых долей к мольным (атомным) и обратно.

Рассмотрим смесь компонентов A и B.

Пусть x_A и x_B — их весовые доли, а X_A и X_B — их мольные доли в этой смеси; M_A и M_B — молекулярные веса веществ A и B. Тогда в одной весовой единице смеси будет x_A весовых единиц A и x_B весовых единиц B. Разделив эти величины на соответствующие молекулярные веса, получим число молей x_A/M_A вещества A и x_B/M_B вещества B в одной весовой части смеси. Общее число молей будет $(x_A/M_A + x_B/M_B)$. Отсюда мольные доли A и B выразятся формулами

$$X_A = \frac{x_A/M_A}{x_A/M_A + x_B/M_B} \quad \text{и} \quad X_B = \frac{x_B/M_B}{x_A/M_A + x_B/M_B},$$

что после соответствующих преобразований дает

$$X_A = \frac{M_B x_A}{M_B x_A + M_A x_B} = \frac{M_B x_A}{M_B x_A + M_A (1 - x_A)} = \frac{M_B x_A}{M_A + (M_B - M_A) x_A}; \quad \text{(IV.1)}$$

$$X_B = \frac{M_A x_B}{M_B x_A + M_A x_B} = \frac{M_A x_B}{M_B (1 - x_B) + M_A x_B} = \frac{M_A x_B}{M_B + (M_A - M_B) x_B}.$$

Из формул (IV.1) можно определить x_A и x_B:

$$x_A = \frac{M_A X_A}{M_B + (M_A - M_B) X_A}; \quad x_B = \frac{M_B X_B}{M_A + (M_B - M_A) X_B}. \quad \text{(IV.2)}$$

В выражении для x_B знаменатель равен выражению для x_A. Если вещества A и B простые, то в формулах (IV.1) и (IV.2) X_A и X_B — атомные доли, а M_A и M_B — атомные веса. Беря производную

$$\frac{dX_A}{dx_A} = \frac{M_A M_B}{[M_A + (M_B - M_A) X]^2},$$

видим, что она всегда положительна, а это значит, что мольная доля всегда возрастает при возрастании весовой; обратное положение также имеет место.

Коржинский [1] заметил, что переход от весовых долей к мольным (и обратно) представляет собой перспективное преобразование и разработал на этой основе метод перехода. При перспективном преобразовании ряда точек (рис. IV.1) прямой a в ряд точек другой прямой a' проектируют первый ряд точек $BDCA$ из точки S (центр проекции) на прямую a', причем получается ряд точек $B'D'C'A'$. Говорят, что ряд точек $ACBD$ первой прямой перспективен соответствующему ряду точек $A'C'B'D'$ второй прямой, например точка A — точке A'.

Переход от весовых долей к мольным и обратно является перспективным преобразованием, так как, во-первых, в формулах (IV.1) и (IV.2) в правых частях их стоят дробно-линейные выражения [1] с одинаковым знаменателем,

[1] Дробно-линейной функцией называется алгебраическая дробь, числитель и знаменатель которой являются линейными функциями.

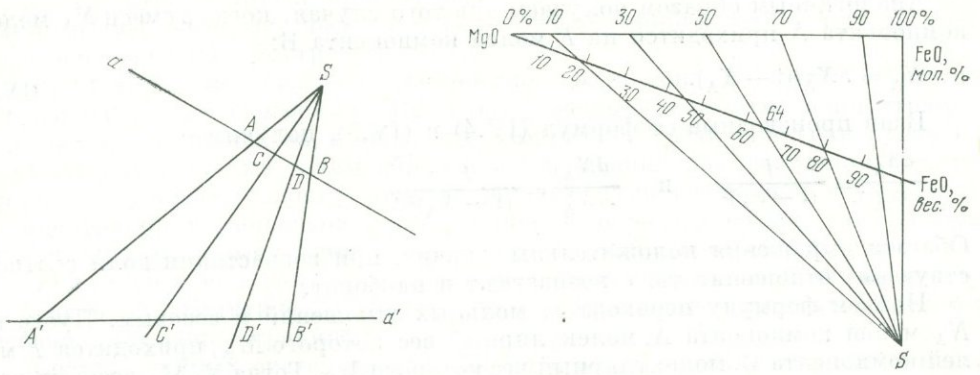


Рис. IV.1. Перспективное преобразование ряда точек $BDCA$ в ряд $B'D'C'A'$

Рис. IV.2. Переход от мольных процентов к весовым перспективным преобразованием для системы MgO—FeO

а во-вторых, представив эти формулы в виде

$$X_A = \frac{a + bx_A}{c + dx_A} \quad \text{и} \quad X_B = \frac{a_1 + b_1 x_B}{c + dx_A},$$

где a и a_1 равны нулю, получаем

$$ad - cb = -M_B \cdot M_A \neq 0, \qquad a_1 d - cb_1 = -M_B \cdot M_A \neq 0 \tag{IV.3}$$

в соответствии с условием перспективного преобразования или более общего проективного преобразования [2, стр. 143].

В качестве примера рассмотрим переход от мольных процентов к весовым для системы MgO—FeO. На горизонтальной линии рис. IV.2 изобразим состав системы в мольных процентах. На наклонной оси тогда получится состав, выраженный в весовых процентах. Чтобы найти центр проекции S для этой системы, надо знать мольный и весовой процент по крайней мере для двух смесей или для одной смеси и одного чистого компонента. Восставим перпендикуляр к прямой, изображающей состав в мольных процентах, в точке, отвечающей чистому FeO. Пусть известно, что 50 мол. % FeO отвечает 64 вес. % FeO. Принимаем пересечение нашего перпендикуляра с линией, изображающей состав системы, за 100 вес. % FeO; отложим на этой линии точку, отвечающую 64 вес.% FeO. Соединим полученную точку с точкой, отвечающей 50 мол. % и продолжим эту прямую до пересечения с указанным выше перпендикуляром. Полученная точка S и будет центром проекции. Соединяя точки, отвечающие мол. % FeO, с точкой S, получим на пересечении этих прямых с осью вес. % FeO точки, отвечающие вес. % FeO.

Обращаем внимание читателей, что масштабы, изображающие мольные и весовые проценты, разные.

Аналогичным образом можно совершить обратный переход от весовых процентов к мольным.

Связь между весовыми долями и весовыми отношениями можно найти следующим образом. Пусть x_A — весовая доля компонента A (его молекулярный вес M_A), пусть на постоянное количество f компонента B приходится n_A весового количества компонента A. С другой стороны, в одной весовой единице смеси находится x_A весового количества компонента A, а в $n_A + f$ весового количества смеси n_A количество компонента A равно n_A. Отсюда

$$n_A = fx_A/(1 - x_A). \tag{IV.4}$$

Аналогичным образом получаем для того случая, когда в смеси N_A молей компонента А приходится на F молей компонента В:

$$N_A = FX_A/(1 - X_A). \tag{IV.5}$$

Взяв производные от формул (IV.4) и (IV.5), получим

$$\frac{dn_A}{dx_A} = \frac{f}{(1 - x_A)^2} \quad \text{и} \quad \frac{dN_A}{dX_A} = \frac{F}{(1 - X_A)^2}.$$

Оба эти выражения положительны, значит, при возрастании доли соответствующие отношения тоже возрастают и наоборот.

Найдем формулу перехода от мольных отношений к весовым. Пусть на N_A молей компонента А, молекулярный вес которого M_A, приходится F молей компонента В, молекулярный вес которого M_B. Тогда $N_A M_A$ весовых частей компонента А приходится на FM_B весовых частей компонента В, т. е. на одну весовую часть компонента В приходится $M_A N_A / M_B F$ весовых частей компонента В, а на f весовых частей В будет приходиться

$$n_A = \frac{M_A}{M_B} \frac{f}{F} N_A. \tag{IV.6}$$

Приведем еще формулы для перехода от весовых долей к объемным и обратно [3—5]. Пусть v_A, v_B — удельные объемы компонентов А и В, d_A, d_B — соответственно их плотности, а x_A и x_B — их весовые доли в смеси. Тогда взятое количество А займет объем $v_A x_A$, а взятое количество В — объем $v_B x_B$. Общий объем взятых компонентов смеси будет $v_A x_A + v_B x_B$, причем имеется в виду объем взятого количества компонентов еще до смешения. Тогда объемные доли W_A и W_B определяются по формулам

$$W_A = \frac{v_A x_A}{v_A x_A + v_B x_B}, \tag{IV.7а}$$

$$W_B = \frac{v_B x_B}{v_A x_A + v_B x_B}. \tag{IV.7б}$$

Если выразить объемы компонентов с помощью их удельных весов, то вместо $W_A x_A$ и $W_B x_B$ следует подставить x_A/d_A и x_B/d_B. Тогда формулы (IV.7а и 7б) примут вид

$$W_A = \frac{d_B x_A}{d_B x_A + d_A x_B}, \tag{IV.8а}$$

$$W_B = \frac{d_A x_B}{d_B d_A + d_A x_B}. \tag{IV.8б}$$

Из этих формул получим для обратных переходов

$$x_A = \frac{W_A d_A}{W_A d_A + W_B d_B}, \tag{IV.9а}$$

$$x_B = \frac{W_B d_B}{W_A d_A + W_B d_B}. \tag{IV.9б}$$

Соответствующие проценты получаются, как обычно, умножением доли на 100.

При применении выведенных здесь формул следует помнить, что объемная доля (процент) вычисляется из объема не полученной смеси, а из объема компонента, взятого для составления смеси, и суммы объемов всех компонентов до смешения.

Существуют и другие приемы пересчета концентраций [6]. Разработаны номограммы, которые позволяют с известным приближением производить этот переход более быстро [7].

Если в системе образуется химическое соединение, то состав ее можно выражать двумя способами. Во-первых, можно указывать концентрации смешанных компонентов, считая, что химическое соединение как будто не образуется; заданные таким образом концентрации называются аналитическими. Во-вторых, можно учитывать образующееся соединение и указывать концентрации компонентов и соединения в образовавшейся равновесной смеси. Определенные таким образом концентрации называются истинными.

Если в системе имеет место ассоциированный компонент, то также можно говорить об аналитических (без учета ассоциации) и истинных (с учетом ассоциации) концентрациях.

Состав двойных систем дается обычно в аналитических концентрациях. Истинные же концентрации служат для некоторых специальных расчетов.

IV.2. Методы изображения состава. Правило рычага

Состав двойной системы очень просто изобразить графически. Пусть этот состав выражен в долях (весовых, мольных и т. д.); берем отрезок, называемый осью состава (рис. IV.3), длиной BA, равной единице. Откладываем от левого конца его долю компонента А и получаем точку Q, изображающую данный состав. Длина отрезка BQ численно равна доле А, а отрезка QA — доле В. Если состав дан не в долях, а в процентах, то длина отрезка должна быть равной ста единицам. Если смесь содержит a частей А и b частей В, то $x_A = a/(a + b)$ и $x_B = b/(a + b)$.

Таким образом, координаты точки Q находят, как координаты центра тяжести двух масс: a, помещенной в точке A, и b, помещенной в точке B. Поэтому координаты x_A и x_B называются барицентрическими. То же самое относится и к мольным долям X_A и X_B.

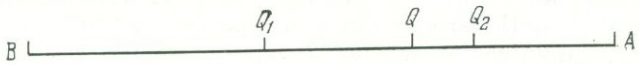


Рис. IV.3. Ось состава двойной системы

Рассмотрим две смеси — Q_1 с составом x'_A весовых долей А и Q_2 с составом x''_A весовых долей А (рис. IV.3), из которых следует приготовить смесь, содержащую q_1 весовые единицы смеси Q_1 и q_2 весовые единицы смеси Q_2. Пусть при этом получится q весовых единиц смеси Q, в составе которой имеется x_A весовых долей А и x_B весовых долей В. Тогда будем иметь

$$q = q_1 + q_2. \qquad \text{(IV.10)}$$

В q_1 весовых единицах смеси Q_1 будет $q_1x'_A$ весовых единиц А, а в q_2 весовых единицах смеси Q_2 будет $q_2x''_A$ весовых единиц А. Таким образом, в q весовых единицах смеси Q будет $q_1x'_A + q_2x''_A$ весовых единиц А; с другой стороны, это количество должно быть равно qx_A.

Приравнивая, получаем

$$q_1x'_A + q_2x''_A = qx_A. \qquad \text{(IV.11)}$$

Подставляем значение q из (IV.10) в (IV.11):

$$q_1x'_A + q_2x''_A = (q_1 + q_2)\,x_A = q_1x_A + q_2x_A,$$

собираем члены с q_1 в правой части, а с q_2 — в левой и выносим q_1 и q_2 за

скобки; получаем

$$\frac{q_1}{q_2} = \frac{(x''_A - x_A)}{(x_A - x'_A)}. \qquad (IV.12)$$

Но из рассмотрения рис. IV.3 очевидно, что

$$x'_A = BQ_1; \quad x''_A = BQ_2; \quad x_A = BQ.$$

Тогда

$$x_A - x'_A = BQ - BQ_1 = Q_1Q; \quad x''_A - x_A = BQ_2 - BQ = QQ_2.$$

Подставляя эти значения в (IV.12), получаем

$$\frac{q_1}{q_2} = \frac{QQ_2}{Q_1Q}. \qquad (IV.13)$$

Таким образом, если смешать q_1 весовых единиц смеси Q_1 и q_2 весовых единиц смеси Q_2, то точку, изображающую состав полученной смеси Q, можно найти, разделив отрезок Q_1Q_2 на части QQ_2 и Q_1Q, обратно пропорциональные количествам взятых смесей. Это так называемое правило отрезков, называемое чаще правилом рычага, или правилом центра тяжести, так как если мы вообразим, что отрезок Q_1Q_2 представляет собой рычаг, к концам которого приложены силы q_1 и q_2, то необходимым и достаточным условием равновесия этого рычага является соблюдение выражения (IV.13) (если считать Q точкой опоры рычага).

Вообразим теперь, что Q_1 и Q_2 — точки с массами q_1 и q_2; тогда точка Q, положение которой определяется формулой (IV.13), будет центром тяжести этих массивных точек.

Из формулы (IV.13) получаем

$$\frac{q_1}{q_1 + q_2} = \frac{QQ_2}{Q_1Q + QQ_2} = \frac{QQ_2}{Q_1Q_2}$$

или, приняв во внимание (IV.10),

$$\frac{q_1}{q} = \frac{QQ_2}{Q_1Q_2}. \qquad (IV.14а)$$

Аналогичным образом получим

$$\frac{q_2}{q} = \frac{Q_1Q}{Q_1Q_2}. \qquad (IV.14б)$$

Формулы (IV.14а) и (IV.14б) определяют количество взятых смесей как частей общей смеси.

Само собой разумеется, что формулы (IV.13), (IV.14а) и (IV.14б) имеют силу и в том случае, когда диаграмма состава дана не в весовых долях, а в весовых процентах. Равным образом, эти формулы можно применить и тогда, когда диаграмма состава дана в мольных долях или процентах, но тогда q_1, q_2 и q будут не весовыми количествами, а молями взятых смесей.

Состав системы, выраженный не в долях или процентах, а каким-либо иным способом, также можно изобразить на прямой линии. Так, например, если растворимость выражается количеством вещества, растворенного в определенном количестве растворителя, то для построения диаграммы состава поступаем следующим образом. Берем на прямой линии (оси состава) произвольную точку за начало координат и считаем, что она отвечает чистому растворителю. Количества же растворенного вещества откладываем на данной прямой от этой точки, конечно, для всех растворов в одну и ту же сторону. Полученные таким образом точки будут изображать составы данных растворов.

Если растворимость вещества ограниченна, то все точки прямой, лежащей за точкой, изображающей насыщенный раствор, отвечают либо смесям последнего с избытком растворенного вещества, либо пересыщенным растворам. При этом чистое растворяемое вещество изображается точкой, лежащей в бесконечности, так как состав такого вещества всегда можно выразить следующим образом: определенное, берущееся для выражения концентрации растворов количество растворителя плюс бесконечное количество растворенного вещества.

Обращаем внимание читателя, что правило рычага применимо при построении диаграмм только при таком выражении концентрации, когда сумма этих концентраций равна постоянной величине. Поэтому при выражении концентрации отношением это правило не применимо.

IV.3. Диаграммы состав—свойство и их геометрическая характеристика

Чтобы построить диаграммы состав—свойство, иначе кривую состав—свойство или просто кривую свойства, изображают состав, как было указано в IV.2, и откладывают значения данного свойства в направлении, перпендикулярном к оси состава. Таким образом, для изображения зависимости состав—свойство необходимы двумерные плоские диаграммы.

Диаграмма, связывающая температуру, давление и состав, называется диаграммой состояния. Точка, изображающая на ней состояние системы, т. е. ее состав, температуру и давление, называется фигуративной точкой этой системы. Точка, изображающая только состав, называется фигуративной точкой состава.

Если на диаграмме состояния изображено состояние различных фаз системы, то диаграмма называется фазовой. В общем случае диаграмма состояния будет трехмерной, так как для изображения состава, давления и температуры надо иметь три оси, которые обычно берут перпендикулярными друг другу. Однако часто ограничиваются изображением состояния системы при постоянном давлении (так называемая изобарная диаграмма) или при постоянной температуре (изотермическая диаграмма). Изобарные и изотермические диаграммы состояния бинарных систем — двумерные, т. е. изображаются на плоскости.

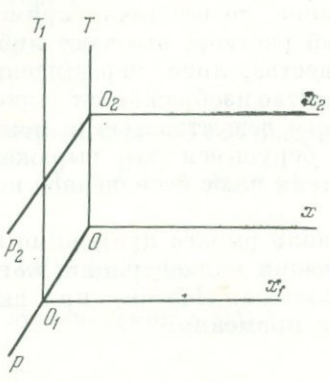
На рис. IV.4 изображена координатная система $0xpT$ диаграммы состояния двойной системы.

Диаграммы, изображающие зависимость свойства или свойств от состава и температуры, называются политермами. Обычно их относят к постоянному давлению, чаще всего к 1 *атм*. Диаграммы, которые относятся к постоянной температуре, называются изотермами. Диаграммы, изображающие для определенного состава зависимость свойства от температуры и давления (причем один из двух последних параметров может иметь постоянную величину), называются изоконцентратами.

Диаграммы, изображающие другие свойства, например вязкость или электропроводность, не являются диаграммами состояния.

Если на диаграмме имеются две точки, изображающие фазы, находящиеся в равновесии, то, соединив эти точки прямой, получают отрезок, называемый коннодой, или нодой. Фазы же, находящиеся в равновесии, часто называют сопряженными фазами, а отвечающие им на диаграмме точки — сопряженными точками. При изображении диаграммы состав—свойство двойной системы получаем кривую, представляющую данное свойство как функцию только концентрации и называемую кривой свойства.

Перейдем теперь к изучению геометрических свойств этой кривой. Если кривая свойства—прямая линия, т. е. если данное свойство является ли-



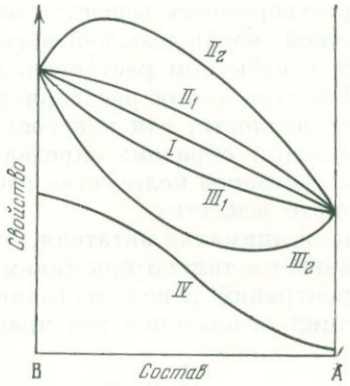


Рис. IV.4. Координатная диаграмма состояния двойной системы $0xpT$

Рис. IV.5. Типы кривых свойства двойных систем

нейной функцией концентрации, то говорят, что это свойство при данном способе выражения концентрации аддитивно (тип. I, рис. IV.5). Ниже мы увидим, что вообще свойство, аддитивное при одном способе концентрации, не аддитивно при другом.

Аддитивные свойства могут быть вычислены по правилу смешения, т. е. по формулам

$$y = y_A x + y_B (1 - x), \tag{IV.15а}$$

где x — весовые доли компонента A,

и $$y = y_A X + y_B (1 - X), \tag{IV.15б}$$

где X — мольные доли компонента A.

Формула (IV.15а) характеризует значение свойства, если оно аддитивно, в весовых долях, а формула (IV.15б) — если свойство аддитивно, в мольных долях; y_A и y_B — значения данного свойства для чистых компонентов.

Вообще аддитивной называется такая величина, которая может быть вычислена как сумма свойств отдельных частей системы. Примером такого свойства может служить объем. В самом деле, если мы имеем систему, образованную невзаимодействующими частями A, B, C, объемы которых соответствуют v_A, v_B, v_C, то объем системы v может быть вычислен по формуле

$$v = v_A + v_B + v_C. \tag{IV.16}$$

Как видно, приведенное выше определение аддитивного свойства, связанное с применимостью к нему формул (IV.15а) и (IV.15б) (принятое в физико-химическом анализе), несколько отличается от определения аддитивных величин. Если компоненты A и B дают химическое соединение S, то можно говорить об аддитивности свойства в отношении компонентов A и B или в отношении компонентов A и B и соединения S. В первом случае величина данного свойства вычисляется по правилу смешения исходя из величины свойства компонентов по формуле (IV.15а) или (IV.15б). x и X означают доли компонента A в исходной смеси, т. е. смеси, рассматриваемой до образования химического соединения S; другими словами, в этом случае x или X — аналитические доли компонента A. Во втором случае надо принять во внимание также величину свойства и концентрацию соединения S и вычислить величину свойства по формулам

$$y = y_A x_A + y_B x_B + y_S x_S \tag{IV.17а}$$

или

$$y = y_A X_A + y_B X_B + y_S X_S, \qquad \text{(IV.17б)}$$

где x или X с соответствующими индексами обозначают истинные доли компонентов и соединения, т. е. доли их не в исходной, а в равновесной смеси, в которой уже произошла реакция и образовалось соединение.

Если величина свойства больше вычисленной по правилу смешения, то оно выражается кривой, лежащей над аддитивной прямой, которая соединяет точки, изображающие значения свойств для компонентов. Такие кривые называются положительными кривыми. Они обращены выпуклостью вверх (тип II_1, рис. IV.5), и на них иногда может быть максимум (тип II_2). Если величина свойства меньше вычисленной по правилу смешения, то оно выражается кривой, лежащей под аддитивной прямой. Такие кривые называются отрицательными и обращены вогнутостью вверх (тип III_1); на них иногда может быть минимум (тип III_2).

Легко видеть, что экстремум (максимум или минимум) может появиться на положительных и отрицательных кривых в тех случаях, когда значения свойств чистых компонентов более или менее близки друг к другу или если имеется значительное отклонение от аддитивности. Под последним подразумевается разность между действительной величиной данного свойства и его значением, вычисленным по правилу смешения.

Могут быть еще кривые с точками перегиба. В этом случае говорят о положительно-отрицательных (или S-образных) кривых (тип IV).

Экстремумы и точки перегиба относятся к числу так называемых замечательных точек, т. е. точек, обладающих какой-либо особенностью по сравнению с соседними. Замечательные точки, встречаемые на кривых свойства, не исчерпываются перечисленными типами. Особенно важное значение, как мы увидим в дальнейшем, имеют так называемые сингулярные, или дальтоновские, точки, т. е. точки, особенные в том смысле, как это понимается в дифференциальной геометрии. Сингулярные точки, кроме того, обладают тем свойством, что при изменении условий равновесия (в частности, давления или температуры) отвечающий им состав не изменяется. Такие сингулярные

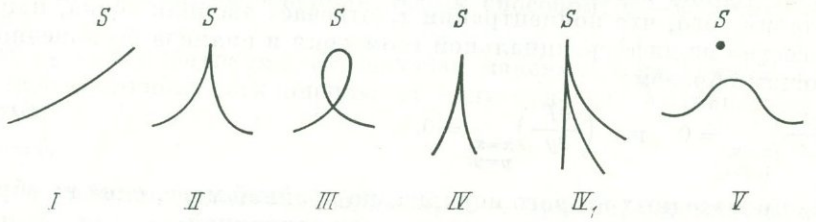


Рис. IV.6. Виды особых точек

точки, как мы увидим ниже, отвечают недиссоциированным химическим соединениям, образующимся в данной системе. Такая система называется рациональной, или сингулярной, в отличие от так называемых иррациональных систем, в которых образуются более или менее диссоциированные соединения.

Ввиду важности сингулярных точек остановимся на них несколько подробнее, но предварительно повторим основные положения дифференциальной геометрии, касающиеся особых точек.

Особыми, или особенными, точками называются те точки кривой, в которых угловой коэффициент касательной становится неопределенным. На кривых состав—свойство (химических диаграммах) могут встретиться следующие типы этих точек (рис. IV.6).

а) Точки прекращения, за которые кривая не может быть продолжена (тип I). Такой точкой может быть критическая точка на кривой давления пара жидкости, дальше которой, как известно, эта кривая не продолжается.

б) Угловые точки, в которых пересекаются две ветви кривой, причем эти ветви прекращаются в этой точке и не могут быть продолжены за нее (тип II).

в) Кратные точки, в которых пересекается соответствующее число (кратность точки) ветвей данной кривой, причем ветви могут быть продолжены за эти точки. Может показаться, что на химических диаграммах могут быть только угловые, а не кратные точки, но ниже будет показано, что в действительности сингулярные точки химических диаграмм скорее являются кратными точками.

На кривых свойства двойных систем в сингулярной точке сходятся, как мы увидим ниже, вообще говоря, две ветви кривой; поэтому нас в дальнейшем из всех кратных точек будут интересовать только двойные точки. Последние могут быть следующих типов: узловые (тип III), возврата первого (тип IV) и второго рода (тип IV_1) и изолированные, или уединенные, точки (тип V).

В двойной узловой точке пересекаются две действительные ветви кривой, в каждой из которых можно в этой точке провести действительную касательную. Если эти две касательные совпадают, то мы будем иметь точку возврата. Наконец, если в двойной точке пересекаются две мнимые ветви кривой, то мы имеем изолированную, или уединенную, точку. В этой точке к кривой могут быть проведены лишь мнимые касательные, и она стоит отдельно от остальной кривой, хотя ее координаты удовлетворяют уравнению последней.

Сингулярные точки химических диаграмм, как будет показано ниже, являются узловыми точками, или точками возврата.

Пусть кривая свойства выражается уравнением

$$F(x, y) = 0. \tag{IV.18}$$

В этом уравнении x обозначает концентрацию, выраженную любым способом, а не только весовыми долями; y — величина свойства.

Условия того, что концентрации x_0 отвечает двойная точка, напишутся, как известно из дифференциальной геометрии и анализа бесконечно малых, следующим образом:

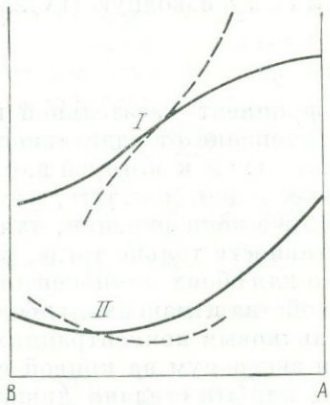
$$\left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_{\substack{x=x_0\\y=y_0}} = 0 \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_{\substack{x=x_0\\y=y_0}} = 0, \tag{IV.19}$$

если из производных второго порядка, по крайней мере, одна не обращается в нуль. Характер этой точки определится величиной

$$\Delta = \begin{vmatrix} \frac{\partial^2 F}{\partial x^2} & \frac{\partial^2 F}{\partial y^2} \\ \end{vmatrix} - \left(\frac{\partial^2 F}{\partial x \partial y}\right)^2. \tag{IV.20}$$

Если при $x = x_0$ и $y = y_0$ $\Delta < 0$, то исследуемая точка будет узловой; при $\Delta = 0$ она будет точкой возврата и при $\Delta > 0$ изолированной точкой.

Кроме того, на кривых свойства может быть еще так называемая точка самоприкосновения, в которой две ветви кривой касаются друг друга (типы I и II, рис. IV.7) и имеют, подобно точке возврата, сливающиеся касательные. Эта точка является как бы совокупностью двух точек возврата, соединенных друг с другом своими остриями. Условия для появления точки самоприкосновения те же, что и для точки возврата. В этом случае на диаграммах часть ветвей не осуществляется в действительности (пунктир на рис. IV.7). Поэтому точки самоприкосновения на химических диаграммах иногда имеют вид точки перегиба (сплошные линии на рис. IV.7). Ниже мы увидим, что точки, отвечающие недиссоциированному химическому соеди-



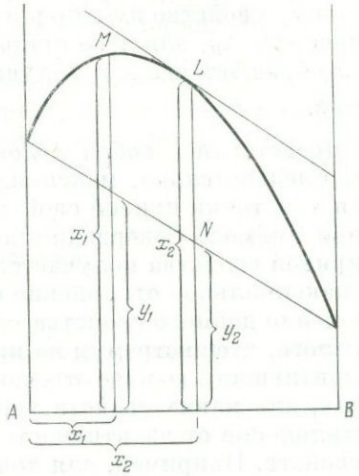


Рис. IV.7. Точки самоприкосновения

Рис. IV.8. Соотношение между максимумом M и максимальным отклонением от аддитивности NL на кривой свойства

нению и имеющие вид точки перегиба, являются в действительности скорее точками самоприкосновения.

При исследовании кривых состав—свойство важное значение имеет не только появление экстремумов и сингулярных точек на кривой, но и отклонение данного свойства от аддитивности. Покажем, что экстремум и максимальное отклонение от аддитивности вообще не отвечают одной и той же концентрации [8]. Пусть дана диаграмма какого-либо свойства двойной системы B—A (рис. IV.8) и пусть уравнение ее будет

$$y = f(x), \tag{IV.21}$$

где x — концентрация, выраженная любым способом; y —величина данного свойства.

Пусть x_1 — концентрация, отвечающая максимуму на кривой свойства, а x_2 — максимальному отклонению от аддитивности. Условие появления максимума:

$$f'(x_1) = 0. \tag{IV.22}$$

Напишем уравнение аддитивной прямой, т. е. прямой, соединяющей точки отвечающие свойствам чистых компонентов,

$$y_{\text{адд}} = kx + n.$$

Отклонение от аддитивности будет:

$$\Delta y = y - y_{\text{адд}} = f(x) - kx - n.$$

Ищем производную:

$$\frac{d\Delta y}{dx} = f'(x) - k; \tag{IV.23}$$

при $x = x_1$ получаем

$$\left(\frac{d\Delta y}{dx}\right)_{x=x_1} = -k. \tag{IV.24}$$

Итак, значение x_1 обращает Δy в максимум только тогда, когда $k = 0$, т. е. когда аддитивная прямая параллельна оси концентрации, и, следова-

тельно, данное свойство имеет одно и то же значение для обоих компонентов. Ищем максимум Δy, для чего приравниваем ее производную (IV.23) к нулю (причем x обращается в x_2); получаем

$$f'(x_2) = k. \tag{IV.25}$$

Но $f'(x)$ представляет собой угловой коэффициент касательной к кривой свойства. Следовательно, максимальное отклонение от аддитивности имеет место для той точки кривой свойства, касательная к которой параллельна аддитивной прямой. Совершенно аналогично можно доказать, что и минимум на кривой свойства получается при той же концентрации, для которой имеется максимальное отклонение от аддитивности только тогда, когда числовое значение данного свойства одинаково для обоих компонентов.

Ввиду того, что экстремум на кривой свойства и максимальное отклонение от аддитивности вообще отвечают неодинаковым концентрациям, важно установить, для каких свойств характерен экстремум на кривой и для каких — отклонение от аддитивности. До сих пор это сделано лишь для немногих свойств. Например, для точек плавления имеет значение появление максимума на их кривой, а для изотермических диаграмм, показателя преломления, вероятно,— отклонение от аддитивности. Появление экстремума на этих кривых указывает лишь на то, что отклонения от аддитивности достигли более или менее значительных размеров. Для изотермических кривых удельного веса и удельного объема тоже более характерны отклонения от аддитивности. Эти свойства имеют большое значение в физико-химическом анализе, так как для них может быть теоретически доказана аддитивность в идеальных системах [1] при соответствующих способах выражения концентрации [8].

В самом деле, пусть смешиваются a_1 весовых частей вещества A_1 с удельным объемом v_1, a_2 весовых частей вещества A_2 с удельным объемом v_2 и т. д. Тогда общий вес полученной системы будет

$$a_1 + a_2 + a_3 + \ldots = \sum a.$$

Объем, занимаемый взятым количеством вещества A_1, равен a_1v_1, а взятым количеством вещества A_2 — a_2v_2 и т. д. Идеальная система образуется без изменения объема, и общий ее объем равен

$$V = a_1v_1 + a_2v_2 + a_3v_3 + \ldots = \sum av.$$

Удельный объем системы получаем делением общего объема на общий вес:

$$v = \frac{V}{\sum a} = \frac{\sum av}{\sum a}, \tag{IV.26}$$

или в развернутом виде

$$v = \frac{a_1}{\sum a}v_1 + \frac{a_2}{\sum a}v_2 + \frac{a_3}{\sum a}v_3 + \ldots.$$

Величины $a_1/\Sigma a$, $a_2/\Sigma a$, $a_3/\Sigma a$, . . . представляют не что иное, как весовые доли соответствующих компонентов. Обозначим их через x с соответствующими индексами:

$$x_1 = a_1 \Big/ \sum a, \qquad x_2 = a_2 \Big/ \sum a, \qquad x_3 = a_3 \Big/ \sum a \ldots.$$

Тогда

$$v = x_1v_1 + x_2v_2 + x_3v_3 + \ldots. \tag{IV.26a}$$

[1] Об идеальных системах см. главу XXVI.

Формула (IV.26), как и (IV.26а), показывает, что удельный объем может быть вычислен по правилу смешения, т. е. что он аддитивен, если состав выражен в весовых долях.

Пусть теперь смешиваются b_1 объемов вещества A_1 с удельным весом d_1, b_2 объемов вещества A_2 с удельным весом d_2 и т. д. Так как система образуется без изменения объема, то общий объем ее будет

$$b_1 + b_2 + b_3 + \ldots = \sum b.$$

Вес взятого объема вещества A_1 равен b_1d_1, взятого объема вещества A_2 — b_2d_2 и т. д., а общий вес всей системы равен

$$D = b_1d_1 + b_2d_2 + b_3d_3 \ldots \sum bd.$$

Чтобы вычислить удельный вес системы, надо разделить общий вес ее на объем

$$d = D \,/\, \sum b = \sum bd \,/\, \sum b, \qquad \text{(IV.27)}$$

или в развернутом виде

$$d = \frac{b_1}{\sum b} d_1 + \frac{b_2}{\sum b} d_2 + \frac{b_3}{\sum b} d_3 + \ldots .$$

Величины $b_1/\Sigma b$, $b_2/\Sigma b$, $b_3/\Sigma b$ представляют не что иное, как объемные доли соответствующих компонентов. Обозначим их через W с соответствующими индексами:

$$W_1 = b_1 \,/\, \sum b, \qquad W_2 = b_2 \,/\, \sum b, \qquad W_3 = b_3 \,/\, \sum b, \ldots .$$

Тогда

$$d = W_1d_1 + W_2d_2 + W_3d_3 + \ldots . \qquad \text{(IV.28)}$$

Формула (IV.28) показывает, что удельный вес может быть вычислен по правилу смешения, т. е. что он аддитивен при выражении концентрации в объемных долях.

Итак, если система образована из своих составных частей без изменения объема, то удельный объем аддитивен при выражении концентрации в весовых долях (процентах), а удельный вес аддитивен при выражении концентраций в объемных долях.

Ввиду того что в литературе встречается утверждение, что для идеальной системы при выражении состава в мольных процентах удельный вес изображается прямой, считаем необходимым показать неправильность такого утверждения в общей форме, приведя вывод уравнения этой линии [9]. Как показано выше, для идеальной системы аддитивен удельный объем при выражении концентрации в весовых долях (или процентах), т. е. это свойство описывается уравнением

$$v = kx + n, \qquad \text{(IV.29)}$$

где v — удельный объем смеси; x — весовая доля компонента А; v_A и v_B — удельные объемы компонентов.

$$k = v_A - v_n; \qquad n = v_B. \qquad \text{(IV.29а)}$$

Удельный вес — свойство, обратное удельному объему. Поэтому

$$d = 1/v = 1/(kx + n), \qquad \text{(IV.30)}$$

где d — удельный вес.

Формулу (IV.30) можно написать так:

$$kxd + nd - 1 = 0. \qquad \text{(IV.31)}$$

Это уравнение дает зависимость удельного веса от весовой доли компонента А. Чтобы перейти от весовых долей к мольным, подставим в формулу (IV.31) вместо x его значение, выраженное через мольную долю X (IV.1). При этом после некоторых преобразований получаем

$$[kM_A + n(M_A - M_B)]\,Xd + (M_B - M_A)\,X + M_B nd - M_B = 0, \qquad (IV.32)$$

где X — мольная доля компонента А.

Исследуя это уравнение (как указано в Приложении) [8], приходим к выводу, что это есть уравнение гиперболы за исключением двух случаев:

$$k = v_A - v_B = 0, \qquad (IV.33)$$

$$kM_A + n(M_A - M_B) = 0. \qquad (IV.34)$$

В первом случае ($k = 0$) получаем

$$k = v_A - v_B = (d_B - d_A)/d_A d_B = 0,$$

что возможно лишь, когда $d_A = d_B$. В этом случае уравнения (IV.29) и (IV.31) обращаются в

$$v = v_B; \quad d = d_B, \qquad (IV.35)$$

т. е. удельные объемы постоянны и изображаются при любом выражении концентрации прямыми, параллельными оси концентраций.

Во втором случае, подставив в формулу (IV.32) вместо k и n их значения и учтя (IV.34), после некоторых преобразований получим

$$v_A M_A = v_B M_B,$$

или, переходя к удельным весам,

$$M_A/d_A = M_B/d_B, \qquad (IV.36)$$

т. е. удельные веса компонентов должны быть пропорциональными молекулярным весам, что имеет место для идеальных газов и весьма мало вероятно для других веществ. В уравнении (IV.32) исчезает первый член. После некоторых преобразований это уравнение можно написать так:

$$d = \frac{(M_A - M_B)\,d_B}{M_B} X + d_B. \qquad (IV.37)$$

Линия, изображающая зависимость удельного веса от мольной доли компонента А, будет прямой:

$$d = (d_A - d_B)\,X + d_B. \qquad (IV.38)$$

Только в этих двух случаях удельный вес системы, образующейся из компонентов без изменения объема, будет выражен прямой при выражении концентрации в мольных долях. В общем же случае зависимость удельного веса системы, образующейся из компонентов без изменения объема, в случае мольных долей выразится гиперболой (IV.32). Подставив в это уравнение значения k и n из (IV.29а), получим окончательно

$$\frac{d_B M_A - d_A M_B}{d_A d_B} Xd + (M_B - M_A)\,X + \frac{M_B}{d_B} d - M_B = 0,$$

или

$$d = \frac{d_A d_B\,[(M_A - M_B)\,X + M_B]}{(M_A d_B - M_B d_A)\,X + M_B d_A}. \qquad (IV.39)$$

Таким образом, приходим к выводу, что удельный вес системы при выражении концентрации в мольных долях или мольных процентах [1] не может быть прямой, за исключением указанных выше двух случаев.

Так как кривая (IV.39) — гипербола, то на ней нет ни разрывов, ни точек перегиба. Если взять производную от (IV.39), то из полученной формулы видно, что эта производная не может обратиться в нуль при $0 \leqslant X \leqslant 1$. Это значит, что на части кривой, имеющей физический смысл, нет экстремумов.

IV.4. Изменение вида кривой состав — свойство при переходе к обратному свойству

Под обратными свойствами подразумеваются два таких свойства, произведение численных значений которых равно единице. Если эти свойства обозначить буквами y и z, то

$$yz = 1. \tag{IV.40}$$

Такими свойствами являются, например, удельный вес и удельный объем, вязкость и текучесть, электропроводность и сопротивление. Соотношения кривых прямых и обратных свойств рассматривались для частных случаев Кремманом [10], а в общей форме аналитически — Аносовым [8], выводы которого мы и приводим.

Пусть данное свойство для системы В—А выражается прямой

$$y = kx + n, \tag{IV.41}$$

где x — концентрация (весовая или мольная); $n = y_B$ — числовое значение свойства для компонента В (т. е. при $x = 0$); $k = y_A - y_B$, y_A — числовое значение свойства компонента А.

Уравнение кривой обратного свойства будет

$$z = \frac{1}{kx + n}, \tag{IV.42}$$

которое после некоторых преобразований принимает вид

$$kxz + nz - 1 = 0. \tag{IV.43}$$

Дискриминант общего уравнения будет

$$\Delta = k^2/4, \tag{IV.44}$$

а дискриминант старших членов

$$\delta = k^2/4. \tag{IV.45}$$

Из формулы (IV.44) видно, что кривая, выражаемая уравнением (IV.43), может распасться на пару прямых только тогда, когда $k = 0$, т. е. лишь в том случае, когда свойство имеет одно и то же значение для всех смесей данной системы и изображается прямой линией, параллельной оси концентраций. Однако в этом случае обратное свойство тоже будет иметь одно и то же значение и будет изображаться аналогичной прямой, что ясно без математических выкладок. Во всех других случаях обратное свойство выразится кривой второго порядка. Чтобы определить ее вид, определим знак δ. Формула (IV.45) указывает, что $\delta < 0$, а значит уравнения (IV.43) и соответственно (IV.42) выражают гиперболу. Итак, если данное свойство выражается прямой, наклонной к оси концентраций ($k \neq 0$), то обратное свойство выражается гиперболой (IV.43).

[1] Чтобы перейти от приведенных здесь формул к формулам, в которых концентрация выражена не в долях, а в процентах, следует вместо доли подставить величины процентов, разделенных на сто.

Определим производную z''

$$z'' = \frac{2k^2}{(kx+n)^3} = \frac{2k^2}{y^3}.$$

Так как y всегда положительно, то и z'' будет положительно, а из этого следует, что гипербола (IV.43) обращена вверх вогнутостью, т. е. расположена под своей аддитивной прямой и является, таким образом, отрицательной гиперболой.

Пусть уравнение аддитивной прямой для гиперболы (IV.43) будет

$$z = Kx + N, \tag{IV.47}$$

где

$$K = z_A - z_B = \frac{1}{y_A} - \frac{1}{y_B} = \frac{y_B - y_A}{y_A y_B}; \tag{IV.48}$$

$$N = z_B = 1/y_B. \tag{IV.49}$$

Эта прямая в системе координат прямого свойства представляла собой кривую, выражающуюся уравнением

$$y = \frac{1}{Kx + N}, \tag{IV.50}$$

т. е.

$$Kxy + Ny - 1 = 0. \tag{IV.51}$$

После подстановки K и N из (IV.48) и (IV.49) получаем

$$(y_B - y_A)\,xy + y_A y - y_A y_B = 0. \tag{IV.52}$$

Исследуя это уравнение аналогично исследованию уравнения (IV.43), приходим к выводу, что выражаемая им кривая — тоже отрицательная гипербола, аддитивная прямая которой отвечает уравнению (IV.41).

Перейдем к рассмотрению кривой неаддитивного свойства. Рассмотрим, какое изменение испытывает направление кривизны при переходе к обратному свойству. Если

$$y_1 < y_2 < y_3 < \dots, \tag{IV.53}$$

то

$$z_1 > z_2 > z_3 > \dots. \tag{IV.54}$$

Следовательно, если аддитивная прямая (IV.41) прямого свойства поднимается слева направо, то аддитивная прямая обратного свойства (IV.47) опускается слева направо; если первая прямая опускается слева направо, то вторая прямая поднимается слева направо.

Приняв во внимание неравенства (IV.53) и (IV.54), можно прийти к выводу, что точка, лежащая вне площади, образованной прямой (IV.41) и гиперболой (IV.52), преобразуется при переходе к обратному свойству в точку, лежащую вне площади, образованной прямой (IV.47) и гиперболой (IV.43). Точки же, лежащие в первой площади, после перехода к обратному свойству перемещаются во вторую площадь. Рисунок IV.9 иллюстрирует сказанное, причем соответствующие точки отмечены одинаковыми арабскими цифрами, а линии — римскими.

Таким образом, а) кривая свойства при переходе к обратному свойству меняет направление кривизны, если она расположена вне площади, образованной прямой (IV.41) и гиперболой (IV.52) (таковы линии *III* и *V*); в противном случае направление кривизны не меняется (линия *IV*); б) если прямое свойство аддитивно, то обратное свойство не может быть аддитивным, за исключением того случая, когда данное свойство имеет одно и то же значение для обоих компонентов, следовательно, и для любой смеси в данной системе.

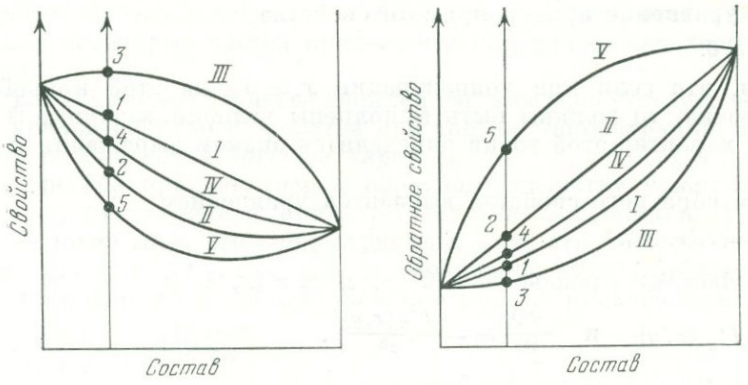


Рис. IV.9. Соотношение между кривыми обратных свойств

Следует обратить особое внимание на то, что направление кривизны при переходе к обратному свойству иногда может и не измениться (линия *IV*). Это, очевидно, может иметь место в том случае, когда кривая прямого свойства отрицательна, а также при сравнительно небольших отклонениях от аддитивности. Часто исследователи делают вывод о характере изменения объема при смешении двух веществ по изотерме удельного веса. Из сказанного ясно, что если эта изотерма положительна, то изотерма удельного объема обязательно отрицательна, так как смесь образуется со сжатием. Если же изотерма удельного веса отрицательна, то изотерма удельного объема не обязательно положительна, а иногда может быть тоже отрицательна. Поэтому в подобных случаях при сравнительно небольших отклонениях от аддитивности, по тому обстоятельству, что изотерма удельного веса получилась отрицательной, еще нельзя сделать заключение об образовании смеси с расширением.

Из неравенств (IV.53) и (IV.54) следует, что максимуму на кривой прямого свойства отвечает минимум на кривой обратного свойства; минимуму же на первой кривой отвечает максимум на второй.

Перейдем к рассмотрению вопроса об особых точках и докажем, что эти точки, равно как и их характер, сохраняются при переходе к обратному свойству. Эти точки характеризуются, как известно, тем, что в них пересекаются две ветви кривой, причем каждая из этих ветвей не продолжается за угловую точку.

Таким образом, в особой точке имеются два предела касательных, а следовательно, в ней производная принимает два значения (правая и левая производные) или касательная становится неопределенной. Пусть кривая прямого свойства выражается знакомым нам уравнением

$$y = f(x). \tag{IV.55}$$

В этом уравнении, как и в следующих, концентрацию можно выражать любым способом. Если при $x = x_0$ на кривой имеется угловая точка, то это значит, что при этом производная y' принимает два значения. Кривая обратного свойства выразится уравнением

$$z = 1/y = 1/f(x). \tag{IV.56}$$

Возьмем производную

$$z' = -\frac{f'(x)}{[f(x)]^2}. \tag{IV.57}$$

При $x = x_0$ знаменатель в этом выражении имеет одно значение, а числитель два; значит и z' принимает при $x = x_0$ два значения.

Пусть уравнение кривой прямого свойства

$$F(x, y) = 0. \tag{IV.58}$$

Напомним, что если при концентрации $x = x_0$ на этой кривой имеется двойная точка, то должны быть выполнены условия, заданные формулами (IV.19), а характер этой точки определится знаком выражения Δ формулы (IV.20).

Кривая обратного свойства выразится уравнением

$$\Phi(x, z) = F(x, 1/z). \tag{IV.59}$$

Берем частные производные $\Phi(x, z) = F(x, 1/z)$:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial x} = F'_x(x, y) \quad \text{и} \quad \frac{\partial \Phi}{\partial z} = -\frac{F'_y(x, y)}{z^2}. \tag{IV.60}$$

Из этих формул видно, что при $x = x_0$

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial x}\right)_{x=x_0} = 0 \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial \Phi}{\partial z}\right)_{x=x_0} = 0, \tag{IV.61}$$

так как z никогда не может обратиться в нуль.

Вычислим выражение

$$\Delta' = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2}\frac{\partial^2 \Phi}{\partial z^2} - \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x\, \partial z}\right)^2. \tag{IV.62}$$

Частные производные второго порядка будут

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 F}{\partial x^2}; \tag{IV.63}$$

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial z^2} = \frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{\partial \Phi}{\partial z}\right) = \frac{\partial}{\partial z}\left(-\frac{F'_y(x, y)}{z^2}\right) = -z^2 F''_{yy}(x, y)(-z^{-2}) + \\ + 2F'_y(x, y)\, z^{-3} = \frac{F''_{yy}(x, y)}{z^4} + 2\frac{F'_y(x, y)}{z^3}, \tag{IV.64}$$

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x \partial z} = \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial \Phi}{\partial z}\right) = \frac{\partial}{\partial x}\left(-\frac{F'_y(x, y)}{z^2}\right) = -\frac{F''_{xy}(x, y)}{z^2}. \tag{IV.65}$$

Подставив эти значения в формулу (IV.62), получаем

$$\Delta' = \frac{\partial^2 F}{\partial x^2}\left[\frac{1}{z^4}\frac{\partial^2 F}{\partial y^2} + \frac{2}{z^3}F'_y(x, y)\right] - \frac{1}{z^4}[F''_{xy}(x, y)]^2. \tag{IV.66}$$

При $x = x_0$ в правой части (IV.66) исчезает второй член в квадратных скобках, и мы будем иметь

$$\Delta'_{x=x_0} = \left(\frac{\dfrac{\partial^2 F}{\partial x^2}\dfrac{\partial^2 F}{\partial y^2} - \left(\dfrac{\partial^2 F}{\partial x \partial y}\right)^2}{z^4}\right)_{x=x_0}, \tag{IV.67}$$

или иначе

$$\Delta'_{x=x_0} = \left(\frac{1}{z^4}\right)_{x=x_0}\Delta_{x=x_0}. \tag{IV.68}$$

Так как z^4 всегда положителен, то при $x = x_0$ знак Δ' будет тот же, что и у Δ. Это вместе с равенствами (IV.61) означает, что и на кривой обратного свойства при концентрации $x = x_0$ также имеется двойная точка того же характера, что и на кривой прямого свойства. Что же касается точки самоприкосновения, то условия для ее появления те же, что и для появления точки возврата, а они, как мы только что видели, сохраняются при переходе к обратному свойству. Кроме того, ясно, что точка самоприкосновения не

может перейти в точку возврата и наоборот, так как для этого необходимо исчезновение некоторых частей кривой, что при нашем переходе не может иметь места.

Итак, если на кривой свойства двойной системы присутствует особая точка, то на кривой обратного свойства при той же концентрации будет присутствовать особая точка того же характера.

Точка перегиба при переходе к обратному свойству может исчезнуть. В самом деле, пусть кривая прямого свойства выражается уравнением (IV.55) [1]. Условие того, что концентрация $x = x_0$ отвечает точке перегиба, выражается формулой $f''_{xx}(x)_{x=x_0} = 0$. Уравнение кривой обратного свойства выразится формулой (IV.56). Возьмем вторую производную:

$$z'' = -\frac{f''(x)}{[f(x)]^2} + \frac{2[f'(x)]^2}{[f(x)]^3}. \qquad \text{(IV.68а)}$$

При $x = x_0$ ее значение будет

$$z''_{x=x_0} = \left[\frac{[2f'(x)]^2}{[f(x)]^3}\right]. \qquad \text{(IV.68б)}$$

Отсюда видим, что z'' при $x = x_0$ может обратиться в нуль только тогда, когда $f'(x)$ при $x = x_0$ равно нулю, т. е. при переходе к обратному свойству точка перегиба сохраняется только в том случае, когда касательная, проходящая через нее, параллельна оси состава.

Надо, однако, иметь в виду, что если точка перегиба отвечает недиссоциированному соединению, то она, по всей вероятности, на самом деле будет точкой самоприкосновения. Сходство ее с точкой перегиба объясняется тем, что некоторые части кривой не осуществляются в действительности; точка же самоприкосновения при переходе к обратному свойству сохраняется.

IV. 5. Изменение вида кривой состав — свойство при переходе от одного способа выражения концентрации к другому

Наиболее употребительные способы выражения концентраций — весовые и мольные доли (проценты). Поэтому мы наиболее полно рассмотрим изученное Аносовым [8] влияние на вид кривой состав—свойство перехода от концентраций в весовых долях к концентрациям в мольных долях и обратно. Эти соотношения были ранее найдены Кремманом на частных примерах [10]. Приводим аналитический вывод.

Переход производится по формулам (IV.1) и (IV.2). Пусть данное свойство аддитивно в весовых долях; тогда оно выразится уравнением

$$y = kx + n,$$

где y — величина данного свойства; x — весовая доля компонента А; n — величина данного свойства для компонента В:

$$n = y_B, \qquad \text{(IV.70)}$$

$$k = y_A - y_B. \qquad \text{(IV.71)}$$

Если подставлять значения n и k из (IV.70) и (IV.71) в формулу (IV.63), то получим уже известную нам формулу (IV.1).

Подставляя значения x из формулы (IV.2) в формулу (IV.69), получим уравнение, выражающее рассматриваемое свойство как функцию мольных долей,

$$y = \frac{kM_A X}{M_B + (M_A - M_B)X} + n. \qquad \text{(IV.72)}$$

[1] Способ выражения концентрации здесь безразличен.

Или после упрощений:

$$(M_A - M_B)\,Xy + (M_B n - M_A n - kM_A)\,X + M_B y - M_B n = 0\,. \qquad \text{(IV.73)}$$

Вычислим дискриминант общего уравнения Δ и дискриминант старших членов δ (см. Приложения 2 и 3):

$$\Delta = \frac{-[kM_A M_B (M_A - M_B)]}{4} \qquad \text{(IV.74)}$$

$$\delta = \frac{-(M_A - M_B)^2}{4} \qquad \text{(IV.75)}$$

Из этих формул видно, что Δ может быть равен нулю только в том случае, когда $M_A = M_B$ или $k = 0$. В первом случае кривые свойства в весовых и в мольных долях выражаются одной и той же прямой линией, так как весовые и мольные доли будут совпадать друг с другом. Во втором случае мы получаем для кривой свойства прямую, параллельную оси состава как в весовых, так и в мольных долях. Во всех остальных случаях $\Delta \neq 0$ и кривая, выражаемая уравнением (IV.73) или (IV.72), не распадается на две прямые. Если $M_A \neq M_B$, то, как показывает формула (IV.75), $\delta < 0$, следовательно, кривая (IV.73) — гипербола.

Итак, если данное свойство на диаграмме в весовых долях изображается прямой линией, то при выражении состава в мольных долях оно изображается гиперболой, за исключением случаев, когда $M_A = M_B$ или $k = 0$. Эта гипербола не имеет экстремумов, так как рассмотренное преобразование не изменяет ни порядка, ни величины ординат.

Напишем уравнение аддитивной прямой в мольных долях:

$$y_{\text{прям}} = kx + n. \qquad \text{(IV.76)}$$

Отклонение нашего свойства от аддитивности на диаграмме в мольных долях будет равно

$$\Delta y = y_{\text{гип}} - y_{\text{прям}} = \frac{kM_A X}{M_B + (M_A - M_B)\,X} - kX. \qquad \text{(IV.77)}$$

Приравнивая нулю первую производную по X, находим, что максимальное отклонение от аддитивности отвечает концентрации X_2:

$$X_2 = \frac{1}{\sqrt{(M_A/M_B) + 1}}\,. \qquad \text{(IV.78)}$$

Эта формула показывает, что, каков бы ни был наклон прямой свойства на диаграмме в весовых долях, при построении диаграммы в мольных долях максимальное отклонение этого свойства от аддитивности всегда соответствует одной и той же концентрации, зависящей только от отношения молекулярных весов компонентов.

Формулу (IV.77) можно представить в виде

$$\Delta y = \frac{k\,(M_A - M_B)\,X\,(1 - X)}{M_A X + M_B\,(1 - X)}\,. \qquad \text{(IV.79)}$$

В этой формуле знаменатель X и $1 - X$ всегда положительны, и, таким образом, знак Δy зависит только от знаков k и $M_A - M_B$. Возможны следующие комбинации:

$k > 0$	и	$M_A > M_B$,	тогда	$\Delta y > 0$,
$k > 0$	и	$M_A < M_B$		$\Delta y < 0$,
$k < 0$	и	$M_A > M_B$,		$\Delta y < 0$,
$k < 0$	и	$M_A < M_B$,		$\Delta y > 0$.

Итак, если при выражении концентрации в весовых долях прямая данного свойства поднимается слева направо ($k > 0$), то в мольных долях она преобразуется в положительную гиперболу (т. е. гиперболу, располагающуюся над аддитивной прямой $\Delta y > 0$), при условии, что $M_A > M_B$, и в отрицательную гиперболу (т. е. гиперболу, располагающуюся под аддитивной прямой $\Delta y < 0$), если $M_A < M_B$. Если же при выражении состава в весовых долях прямая свойства поднимается справа налево, то положение гиперболы по отношению к аддитивной прямой будет обратным предыдущему [1]. Если, наоборот, данное свойство аддитивно в мольных долях, т. е. выражается уравнением

$$y = kX + n, \tag{IV.80}$$

где $n = y_B$ и

$$k = y_A - y_B, \tag{IV.81}$$

то, подставив в формулу (IV.80) значение X из формулы (IV.1), получаем уравнение кривой данного свойства в весовых долях:

$$y = \frac{kM_B x}{M_A + (M_B - M_A)x} + n \tag{IV.82}$$

или после соответствующих преобразований:

$$(M_B - M_A)xy + (M_A n - M_B n - kM_B)x + M_A y - nM_A = 0. \tag{IV.83}$$

Это уравнение опять выражает гиперболу, за исключением случаев, когда $M_A = M_B$ или $k = 0$.

Конечно, можно сделать обратное заключение: гипербола, выражающаяся в весовых долях уравнения (IV.83), при переходе к мольным долям преобразуется в прямую (IV.80), которая в весовых долях была ее аддитивной прямой, так как наше преобразование не изменяет точек, отвечающих данному свойству для чистых компонентов. При этом могут быть два случая: а) гипербола (IV.83) отрицательна, б) гипербола (IV.83) положительна.

Наше преобразование не меняло ни величины, ни порядка ординат, поэтому если кривая какого-либо свойства в весовых долях (IV.83) в первом случае проходит под гиперболой, то и после преобразования к мольным долям кривая этого свойства будет проходить под аддитивной прямой и направление ее вогнутости не изменится. Если указанная кривая проходила над аддитивной прямой, то она после нашего преобразования переходит в кривую, тоже проходящую над аддитивной прямой, т. е. направление ее вогнутости также не изменится.

Что же касается кривых, находящихся между гиперболой (IV.83) и ее аддитивной прямой, то после перехода к мольным долям они будут проходить выше аддитивной прямой, т. е. направление ее кривизны изменится. Соответствующие отношения легко вывести и для второго случая, т. е. когда гипербола (IV.83) положительна.

Итак, при переходе от весовых долей к мольным кривые свойства, проходящие вне площади, образованной аддитивной прямой и гиперболой (IV.83), не изменят направления своей вогнутости, а кривые, проходящие в в этой площади, его изменят.

Далее, так как наше преобразование не изменяет ни величины, ни порядка ординат, то очевидно, что если на кривой в весовых долях есть экстремум, то такого же характера экстремум будет на кривой свойства в мольных долях.

Покажем теперь, что сингулярные точки при нашем преобразовании обязательно сохраняются. Если на кривой свойства в весовых долях есть осо-

[1] Кремман [10] вывел аналогичное этому правило из рассмотрения нескольких частных случаев.

бая точка, то в ней можно провести к каждой ветви касательную, т. е. производная (угловой коэффициент касательной) в этой точке должна иметь два значения [1]. Напишем уравнение кривой при выражении концентрации в весовых долях:

$$y_{\text{в}} = f(x). \tag{IV.84}$$

Производная в мольных долях выразится формулой

$$y'_x = f'_x(x)\frac{dx}{dX}. \tag{IV.85}$$

Если при $x = x_0$ на кривой свойства в весовых долях (IV.84) есть особая точка, то при этом значении первый множитель в правой части (IV.85) имеет два значения, а второй всегда однозначен, в чем легко убедиться, определив dx/dX из формулы (IV.2) [2]. Следовательно, и $y'x$ при $X = X_0$, соответствующем $x = x_0$, будет иметь два значения. Таким образом, если на кривой свойства в весовых долях некоторой концентрации отвечает особая точка, то при соответствующей концентрации и на кривой в мольных долях тоже будет особая точка, и наоборот.

Пусть уравнение кривой свойства в весовых долях выражается формулой (IV.18) и для концентрации x_0 имеет место равенство (IV.19), т. е. этой концентрации отвечает двойная точка. Тогда уравнение кривой данного свойства в мольных долях будет

$$\Phi(x, y) = F\left(\frac{M_A X}{M_B + (M_A - M_B)X}, y\right) = 0. \tag{IV.86}$$

Частные производные первого и второго порядка будут

$$\frac{\partial\Phi}{\partial X} = F'_x(x,y)\frac{dx}{dX} = \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)\left(\frac{dx}{dX}\right); \qquad \frac{\partial\Phi}{\partial y} = F'_y(x,y),$$

$$\frac{\partial^2\Phi}{\partial X^2} = F''_{xx}(x,y)\left(\frac{dx}{dX}\right)^2 + F'_x(x,y)\frac{d^2x}{dX^2}, \tag{IV.87}$$

$$\frac{\partial^2\Phi}{\partial y^2} = F''_{yy}(x,y); \qquad \frac{\partial^2\Phi}{\partial X\partial y} = F''_{xy}(x,y)\frac{dx}{dX}.$$

Вычислим выражение Δ', аналогичное выражению Δ, определяемому формулой (IV.20):

$$\Delta' = \frac{\partial^2\Phi}{\partial X^2}\frac{\partial^2\Phi}{\partial y^2} - \left(\frac{\partial^2\Phi}{\partial X\partial y}\right)^2. \tag{IV.88}$$

Подставив в формулу (IV.88) значения вторых производных из формул (IV.87), получим

$$\Delta' = \left[\frac{\partial^2 F}{\partial x^2}\left(\frac{dx}{dX}\right)^2 + \frac{\partial F}{\partial x}\frac{d^2x}{dX^2}\right]\frac{\partial^2 F}{\partial y^2} - \left(\frac{\partial^2 F}{\partial x\partial y}\right)^2\left(\frac{dx}{dX}\right)^2. \tag{IV.89}$$

Вычисляя dx/dX и d^2x/dX^2 из формулы (IV.2), получаем

$$\frac{dx}{dX} = \frac{M_A M_B}{[M_B + (M_A - M_B)X]^2} \tag{IV.90}$$

и

$$\frac{d^2x}{dX^2} = -\frac{2M_A M_B (M_A - M_B)}{[M_B + (M_A - M_B)X]^3}. \tag{IV.91}$$

Отсюда видно, что ни dx/dX, ни d^2x/dX^2 не могут обратиться в ∞, так как X может изменяться от 0 до 1, а для этих его значений знаменатель

[1] Может быть еще случай, когда производная в этой точке неопределенна.
[2] См. формулу (IV.90).

в формулах (IV.90) и (IV.91) не может обратиться в нуль. Последнее может быть доказано следующим образом. Пусть знаменатель обратился в нуль; это может быть только при $X = M_B/(M_B - M_A)$, но X — величина положительная и < 1. Она равна единице для чистого компонента А, но сингулярные точки на кривых свойства отвечают не чистым компонентам, а химическим соединениям. Следовательно, знаменатель в (IV.90) и (IV.91) может быть равен нулю только тогда, когда $M_B > M_A$ и $M_B < M_B - M_A$, откуда получаем, что $M_A < 0$, что является явным абсурдом, так как молекулярный вес не может быть отрицательным.

Из формул (IV.87) видно, что при $X = X_0$, т. е. при $x = x_0$,

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial X}\right)_{x=x_0} = 0 \text{ и } \left(\frac{\partial \Phi}{\partial y}\right)_{x=x_0} = 0. \tag{IV.92}$$

При тех же концентрациях в правой части (IV.89) исчезает второй член в скобках, так как

$$\left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_{x=x_0} = 0, \text{ а } \frac{d^2x}{dX^2} \neq \infty,$$

и мы получаем

$$\Delta'_{X=X_0} = \left[\frac{\partial^2 F}{\partial x^2}\frac{\partial^2 F}{\partial y^2} - \left(\frac{d^2F}{\partial x\,\partial y}\right)^2\right]_{x=x_0}\left(\frac{dx}{\partial X}\right)^2_{x=x_0}, \tag{IV.93}$$

$$\Delta'_{X=X_0} = \Delta_{x=x_0}\left(\frac{dx}{dX}\right)^2_{x=x_0}.$$

Величина $(dx/dX)^2$ всегда положительна как квадрат вещественного числа. Поэтому из формулы (IV.93) следует, что знак Δ' при $X = X_0$ тот же, что у Δ при $x = x_0$.

Легко видеть, что точка самоприкосновения тоже сохраняется при переходе от весовой к мольной концентрации. В самом деле, условия для ее присутствия те же, что и для присутствия точки возврата, а эти условия, как мы видели, при нашем преобразовании сохраняются. Ясно также, что при этом преобразовании точки соприкосновения и возврата не могут перейти друг в друга, так как производимое нами преобразование, не изменяющее ни порядка, ни величины ординат, не может вызвать слияния тех частей кривой, которые отличают эти точки друг от друга.

Итак, если на кривой свойства при выражении концентрации в весовых долях имеется двойная точка, то эта точка и ее характер сохраняются при переходе к мольной концентрации и обратно. Что же касается точек перегиба, то при этом переходе они могут исчезнуть или появиться. Пусть кривая в весовых долях выражается уравнением (IV.84); напишем условие того, что концентрации x_0 отвечает точка перегиба:

$$f''_{xx}(x)_{x=x_0} = 0. \tag{IV.94}$$

Первая производная в мольных долях выражается формулой (IV.85), а вторая производная

$$y''_{xx} = f''_{xx}(x)\left(\frac{dx}{dX}\right)^2 + f'_x(x)\left(\frac{d^2x}{dX^2}\right). \tag{IV.95}$$

Подставляя сюда значения f''_{xx} из (IV.94) и переходя к концентрации X_0, получаем

$$[y''_{XX}]_{X=X_0} = [f'_x(x)]_{x=x_0}\left(\frac{d^2x}{dX^2}\right)_{X=X_0}. \tag{IV.96}$$

Отсюда видно, что при $X = X_0$ вторая производная может обратиться в нуль только тогда, когда первая производная $f'_x(x) = 0$, т. е. когда касательная в точке перегиба кривой свойства параллельна оси состава. (Од-

нако относительно точки перегиба следует иметь в виду то, что было сказано в разделе IV.4.)

Дубровский [3] исследовал влияние на ход кривой свойства других изменений способов выражения концентраций. Оказалось, что при переходе от объемных долей к молярности (и обратно) тип кривых сохраняется. При переходе же от молярности к весовым и мольным долям тип кривой может измениться: прямая может превратиться в гиперболу, возможно также изменение направления кривизны кривой свойства. Дубровский показал также, что при переходе от выражения состава долями к отношению (и обратно) прямая (если она не параллельна оси состава) переходит в гиперболу. Если диаграмма имеет вид кривой, то направление кривизны при переходе не изменяется, когда при выражении состава в долях первая и вторая производные кривой имеют разные знаки; при одинаковых знаках направление кривизны может измениться. Экстремумы, их вид и особые точки в рассматриваемых переходах сохраняются при соответствующих концентрациях [4].

Изложенное в этом разделе подчеркивает важность точного указания и учета способа выражения концентраций при описании и использовании диаграмм состав—свойство.

IV.6. Форма кривых состав—свойство в случае образования недиссоциированного соединения

Если в системе образуется одно или несколько соединений, то система, образованная компонентами B—A, называется первичной, а системы, образованные соединением и компонентами или двумя соединениями, называются вторичными.

Аносов [8] рассмотрел систему из двух компонентов A и B, в которой образуется недиссоциированное соединение:

$$m\mathrm{A} + n\mathrm{B} = s\mathrm{S}. \tag{IV.97}$$

Пусть какое-либо свойство во вторичной системе I (B—S) выражается прямой (рис. IV.10, левая часть)

$$z = k_1 x + b_1, \tag{IV.98}$$

где x — мольные доли соединения S в этой системе.

Пусть то же свойство в системе II (S—A) выражается прямой (см. рис. IV.10, правая часть)

$$z = k_2 x + b_2, \tag{IV.99}$$

где x — мольные доли компонента A в этой системе.

Обозначив числовые значения данного свойства для чистых компонентов и соединения через z_A, z_B и z_S, имеем

$$\begin{aligned} k_1 &= z_S - z_B, \qquad b_1 = z_B; \\ k_2 &= z_A - z_S, \qquad b_2 = z_S. \end{aligned} \tag{IV.100}$$

Найдем уравнение кривой свойства в системе B—A, для чего прежде всего выведем формулы, дающие связь между x и X, где X — мольные доли компонента A в системе B—A. Напишем сначала такую формулу для системы I (B—S). Пусть смесь M (рис. IV.10) состоит из x мольных долей S и $(1 - X)$ мольных долей B. Тогда, приняв во внимание состав молекулы соединения

$$\mathrm{S} = \frac{m}{s}\mathrm{A} + \frac{n}{s}\mathrm{B},$$

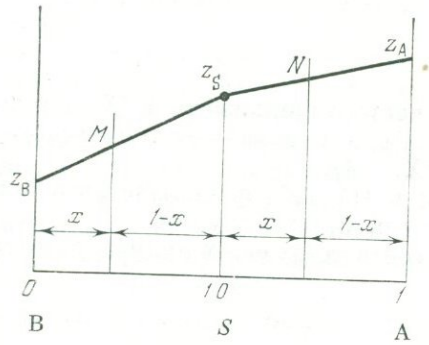


Рис. IV.10. Прямые свойств вторичных систем B—S и S—A

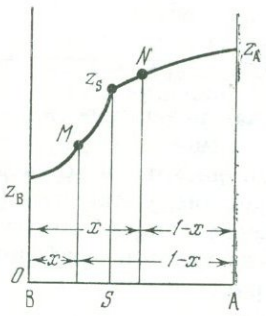


Рис. IV.11. Кривые свойства первичной системы B—A

получим состав, отвечающий M : mx/s мольных долей A и $[(n-s)x+s]/s$ мольных долей B. Для перехода к системе B—A, т. е. для определения X, следует единицу разделить пропорционально этим количествам. При этом получим

$$X = \frac{mx}{(m+n-s)x+s}, \tag{IV.101}$$

что дает связь между X и x для левой части диаграммы системы B—A и для диаграммы вторичной системы I (B—S).

Из формулы (IV.101) получим

$$x = \frac{sX}{m-(m+n-s)X}. \tag{IV.102}$$

Такова зависимость между концентрациями соединения S в системе I (B—S) и компонента A в системе B—A от компонента B ($X = 0$) до химического соединения ($X = m/(m+n)$), так как в соединение A и B входят в отношении m/n, т. е. эта зависимость выражается левой частью диаграммы системы B—A.

Аналогичную зависимость для x во вторичной системе II (S—A) и X в первой части диаграммы системы B—A получим, если примем во внимание, что, например, состав N выразится так: x мольных долей A и $(1-x)$ мольных долей S, откуда

$$X = \frac{(s-m)x+m}{(s-m-n)x+m+n}. \tag{IV.103}$$

Определяя отсюда x, получаем

$$x = \frac{m-(m+n)X}{(s-m-n)X-(s-m)}, \tag{IV.104}$$

что дает зависимость между концентрацией x компонента A в системе II (S—A) и X того же компонента в системе B—A от соединения ($X=m/(m+n)$) до компонента A ($X = 1$).

Выведем теперь уравнение кривой свойства в системе B—A (рис. IV.11) Для этого подставим значения x из формулы (IV.102) в формулу (IV.98) и соответственно из формулы (IV.104) в формулу (IV.99). При этом получаем для левой части диаграммы системы B—A

$$z = \frac{k_1 sX}{m-(m+n-s)X} + b_1 \tag{IV.105}$$

и для правой части

$$z = \frac{[m - (m + n)\,X]\,k_2}{(s - m - n)\,X - (s - m)} + b_2, \qquad \text{(IV.106)}$$

причем левая ветвь простирается от чистого компонента B ($X = 0$) до химического соединения S ($X = m/(m + n)$), а правая — от химического соединения S до чистого компонента A ($X = 1$).

Исследование уравнений (IV.105) и (IV.106) показывает, что они представляют собой гиперболы за исключением двух случаев:

а) когда угловые коэффициенты соответствующих прямых во вторичных системах равны нулю;

б) когда

$$m + n - s = 0. \qquad \text{(IV.107)}$$

В первом случае, когда только в одной из систем угловой коэффициент равен нулю, т. е. когда значение данного свойства для всех смесей одной вторичной системы остается постоянным. Такое же отношение остается и после перехода к системе B—A, т. е. соответствующая ветвь кривой свойства будет прямой, параллельной оси состава. Если в обеих вторичных системах значение данного свойства остается постоянным для всех смесей, то таковым оно будет и в системе B—A. В этом случае, следовательно, данное свойство изобразится прямой, параллельной оси состава. Второй случай, отвечающий формуле (IV.107), рассмотрим ниже.

Сделав в формулах (IV.105) и (IV.106) некоторые преобразования и поставив из формул (IV.100) значения для k_1, k_2, b_1 и b_2, получим уравнения обеих ветвей кривой свойства системы B—A в следующем виде:

левая ветвь

$$(m + n - s)\,Xz + [(z_S - z_B)\,s - (m + n - s)\,z_B]\,X - mz + mz_B = 0;$$

правая ветвь

$$(m + n - s)\,Xz - [(m + n)(z_A - z_S) + (m + n - s)\,z_S]\,X + (s - m)\,z + \\ + [m\,(z_A - z_S) - (s - m)\,z_S] = 0.$$

После дальнейших упрощений получаем окончательные выражения:

левая ветвь

$$(m + n - s)\,Xz + [sz_S - (m + n)\,z_B]\,X - mz + mz_B = 0, \qquad \text{(IV.108)}$$

где X изменяется от 0 до $m/(m + n)$;

правая ветвь

$$(m + n - s)\,Xz - [(m + n)\,z_A - sz_S]\,X + (s - m)\,z + (mz_A - sz_S) = 0, \qquad \text{(IV.109)}$$

где X изменяется от $m/(m + n)$ до 1.

Легко видеть, что гиперболы (IV.108) и (IV.109) не могут совпадать одна с другой. Для такого совпадения необходимо, чтобы коэффициенты при первых степенях неизвестных и свободные члены были бы равны друг другу, так как коэффициенты в членах второго порядка равны. Приравнивая же коэффициенты при z, приходим к невозможному равенству $s = 0$.

Полное уравнение кривой свойства в системе B—A можно получить перемножением уравнений (IV.108) и (IV.109) (см. Приложение). Поэтому полная кривая свойства будет в общем случае кривой четвертого порядка, распадающейся на две гиперболы (правая и левая ветви), причем химическому соединению будет отвечать точка пересечения этих двух гипербол — двойная узловая точка.

В частных случаях, когда данное свойство остается постоянным в одной из вторичных систем, кривая свойства в системе B—A будет представлять собой совокупность прямой, параллельной оси состава, и гиперболы, а хи-

мическому соединению будет отвечать их точка пересечения — двойная узловая точка.

Наконец, если в обеих вторичных системах свойство для всех смесей имеет одно и то же значение, то и в системе B—A оно, конечно, будет иметь то же значение, и кривая свойства во всех трех системах будет прямой, параллельной оси состава, на которой в этом исключительном случае образование химического соединения не будет чем-либо отмечено.

Так как на гиперболе нет точек перегиба, то для определения направления кривизны ее достаточно определить это направление для одной точки. Определяем вторые производные. Они будут равны:

для гиперболы (IV.109)

$$z'' = 2k_1ms\,(m + n - s)[m - (m + n - s)\,X]^{-3};$$

для гиперболы (IV.110)

$$z'' = -\,2k_2ns\,(m + n - s)[(m + n - s)\,X + (s - m)]^{-3}.$$

Значение первой из них для точки $X = 0$ будет

$$z''_{X=0} = 2k_1m^{-2}s\,(m + n - s),$$

а значение второй для точки $X = 1$

$$z''_{X=1} = -\,2k_2n^{-2}s\,(m + n - s).$$

Так как m, n и s всегда положительны, то знак z'' зависит от знаков k_1 (или соответственно k_2) и $m + n - s$. Анализируя возможные случаи и принимая во внимание, что кривая направлена вверх вогнутостью, если $z'' > 0$, и выпуклостью, если $z'' < 0$, приходим к следующим положениям:

а) $m + n > s$. Если в системе I (B—S) прямая свойства поднимается слева направо, то левая ветвь кривой свойства в системе B—A обращена вверх вогнутостью. Если же эта прямая опускается слева направо, то левая ветвь кривой свойства в системе B—A обращена вверх выпуклостью. Если в системе II (S—A) прямая свойства поднимается слева направо, то правая ветвь кривой свойства в системе B—A обращена вверх выпуклостью. Если же указанная прямая опускается слева направо, то правая ветвь свойства в системе B—A обращена вверх вогнутостью.

б) $m + n < s$. Направление кривизны обратно тому, что было указано в предыдущем пункте.

в) $m + n = s$. Как будет сказано ниже, прямые систем I (B—S) и II (S—A) остаются прямыми и при переходе к системе B—A.

Трифонов [13] сформулировал эти положения более в общем виде и более наглядно. При уменьшении числа молекул в результате химической реакции при указанном преобразовании ординаты смесей «сбегаются» к ординате соединения, при сохранении числа молекул — смещаются равномерно, а при увеличении числа молекул — «разбегаются» от ординаты соединения.

Выясним теперь, при каких условиях двойная узловая точка на кривой свойства в системе B—A может обратиться в точку самоприкосновения. Для этого необходимо и достаточно, чтобы в точке, отвечающей химическому соединению ($X = m/(m + n)$), обе ветви имели общую касательную. Это будет выполнено при равенстве значений первых производных для указанной точки. Первые производные получаются дифференцированием формул (IV.105) и (IV.106):

для левой ветви

$$z' = k_1ms\,[m - (m + n - s)\,X]^{-2};$$

для правой ветви

$$z' = k_2ns\,[(s - m - n)\,X - (s - m)]^{-2}.$$

Подставляя сюда $X = m/(m + n)$ и приравнивая полученные выражения, получаем

$$\frac{k_1}{m} = \frac{k_2}{n} \quad \text{или} \quad \frac{z_S - z_B}{z_A - z_S} = \frac{m}{n}. \tag{IV.110}$$

При этом условии в точке, отвечающей химическому соединению, будем иметь точку самоприкосновения, которая по внешнему виду будет похожа на точку перегиба, так как часть ветвей не будет осуществляться в действительности.

При увеличении разности между числовыми значениями свойства соединения, с одной стороны, и компонентов, с другой, при $m + n > s$ узловая точка по внешнему виду приближается к точке возврата. Это видно из того, что при $m + n > s$ и числовом значении свойства соединения, большем, чем числовые значения свойств каждого из компонентов, кривая свойства будет состоять из двух обращенных вверх вогнутостями гипербол. Точка пересечения их лежит выше точек обоих компонентов. Если увеличивать ординату этой точки пересечения, т. е. точки соединения, то вид узловой точки пересечения двух ветвей будет приближаться к виду точки возврата. Эта узловая точка никогда не станет настоящей точкой возврата, так как можно доказать, что касательные к кривой свойства в этой точке не могут стать вертикальными.

Разберем случай, выражающийся формулой (IV.107), которой можно придать вид

$$s = m + n. \tag{IV.111}$$

Это означает, что число молекул образующегося соединения равно сумме молекул компонентов. В данном случае уравнения (IV.108) и (IV.109) принимают вид:

для левой ветви

$$(z_S - z_B)\, sX - mz + mz_B = 0, \tag{IV.112}$$

для правой ветви

$$(z_A - z_S)\, sX - nz - (mz_A - sz_B) = 0, \tag{IV.113}$$

т. е. вместо гипербол будут прямые линии. Общее уравнение кривой свойства в системе B—A можно получить перемножением уравнений (IV.112) и (IV.113); следовательно, кривая будет кривой второго порядка, распадающейся на две прямолинейные ветви. Химическому соединению опять будет отвечать двойная узловая точка (пересечение прямолинейных ветвей).

Если данное свойство в одной из систем I (B—S) или II (S—A) сохраняет для всех смесей одно и то же значение, то соответствующая ветвь кривой свойства в системе B—A будет представлять собой прямую, параллельную оси концентрации. Если, кроме условия (IV.107), выполнено еще условие (IV.110), то в уравнениях (IV.112) и (IV.113) коэффициенты при неизвестных пропорциональны, значит их угловые коэффициенты равны, а так как эти прямые проходят через одну и ту же точку (точку их пересечения), то обе они сливаются в одну прямую. Действительно, нетрудно доказать, что в этом случае и свободные их члены пропорциональны коэффициентам при неизвестных. В самом деле, из (IV.110) имеем

$$z_B = (sz_S + mz_A)/n,$$

откуда

$$\frac{z_B}{sz_S - mz_A} = \frac{1}{n}.$$

Умножая на m и меняя знак в знаменателе и перед дробью, получаем

$$\frac{mz_B}{-(mz_A - sz_S)} = \frac{m}{n},$$

что и требовалось доказать. Таким образом, свойство будет аддитивным и для систем, образованных химическим соединением с компонентами I (B—S) и II (S—A) и для системы, образованной компонентами B—A. В этом исключительном случае химическое соединение на кривой (вернее, на прямой) свойства ничем не будет отмечено. Полагая $m = n = s = 1$, получаем простейший случай образования химического соединения по уравнению

$$A + B = AB. \tag{IV.114}$$

В этом случае можно написать формулы перехода от системы I (B—S) к левой части системы (B—A):

$$X = \frac{x}{1+x} \quad \text{и} \quad x = \frac{X}{1-X} \tag{IV.115}$$

и формулы перехода от системы II (S—A) к правой части системы (B—A):

$$X = \frac{1}{2-x} \quad \text{и} \quad x = \frac{2X-1}{X}. \tag{IV.116}$$

Уравнение кривой свойства в системе (B—A) будет для левой ветви

$$z = \frac{k_1 X}{1-X} + b_1,$$

для правой ветви

$$z = \frac{[k_2(2X-1)]}{X} + b_2.$$

Подставляя значения k_1, k_2, b_1, b_2, получаем для левой ветви

$$X_z + (z_{AB} - 2z_B)X - z + z_B = 0, \tag{IV.117}$$

для правой ветви

$$X_z - (2z_A - z_{AB})X + (z_A - z_{AB}) = 0. \tag{IV.118}$$

Если в этом случае выполнено еще условие (IV.110), которое можно написать в форме

$$k_1 = k_2 \quad \text{и} \quad z_{AB} = (z_A + z_B)/2, \tag{IV.119}$$

то химическому соединению на кривой свойства в системе B—A отвечает точка самоприкосновения. Все эти выводы можно получить из более общих формул, подставляя в них единицы вместо m, n и s.

Интересно выяснить, какой вид будут иметь ветви кривой свойства в системе B—A в том случае, когда выполняется условие (IV.111) и когда данное свойство выражается для вторичных систем не прямыми линиями, а какими-либо кривыми. Тогда можно написать формулы перехода от систем I (B—S) и II (S—A) к системе B—A для левой ветви системы B—A

$$X = \frac{m}{s}x \quad \text{и} \quad x = \frac{s}{m}X \tag{IV.120}$$

и для правой ветви системы B—A

$$X = (nx + m)/s \quad \text{и} \quad x = (sX - m)/n. \tag{IV.121}$$

Эти выражения могут быть получены из более общих формул (IV.101) — (IV.104). Формулы (IV.120) и (IV.121) показывают, что x и X связаны друг

с другом линейными зависимостями. Так как линейная подстановка вообще не изменяет характера уравнения, а значит и типа кривой, т. е. прямая остается прямой, гипербола — гиперболой и т. д. [1], то при этом переходе кривая свойства хотя и подвергается некоторой деформации, но не изменяет своего общего характера.

Если свойство во вторичных системах выражается не прямыми линиями, а кривыми, но не соблюдается условие (IV.111), то ясно, что при переходе к системе B—A мы получим некоторые кривые, которые тем сильнее отклоняются от гипербол, выражаемых уравнениями (IV.108) и (IV.109), чем сильнее отклоняется от аддитивности данное свойство. Однако видно, что эти кривые будут, вообще говоря, пересекаться в точке, отвечающей химическому соединению. Таким образом, и в этом случае химическому соединению будет отвечать сингулярная точка.

Случаи образования нескольких соединений при условиях, принятых в начале настоящего раздела, рассмотрены в [11, 12].

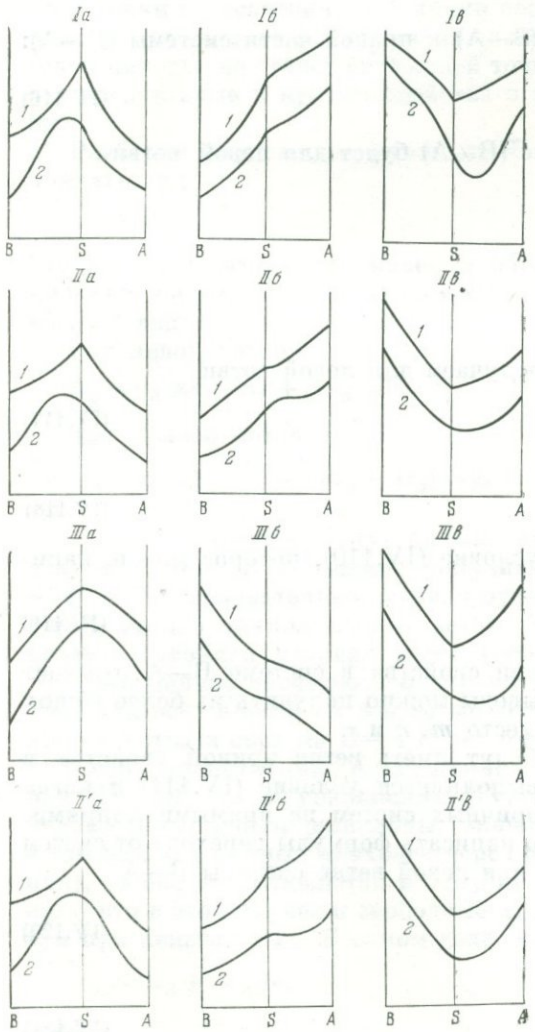


Рис. IV.12. Типы кривых свойства двойных рациональных (2) и иррациональных (1) систем

IV.7. Типы диаграмм кривых свойств в случае образования недиссоциированного соединения (при аддитивности данного свойства для вторичных систем)

Руководствуясь положениями, изложенными в предыдущем разделе и приняв во внимание все возможные комбинации расположения прямой в системах, образованных химическим соединением S с компонентами B и A, Трифонов [13] вывел для случая образования в системе B—A недиссоциирующего соединения (рациональные системы), описываемые ниже 9 типов диаграмм, которые можно разбить на три класса.

I. Если сумма числа молекул в левой части химического уравнения больше аналогичной суммы в правой части ($m + n > s$), то получаем три типа, изображенные на рис. IV.12 кривыми *Iа*, *Iб*, *Iв*.

II. Если эти суммы равны ($m + n = s$), то будем также иметь три типа кривых *IIа*, *IIб*, *IIв*.

III. Если, наконец, сумма числа молекул в левой части химического уравнения меньше аналогичной суммы в правой части ($m + n < s$), то получаются три типа кривых: *IIIа*, *IIIб*, *IIIв*.

---

[1] Само собой разумеется, что при таком преобразовании окружность переходит в эллипс, но окружность представляет собой частный случай эллипса.

Если данное свойство в системах, образованных недиссоциированным химическим соединением с компонентами, т. е. в системах I (B—S) и II (S—A), несколько отклоняются от аддитивности, то после перехода к системе B—A кривые свойства будут отклоняться от кривых, выраженных уравнениями (IV.92) и (IV.93), и полученные диаграммы будут несколько отклоняться от диаграмм, изображенных на рис. IV.12 [1]. Например, если для случая *IIa* ($m + n = s$) в системе B—S кривая поднимается слева направо, а в системе S—A опускается слева направо, во вторичных системах I (B—S) и II (S—A) вместо прямых будут отрицательные кривые, то и в системе B—A вместо прямых получатся отрицательные же кривые.

Если данное соединение S в системе B—A частично диссоциировано (иррациональная система), то узловая точка (пересечение ветвей кривой свойства) на диаграмме исчезнет и заменится плавным переходом одной ветви кривой в другую. Сами ветви при этом в большей или меньшей степени деформируются. Вместо сингулярных точек (узловых и самоприкосновения) получаются экстремумы и точки перегиба, положение которых может и не соответствовать составу образующегося химического соединения. Например, вместо кривых *1* (экстенсивные свойства) (см. рис. IV.12) могут получиться кривые *2*. При этом надо заметить, что в зависимости от изображаемого свойства направление кривизны может быть и отличным от того, которое указано на этих рисунках. Необходимо иметь в виду, что кривые *2* расположены несколько ниже по сравнению с кривыми *1*, чтобы избежать их наложения друг на друга. На самом же деле точки, отвечающие чистым компонентам, должны на обеих кривых совпадать.

IV.8. Применение правила фаз

Рассмотрим теперь применение правила фаз к двойным системам. Это правило выражается формулой

$$\varphi + v = k + 2.$$

В данном случае число компонентов k, равное двум, число фаз φ и число степеней свободы v связаны следующей формулой:

$$v = 4 - \varphi. \qquad \text{(IV.122)}$$

Аналогично для случаев, когда один из параметров (чаще всего температура или давление) принят постоянным, получим из формулы (IV.122)

$$v = 3 - \varphi. \qquad \text{(IV.123)}$$

Ниже приведены числа степеней свободы (v) для того или иного числа фаз (φ), определенные из формул (IV.122) и (IV.123):

$\varphi =$	1	2	3	4
v (IV.122)	3	2	1	0
v (IV.123) (условная вариантность)	2	1	0	—

Следовательно, равновесие является нонвариантным, когда имеется четыре сосуществующие фазы. Тогда все параметры имеют строго определенное значение. Если же один из параметров задан заранее, то сосуществование четырех фаз вообще невозможно (см. раздел II.4).

---

[1] На рис. IV.12 представлены схемы, а не точные чертежи, на которых кривые выражаются уравнениями (IV.108) и (IV.109).

IV.9. Общие свойства изобарного потенциала

При построении диаграмм состояния двойных систем обычно принимают давление постоянным. Условием равновесия при постоянных температуре и давлении является постоянство изобарного потенциала, условием же устойчивости равновесия при постоянстве этих параметров является минимум изобарного потенциала. Если система при постоянных температуре и давлении может претерпевать изменения, то самопроизвольно идут только те из них, при которых изобарный потенциал уменьшается. Таким образом, после того как изобарный потенциал принял минимальное значение, система уже не может самопроизвольно изменять свое состояние — это состояние и будет наиболее устойчивым. Пусть при постоянных температуре и давлении одна и та же система может находиться в двух состояниях, например, в виде раствора и в виде механической смеси. Чтобы решить вопрос о том, какое из этих двух состояний устойчивее, надо сравнить изобарные потенциалы системы в этих двух состояниях. Если, например, изобарный потенциал системы в виде раствора больше, чем для той же системы в виде механической смеси, то раствор самопроизвольно переходит в состояние смеси, т. е. раствор менее устойчив, чем механическая смесь.

Докажем, что при постоянных температуре и давлении изобарный потенциал при механическом смешении есть величина аддитивная. Рассмотрим две системы — систему I и систему II. Пусть G_1, G_2, U_1, U_2, S_1, S_2, v_1, v_2 — значения изобарных потенциалов, внутренних энергий, энтропий и объемов этих двух систем соответственно. Обе системы имеют общую температуру T и давление p. Смешением систем I и II получим суммарную систему, для которой соответствующие значения указанных выше величин обозначим G, U, S, v. Так как при рассматриваемом процессе обе системы остаются в виде механической смеси, то внутренняя энергия, энтропия и объем аддитивны:

$$U = U_1 + U_2; \qquad S = S_1 + S_2; \qquad v = v_1 + v_2. \tag{IV.124}$$

Для изобарных потенциалов наших систем можно написать следующие выражения:

$$G_1 = U_1 - TS_1 + pv_1; \qquad G_2 = U_2 - TS_2 + pv_2; \qquad G = U - TS + pv. \tag{IV.125}$$

Сложим G_1 и G_2:

$$G_1 + G_2 = U_1 + U_2 - T(S_1 + S_2) + p(v_1 + v_2)$$

или, принимая во внимание (IV.124) и (IV.125),

$$G_1 + G_2 = U - TS + pv = G,$$

что и требовалось доказать. Из этого вывода ясно, что, если смешение систем I и II сопровождается взаимодействием, например растворением или образованием соединения, то термодинамический потенциал уже не будет аддитивной величиной.

Из формул (IV.125) видно, что значение изобарного потенциала зависит от массы вещества, входящего в состав системы, так как от этой массы зависят внутренняя энергия, энтропия и объем. Будем поэтому для определенности говорить в дальнейшем об изобарном потенциале единицы массы, причем этой единицей может быть как весовая, в частности 1 *г* (удельный изобарный потенциал), так и химическая — 1 моль (мольный изобарный потенциал).

Докажем, что величина удельного изобарного потенциала механической смеси двух компонентов может быть вычислена по правилу смешения из ее значений для компонентов. Пусть система образована двумя компонентами A и B, удельные изобарные потенциалы которых равны G_A и G_B. Рассмотрим смесь, образованную x_A весовыми долями компонента A и x_B весовыми долями компонента B. Пусть ее удельный изобарный потенциал равен G. Изобар-

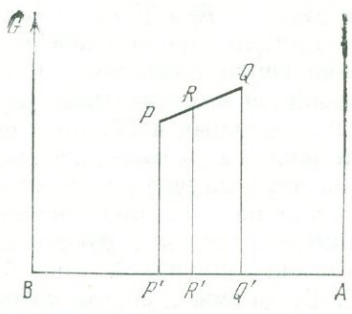


Рис. IV.13. Изотерма изобарного потенциала механической смеси

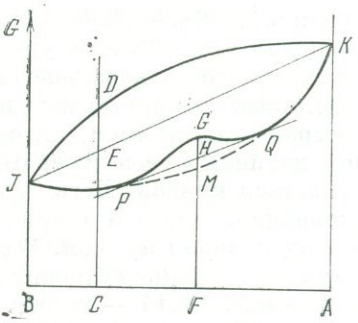


Рис. IV.14. Изотерма изобарного потенциала раствора

ные потенциалы количеств веществ A и B, содержащихся в одной весовой части смеси, равны $G_A x_A$ и $G_B x_B$, и сумма их равна изобарному потенциалу одной весовой части смеси, т. е. удельному изобарному потенциалу:

$$G = G_A x_A + G_B x_B. \qquad \text{(IV.126)}$$

Формула (IV.126) показывает, что удельный изобарный потенциал механической смеси компонентов может быть вычислен по правилу смешения. Так же легко доказать это положение и для случая, когда смесь образуется из любых фаз, например из двух твердых растворов.

Пусть смешением p весовых частей фазы P и q весовых частей фазы Q получено r весовых частей механической смеси R (рис. IV.13). Удельные изобарные потенциалы фаз P, Q и их механической смеси R обозначены G_P, G_Q, G_R. Тогда изобарный потенциал p весовых частей P равен pG_P, а q весовых частей Q соответственно qG_Q. Изобарный потенциал r весовых частей R, образовавшихся при смешении, будет равен, с одной стороны, $pG_P + qG_Q$, а с другой, rG_R. Приравнивая эти величины, получаем

$$rG_R = = pG_P + qG_Q, \qquad \text{(IV.127)}$$

причем $r = p + q$.

Из (IV.127) получаем

$$G_R = \frac{p}{r} G_P + \frac{q}{r} G_Q, \qquad \text{(IV.128)}$$

что и доказывает приведенное выше положение.

Легко показать также, что удельный изобарный потенциал смеси фаз P и Q находится в линейной зависимости от весовых долей компонентов. Пусть весовые доли A в фазах P и Q и в их механической смеси R будут x_P, x_Q и x. Тогда из рис. IV.13 по правилу рычага следует:

$$p/r = R'Q'/P'Q' \quad \text{и} \quad q/r = P'R'/P'Q'.$$

Далее из той же формулы

$$R'Q' = x_Q - x; \quad P'R' = x - x_P; \quad P'Q' = x_Q - x_P.$$

После подстановки в формулу (IV.128) получаем

$$G_R = \frac{x_Q - x}{x_Q - x_P} G_P + \frac{x - x_P}{x_Q - x_P} G_Q$$

или, после некоторых преобразований,

$$G_R = \frac{G_Q - G_P}{x_Q - x_P} x + \frac{G_P x_Q - G_Q x_P}{x_Q - x_P}. \qquad \text{(IV.129)}$$

Так как величины $(G_Q - G_P)/(x_Q - x_P)$ и $(G_P x_Q - G_Q x_P)/(x_Q - x_P)$ постоянны, то уравнение (IV.129) есть уравнение прямой, проходящей через точки P и Q. Таким образом, указанное выше положение доказано.

Если удельный изобарный потенциал двойной механической смеси геометрически выражается прямой, то, очевидно, удельный изобарный потенциал однородной двойной смеси (твердый или жидкий раствор, газовая смесь) будет выражаться кривой. Легко показать, что в случае устойчивости полученной однородной смеси эта кривая должна на всем протяжении лежать ниже своей аддитивной прямой. В самом деле, допустим, что кривая удельного изобарного потенциала лежит выше своей аддитивной прямой, как это изображено на рис. IV.14 — кривая JDK. Тогда смесь, состав которой изображается точкой C, можно мыслить либо в виде раствора, либо в виде механической смеси. В первом случае удельный изобарный потенциал ее будет изображаться ординатой CD, во втором — ординатой CE. Так как $CD > CE$, то удельный изобарный потенциал в первом случае будет больше, чем во втором, т. е. второе состояние более устойчиво, и раствор будет самопроизвольно распадаться на механическую смесь компонентов.

Для того чтобы раствор был устойчив, необходимо, чтобы его удельный изобарный потенциал был меньше удельного изобарного потенциала механической смеси, т. е. соответствующая кривая должна лежать под своей аддитивной прямой. Легко убедиться, что эта кривая должна на всем своем протяжении быть обращенной вверх вогнутостью. Допустим обратное: пусть кривая удельного изобарного потенциала $JPGQK$ (см. рис. IV.14) имеет участок PGQ, обращенный вверх выпуклостью. Тогда можно провести прямую PQ, которая касается нашей кривой в двух точках P и Q, являющихся концами указанного выше участка кривой, обращенного вверх выпуклостью. Возьмем систему F, состав которой лежит между составами двух растворов, отвечающих точкам касания P и Q. Систему F можно мыслить в двух состояниях: в состоянии раствора — тогда удельный изобарный потенциал ее будет изображаться ординатой FG, и в состоянии механической смеси двух предельных растворов P и Q — тогда удельный изобарный потенциал ее будет изображаться ординатой FH. Так как длина отрезка FG больше длины отрезка FH, то первое состояние системы будет менее устойчивым, чем второе, и раствор G самопроизвольно распадается на механическую смесь двух предельных растворов P и Q, т. е. компоненты A и B не будут обладать полной взаимной растворимостью друг в друге.

Таким образом, если компоненты обладают полной взаимной растворимостью, то на кривой удельного изобарного потенциала не может быть участков, аналогичных участку PGQ, в которых кривая обращена вверх выпуклостью. Вообще эта кривая должна быть такова, чтобы любой ее участок лежал под хордой, стягивающей ее концы, а следовательно, она на всем своем протяжении должна быть обращена вверх вогнутостью.

Итак, если компоненты образуют непрерывный ряд растворов, то кривая удельного изобарного потенциала лежит ниже своей аддитивной прямой и на всем свое протяжении обращена вверх вогнутостью. Если же на этой кривой есть участок, обращенный вверх выпуклостью (например, участок PGQ), то системы, состав которых изображается точками, лежащими в указанном участке, распадаются на смесь двух предельных растворов. Для определения их состава следует провести к кривой касательную, имеющую с ней две точки касания (точки P и Q); точки касания и укажут составы этих двух предельных растворов.

Кроме того, докажем, что ординаты, отвечающие компонентам, являются касательными к изотермам изобарного потенциала. Как известно из термодинамики, для идеальной двойной системы

$$\mu_A = RT \ln X; \qquad \mu_B = RT \ln (1 - X), \tag{IV.130}$$

где μ_A и μ_B — химические потенциалы компонентов A и B; X — мольные доли компонента A.

Известно также, что

$$G = \mu_A X + \mu_B (1 - X), \tag{IV.131}$$

Подставим значения μ_A и μ_B из формул (IV.130):

$$G = RTX \ln X + RT(1 - X) \ln (1 - X).$$

Дифференцируя это выражение, получаем

$$\frac{dG}{dX} = RT \ln X - RT \ln (1 - X).$$

Отсюда

$$\left(\frac{dG}{dX}\right)_{X=0} = -\infty; \tag{IV.132}$$

$$\left(\frac{dG}{dX}\right)_{X=1} = +\infty. \tag{IV.133}$$

Формулы (IV.132) и (IV.133) показывают, что при $X = 0$ и $X = 1$ угловой коэффициент касательной к кривой изобарного потенциала обращается в бесконечность, иными словами, касательная, проведенная через точки, отвечающие $x = 0$ и $x = 1$, перпендикулярна к оси состава. Значит оси ординат сливаются в этих точках с касательными к кривой изобарного потенциала. Из формулы (IV.132) следует, что кривая изобарного потенциала в своем начале идет, опускаясь, а из формулы (IV.133),— что кривая изобарного потенциала в конце идет, поднимаясь.

Пусть изотерма удельного изобарного потенциала двойной системы B—A, образующей при данной температуре непрерывный ряд жидких растворов, изображается кривой $B'CA'$ (рис. IV.15). Рассмотрим случай, когда температура плавления компонента A ниже указанной. Тогда точка, изображающая удельный изобарный потенциал твердого A, при данной температуре должна лежать выше конечной точки кривой A' (например, точки A''). Точка A' дает значение удельного изобарного потенциала расплавленного A, а твердое тело обладает выше своей точки плавления большим удельным изобарным потенциалом, чем то же тело в расплавленном состоянии, так как при этой температуре твердое состояние абсолютно неустойчиво.

Если температура, для которой дана диаграмма, ниже точки плавления компонента A, то точка, отвечающая удельному изобарному потенциалу компонента A в твердом состоянии, будет лежать ниже концевой точки A', так как при этой температуре для компонента A более устойчиво твердое состояние. Пусть эта точка будет A'''. Но тогда можно из точки A'' провести касательную к кривой $B'CA'$. Точка касания C дает состав раствора, находящегося при данной температуре в равновесии с твердым A. В самом деле, любая система, например система D′, точка состава которой D', лежащая между точкой C' (конец абсциссы точки касания) и точкой A, может быть мыслима в двух состояниях: в виде раствора — тогда удельный изобарный потенциал ее изображается отрезком $D'D$, или в виде механической смеси твердого компонента A и раствора C′ — тогда удельный изобарный потенциал ее изобразится точкой F. Так как $D'D > D'F$, то второе состояние более устойчиво, и любая система, точка состава которой лежит между C′ и A, будет представлять собой устойчивую механическую смесь твердого A и раствора состава C′. Это означает, что твердое A находится при данной температуре в равновесии с раствором C′.

Если компоненты A и B образуют химическое соединение S, недиссоциированное ни в жидком, ни в твердом состоянии, то изотерма изобарного по-

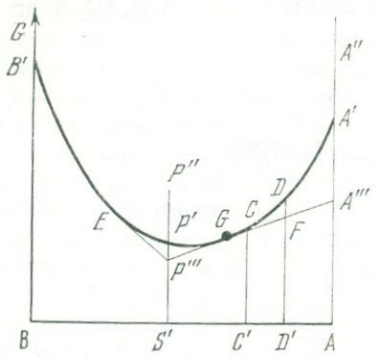


Рис. IV.15. Изотерма изобарного потенциала раствора и находящихся с ним в равновесии твердых фаз

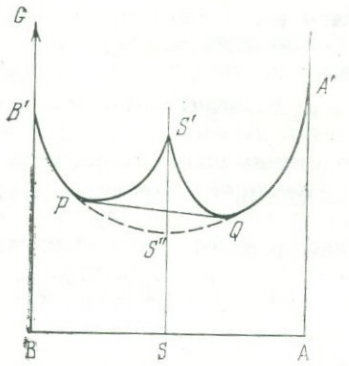


Рис. IV.16. Изотерма изобарного потенциала раствора, в котором образуется химическое соединение

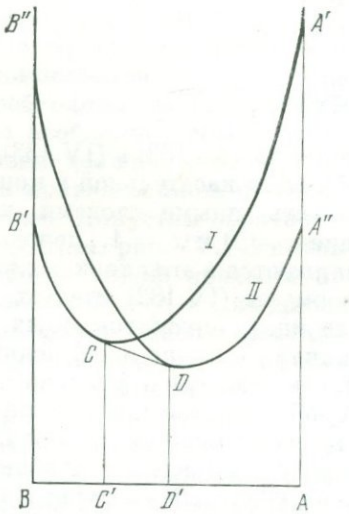


Рис. IV.17. Определение состава двух находящихся в равновесии фаз переменного состава при помощи изотерм изобарного потенциала

тенциала первичной системы B—A в жидком состоянии получится сложением изотерм вторичных систем B—S и S—A с соответствующей деформацией по оси состава (см. раздел IV.6) и будет иметь вид, изображенный на рис. IV.16 линией $B'PS'QA'$.

Точка S, отвечающая химическому соединению, будет точкой возврата. Это следует из того, что ординаты компонентов и соединения будут касательными к концам изотерм изобарного потенциала во вторичных системах B—S и S—A. При переходе к первичной системе следует произвести указанный в разделе IV.6 перерасчет концентрации. Однако и после этого перехода линия SS' остается касательной к соответствующим ветвям изобарного потенциала в первичной системе, что можно показать, взяв производные для удельного изобарного потенциала. До пересчета к системе B—S эта производная для точки S будет $+\infty$ (знак плюс указывает на возрастание функции с возрастанием независимой переменной). После пересчета оно будет равно $+\infty$. Напротив, для системы S—A она равна и до и после пересчета $-\infty$ (знак минус указывает на убывание функции с возрастанием независимой переменной). Эти соотношения имеют место на рис. IV.16.

Таким образом, точка S' на диаграмме первичной системы B—A будет точкой возврата. Если бы при переходе через точку S' производная не меняла знака, то точка S' была бы точкой перегиба.

Однако если соединение S несколько диссоциировано в жидком состоянии, то систему B—A, строго говоря, нельзя разложить на первичные систе-

мы, и вид кривой изобарного потенциала для жидких фаз не может быть такой, какой изображен на рис. IV.16 — $B'S'A'$. В самом деле, проведем к ветвям $B'S'$ и $S'A'$ общую касательную PQ. Систему в интервале PQ можно мыслить в виде раствора или в виде механической смеси фаз P и Q, причем в последнем состоянии она устойчивее (более низкий изобарный потенциал). Поэтому такие растворы будут распадаться на смесь этих фаз. Очевидно, что если указанный распад отсутствует, то кривая изобарного потенциала должна быть на всем своем протяжении обращена вверх вогнутостью (пунктир на рис. IV.16), как и для раствора, в котором отсутствует химическое соединение.

Если компоненты A и B образуют химическое соединение состава S, несколько диссоциированное в жидком состоянии (см. рис. IV.15), то точка удельного изобарного потенциала этого соединения в твердом состоянии будет лежать либо на изотерме удельного изобарного потенциала (P'), либо выше или ниже ее (P'' или P'''), в зависимости от того, будет ли температура, отвечающая нашей диаграмме, равна, выше или ниже точки плавления соединения. В последнем случае (т. е. если взятая температура ниже точки плавления соединения S) из точки P'' можно провести к кривой две касательные $P'''E$ и $P'''G$. Точки касания E и G дадут составы тех растворов, с которыми при данной температуре находится в равновесии химическое соединение [14].

Если в системе из компонентов A и B имеются две фазы переменного состава I и II (такими фазами могут быть, например, твердый и жидкий раствор, два твердых раствора, раствор и пар и т. д.), то при данной температуре каждой из них будет отвечать своя изобара удельного изобарного потенциала: кривая $B'CA'$ для фазы I и кривая $B''DA''$ для фазы II (рис. IV.17). Проведем общую касательную CD к обеим кривым; абсциссы точек касания C и D дадут составы фаз, находящихся в равновесии, так как все системы, точки состава которых попадают в отрезок $C'D'$, можно мыслить в трех состояниях: в виде фазы I, фазы II и в виде механической смеси предельных фаз C и D. Последнее состояние — самое устойчивое, так как ему отвечают самые малые значения удельного изобарного потенциала (изображаемые точками отрезка CD).

Таким образом, при смешении фаз C и D не будет происходить растворения, и они будут оставаться в виде механической смеси. Составы же, изображаемые точками отрезков BC' и $D'A$, будут в виде фаз I и II соответственно.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Д. С. Коржинский.* Физико-химические основы анализа парагенезисов минералов. М., Изд-во АН СССР, 1957.
2. *Н. Ф. Четверухин.* Проективная геометрия. М., Учпедгиз, 1953.
3. *С. М. Дубровский.* ЖФХ, 36, 62 (1962).
4. *С. М. Дубровский.* ЖФХ, 37, 30 (1963).
5. *С. М. Дубровский.* ЖНХ, 8, 746 (1963).
6. *Н. В. Агеев, Д. И. Шойхет.* Термический анализ металлов и сплавов. Л., «Кубуч», 1936.
7. *Г. В. Виноградов, А. И. Красильников.* Атлас номограмм по физико-химическому анализу. М., ГОНТИ, 1940.
8. *В. Я. Аносов.* Геометрия химических диаграммных систем. М., Изд-во АН СССР, 1959.
9. *В. Я. Аносов.* ЖОХ, 39, 237 (1963).
10. *B. Kremtan.* Die Eigenschaften der binaren Flüssigkeitsgemische. Stuttgart, F. Enke, 1916.
11. *А. К. Яхкинд.* ЖФХ, 39, 165 (1965).
12. *А. К. Яхкинд.* Там же, стр. 49.
13. *Н. А. Трифонов.* Изв. СФХА, 12, 103 (1910).
14. *А. Б. Млодзеевский.* Изв. ИФХА, 4, вып. 1 (1928).

Глава V

ПРИНЦИПЫ ПОСТРОЕНИЯ И НЕКОТОРЫЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ, СОДЕРЖАЩИХ ТВЕРДУЮ ФАЗУ

V.1. Построение диаграмм состояния

Важнейшим методом физико-химического анализа, с которого обычно начинается исследование взаимодействия веществ, является построение по экспериментальным данным изобарной диаграммы состояния, так как она указывает принципиально все могущие образоваться из исходных компонентов фазы при температуре плавления и ниже. Эти диаграммы часто называются диаграммами плавкости, что не совсем верно, так как многие из них отражают также особенности системы в затвердевшем состоянии. Диаграммами плавкости; строго говоря, следует называть наиболее высокотемпературную часть диаграмм состояния, т. е. часть, отвечающую равновесиям с участием жидкой и твердой фаз.

Построение диаграммы состояния производится наиболее просто для двойных систем. На отрезке прямой BA, называемой осью состава, или осью концентраций, откладывают содержание компонента А во взятых смесях (выраженное в весовых, мольных или атомных долях или процентах). Тогда левый конец отрезка прямой будет отвечать содержанию чистого компонента В, а правый — компонента А. Из полученных точек восставляют перпендикуляры и на них откладывают числовые значения температур соответствующих фазовых превращений. Получив достаточное количество точек (вершины перпендикуляров) для смесей различных составов, соединяют соответствующие точки линиями, которые в своей совокупности образуют диаграмму состояния системы (в частности, диаграмму плавкости).

Построение диаграмм состояния с числом компонентов более двух будут рассмотрены в главах, посвященных этим системам.

Для построения диаграмм состояния и определения пределов существования образующихся в системе фаз могут быть использованы различные методы, в зависимости от природы изучаемых систем. Наиболее общими методами при построении диаграмм состояния конденсированных систем являются термический анализ и растворимость. Из других методов важную роль играют рентгенофазовый анализ, электронография, определение микроструктуры и другие методы структурного анализа, такие, как измерение электропроводности (или обратного свойства — электросопротивления), магнитных, механических свойств и т. д.

Мы не будем касаться методов измерений различных электрических свойств, как давно известных [1], так и только что входящих в практику физико-химического анализа; они освещены в специальной литературе. Охарактеризуем вкратце лишь наиболее важные и часто применяемые при изучении диаграмм состояния свойства. Остановимся на методе термического анализа, растворимости, микроструктуры как имеющем общее значение вспомогательного метода, применяемого к любому классу веществ (металлы, соли, силикаты, органические вещества и др.). Измерения электропроводности и механических свойств используются главным образом при изучении металличе-

[1] Общий обзор свойств, изучаемых в физико-химическом анализе, составленный по Н. С. Курнакову, представлен в книге Аносова и Погодина [1], а также в книге Берга [2].

ских систем и подробно описаны в соответствующих руководствах по металловедению; мы укажем только на их сущность. Методы же, реже используемые в построении диаграмм состояния, нами не затрагиваются.

V.2. Термический анализ [1]

Термический анализ является одним из основных методов физико-химического анализа, который в настоящее время развился в новое направление — высокочувствительный и совершенный метод фазового анализа, позволяющий исследовать всевозможные превращения простых и сложных систем по сопровождающим эти системы тепловым эффектам.

При осуществлении этого метода широкое развитие получил метод построения кривых нагревания (охлаждения), причем чаще пользуются кривыми охлаждения.

Запись кривых охлаждения (нагревания), независимо от избранного способа определения температур (визуального отсчета или записи на саморегулирующих приборах), производят следующим образом. Вначале исследования систему нагревают до температуры несколько выше ожидаемых температур фазовых превращений. Затем, медленно отводя теплоту от системы, отмечают температуру до полного затвердевания жидкости (расплава) и несколько ниже. В случае визуального отсчета температуры строят график, откладывая по одной оси время (ось времени), по другой — температуру (ось температур). Затем соответствующие точки соединяют линиями и получают кривую время—температура ($\tau - t$), в данном случае кривую охлаждения.

При наличии фазовых превращений в системе плавный ход кривой нарушается. На ней будут наблюдаться остановки в виде изломов, изгибов вследствие выделения теплоты кристаллизации или превращения. Температура системы, соответствующая фазовым превращениям, в течение некоторого времени остается постоянной.

Определение температуры фазовых превращений методом визуального отсчета температур не всегда может быть надежным, так как величины тепловых эффектов могут быть слишком малыми, чтобы вызвать резкое изменение хода кривой время—температура. Даже и в тех случаях, когда эти эффекты и достаточно велики, визуальный метод приводит к ошибкам вследствие субъективного характера отсчета температуры и времени. К тому же он позволяет определять температуру начала и конца кристаллизации (равновесия жидкой и кристаллической фаз или равновесия двух твердых фаз). Определение фазовых превращений в твердом состоянии практически часто невозможно ввиду малых тепловых эффектов, сопровождающих эти превращения.

Кривые нагревания строятся аналогично кривым охлаждения, только при этом температура отмечается при подведении теплоты к системе. Напомним, что необратимые процессы могут быть обнаружены только при нагревании. Сейчас применение этого метода ограниченно.

В настоящее время запись кривых нагревания (охлаждения) производится исключительно с помощью саморегистрирующих приборов, регистрирующих изменение температуры и непрерывность этих измерений. При этом широко используется регистрация температуры и разности температур между исследуемым веществом и эталоном — веществом, не имеющим фазовых превращений в изучаемом интервале температур и обладающим теплопроводностью, близкой к теплопроводности исследуемого вещества. Этот метод получил название дифференциально-термического анализа (ДТА).

---

[1] Под термическим анализом иногда понимают получение кривых нагревания (охлаждения), сужая тем самым содержание этого термина, означающего зависимость температур фазовых превращений от состава, независимо от способа получения.

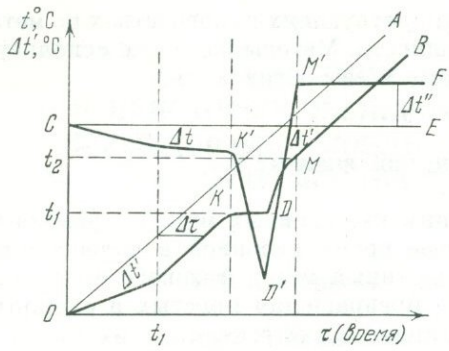


Рис. V.1. Термические кривые

ODB — кривая температуры (простая запись);
OA — линия нагрева печи;
CD'F — кривая разности температур (дифференциальная запись);
CE — нулевая линия дифференциальной записи;
K — температура начала процесса (*K'* — дифференциальная запись);
M (*M'*) — температура конца процесса

Автоматическая регистрация кривых нагревания (охлаждения) в координатах время—температура впервые была предложена Н. С. Курнаковым в 1904 г. [2] и легла в основу всех саморегистрирующих приборов, используемых в нашей стране.

Остановимся вкратце на сущности дифференциально-термического анализа. На рис. V.1 представлены термические кривые простой дифференциальной записи. Из рисунка следует, что в начале нагревания кривая простой записи, указывающая на зависимость время—температура, равномерно поднимается вверх, удаляясь от оси времени. Кривая дифференциальной записи, дающая зависимость время—разность температур, двигается параллельно оси времени. Первая кривая (простая запись) указывает на равномерно повышающуюся температуру в веществе, вторая — на разность температур вещества и эталона; эта разность при отсутствии превращений должна быть равна нулю.

При наличии превращений в веществе, сопровождающихся поглощением или выделением теплоты, равномерный ход простой и дифференциальной записи нарушается. На первой кривой (*0DB*) (простая запись) это выразится заметным изломом (часто слабым). На второй кривой (*CE*) (дифференциальная запись)— резким отклонением от нулевой линии. По окончании превращения разность температур между веществом и эталоном снова будет равна нулю (в идеальном случае), дифференциальная кривая придет в исходное положение, т. е. будет двигаться параллельно оси времени.

Кривая время—температура в начале записи несколько отклоняется от прямой *0A*, отвечающей равномерному нагреву печи. Начиная с τ_1 разность между температурой печи и температурой исследуемого вещества становится постоянной, температурный градиент $\Delta t'$ не зависит от времени. Другой особенностью записи является величина $\Delta\tau$, которая укажет на время, необходимое для прохождения теплоты в печи к образцу.

Кривая дифференциальной записи *CE* в начале нагрева также несколько отклоняется от нулевой линии, начиная с τ_1 становится постоянной (Δt — постоянна). Если при температуре t_1 начинается процесс, идущий с поглощением теплоты, то происходит увеличение $\Delta t'$ и значительно большее увеличение Δt. Чем больше Δt, тем больше скорость превращения, т. е. тем большее количество вещества претерпевает превращение в единицу времени. Наконец, вещества становится настолько мало, что поглощение теплоты не будет компенсировать приток тепловой энергии от нагревателя. Кривая дифференциальной записи, пройдя через минимум *D'*, будет приближаться к исходному положению. Начиная с t_2 вновь остается постоянной разность $\Delta t''$. Но она будет несколько отличаться от первоначальной величины вследствие изменения теплофизических свойств системы в процессе фазового превращения.

Аналогичные рассуждения можно привести относительно процессов, протекающих с выделением теплоты. Напомним, что процессы, сопровождающие

поглощение теплоты, отмечают на термограммах минимумами, а с выделением теплоты — максимумами. Минимумы и максимумы в дифференциально-термическом анализе принято называть эндотермическими и экзотермическими пиками [1—10].

Особенности кривых нагревания и охлаждения будут рассмотрены при описании различных типов диаграмм состояния.

Температуры начала кристаллизации в некоторых случаях могут быть определены визуально, путем наблюдения за исчезновением и появлением кристаллической фазы при нагревании и охлаждении исследуемого вещества. Наблюдение повторяют до получения близких температурных значений, идущих непосредственно друг за другом. Температуре превращения будет отвечать среднее из двух последних измерений. Для получения однозначных результатов исследуемые образцы охлаждают и нагревают по возможности с одинаковой скоростью и при непрерывном перемешивании. Перемешивание расплава обеспечивает образование мелких кристаллов, что способствует сравнительно быстрому приближению к равновесию в системе. Получив таким образом ряд значений температур, отвечающих началу кристаллизации смесей, при соответствующем изменении концентрации, строят диаграмму в координатах концентрация—температура. Этот метод получил в нашей стране название визуально-политермического [10, 13, 19].

Визуально-политермический метод применим лишь в том случае, если расплав прозрачен, что имеет место для многих органических и неорганических веществ. Метод неприменим для исследования непрозрачных и сильно окрашенных веществ. Недостатком метода является и его субъективность: возможны ошибки, вносимые экспериментатором при визуальном наблюдении. Несмотря на указанные недостатки, визуально-политермический метод благодаря его простоте широко применяется.

Укажем еще на так называемый статический метод, или метод закалки [11, 12], который заключается в следующем: исследуемый образец выдерживают достаточное время при температуре до наступления равновесия. Затем его подвергают закалке, т. е. очень быстрому охлаждению с целью зафиксировать состояние системы при заданной температуре, и затем исследуют структуру сплавов. Статический метод применяется для исследования систем с плохо кристаллизующимися расплавами, а также для исследования высокотемпературных равновесий между твердыми фазами.

V.3. Метод растворимости [13, 19]

Диаграмма растворимости дает зависимость между температурой и концентрацией раствора, находящегося в равновесии с твердой фазой, т. е. то же, что и диаграмма плавкости. В отличие от диаграмм состояния, на диаграммах растворимости не рассматриваются области, отвечающие более низким температурам. Экспериментально растворимость определяется чаще всего изотермическим методом, который заключается в следующем. В сосуд для определения растворимости помещают растворитель в нужном количестве и растворимое вещество, причем оно берется в количестве, несколько большем, чем это требуется для получения насыщенного им раствора. Насыщение производят при энергичном перемешивании и постоянной температуре до достижения равновесия в системе. Затем определяют концентрацию вещества (веществ) в данном растворе [13, 19]. Получив значения растворимости для различных температур, строят диаграмму растворимости, откладывая на оси абсцисс значения концентрации насыщенных растворов (растворимостей), а на оси ординат — соответствующие им температуры (или наоборот, на оси абсцисс — температуры, а на оси ординат — концентрации). Такая диаграмма, как видим, по существу не отличается от диаграммы плавкости. (Подробнее см. гл. XIV.)

V.4. Метод микроструктуры

Термический анализ при изучении фазовых превращений дает возможность установить изменение температур нонвариантных и моновариантных равновесий в системах в зависимости от состава. Для распознавания фаз наиболее простым и доступным методом является метод микроструктуры.

Под микроскопом наблюдают микроструктуры сплавов в отраженном или проходящем свете, в зависимости от природы изучаемых систем. Если они непрозрачны (металлы и многие их окислы и др.), наблюдения производят в отраженном свете с помощью металлографического микроскопа. Для этого исследуемый образец доводят до полного затвердевания и «отжигают», т. е. выдерживают длительное время, от нескольких часов до многих месяцев, при соответствующей температуре для установления равновесия в системе. Отжиг производится при такой температуре, при которой подвижность частиц (атомов, молекул, ионов) достаточно велика. Продолжительность отжига зависит от природы исходных веществ и задач, поставленных экспериментатором. Она определяется рядом предварительных опытов. По истечении установленного времени сплавы закаляют — быстро охлаждают, чтобы сохранить их структуру, отвечающую температуре отжига. Закаленные образцы с различными количественными отношениями исходных компонентов подвергают шлифовке и травлению. Травление производят жидкостью (кислотой, смесью кислот и т. д.), медленно разъедающей сплав, причем кристаллы разного вида должны разъедаться в разной степени. На шлифе образуется некоторый рельеф, что дает возможность различить более четко фазы системы. Если наблюдаемые под микроскопом образцы будут иметь более или менее четко выраженный рельеф, то микроструктуру сплавов фотографируют.

Проведя таким образом отжиг сплавов при разных температурах для ряда смесей, от чистого компонента B до чистого компонента A, и исследуя их, как сказано выше, устанавливают число фаз в системе, их природу в зависимости от температуры отжига и состава.

Если исследуемые вещества прозрачны (многие органические и неорганические вещества), то микроскопические исследования проводят в проходящем свете, для чего при соблюдении необходимых предосторожностей готовят тонкие прозрачные шлифы. Если имеют дело с низкоплавкими веществами, то для исследования под микроскопом небольшое количество вещества расплавляют на предметном стекле и дают ему застыть. Приспособив к микроскопу нагревательный столик, можно проводить наблюдение за ходом кристаллизации жидкости (расплава) и фиксировать происходящие изменения в структуре выпавших кристаллов. Наблюдаемые под микроскопом структуры фотографируют, а процессы образования и изменения их иногда подвергают киносъемке. Для идентификации отдельных зерен, видимых под микроскопом, определяются их оптические свойства (чаще всего показатель преломления) иммерсионным методом [15]. Для той же цели применяют определение микротвердости, т. е. твердости отдельных зерен [14, 16].

Микроскопический, рентгенографический и другие методы распознавания фаз широко применяются также при исследовании растворимости.

V.5. Некоторые физические свойства, используемые в физико-химическом анализе

Для определения границ областей фаз на диаграммах состояния конденсированных систем, особенно металлических, наибольшее значение имеют из электрических свойств — удельное сопротивление, удельная электропроводность и температурный коэффициент сопротивления; из механических —

твердость и давление истечения. Эти свойства изучаются также для суждения о природе фаз.

Методы измерения величин, характеризующих указанные электрические свойства, рассматриваться не будут, так как это известно из курса физики. Обратим внимание только на некоторые стороны данного вопроса. Само собой разумеется, что эти методы применяются в физико-химическом анализе для изучения систем, обладающих значительной электропроводностью (главным образом металлических) [1, 11, 16—18].

При постоянных внешних условиях сопротивление R в образце будет зависеть от природы проводника и его формы, т. е. длины l и площади поперечного сечения ω. Связь между этими величинами выражается формулой

$$R = \rho \frac{l}{\omega},$$

где ρ — удельное сопротивление. Значение l выражают в сантиметрах, а ω — в квадратных сантиметрах, тогда размерность ρ будет выражаться в ом-сантиметрах. Для металлов и их сплавов, вообще для хороших проводников, выраженное таким образом удельное сопротивление является чрезвычайно малой величиной, поэтому при работе с такими объектами длину образцов (l) часто дают в метрах, а площадь поперечного сечения (ω) — в квадратных миллиметрах. Тогда ρ выражается в ом-квадратных миллиметрах на метр.

Механическими свойствами, наиболее часто применяемыми в физико-химическом анализе, также главным образом при изучении металлических систем (хотя есть попытки применить их и к другим объектам, например к солям и органическим веществам), являются твердость [14] и давление истечения. Под твердостью понимается сопротивление материала вдавливанию или царапанию.

Применяются следующие методы определения твердости: 1) вдавливание в образец шарика из более твердого материала, чем исследуемый образец, например из закаленной стали (твердость по Бринелю H_B); 2) вдавливание алмазного конуса с углом заострения 120° и слегка закругленным острием при применении стандартных нагрузок (шкала A — 60 *кг* и шкала C — 150 *кг*), твердость по Роквеллу R_A и R_C); 3) вдавливание алмазной пирамиды с углом 136° между противоположными углами и квадратным основанием при ряде стандартных нагрузок (твердость по Виккерсу H_V).

Применяют еще определение микротвердости [16], т. е. твердости отдельных зерен сплава. При этом обычно употребляют идентор (то тело, которое вдавливается) в виде пирамиды. Вдавливание производят под микроскопом.

Давление истечения — это давление, при котором вещество вдавливается поршнем в цилиндрическом сосуде с отверстием в дне. После того как установится непрерывная струя, что будет указывать на установление постоянного давления образца, вычисляют давление истечения F по формуле

$$F = P/\omega,$$

где P — сила, действующая на поршень при установившемся давлении истечения; ω — площадь поперечного сечения поршня. Выражают значения F в *кГ/мм*^{2}.

ЛИТЕРАТУРА

1. *В. Я. Аносов, С. А. Погодин.* Основные начала физико-химического анализа. М.— Л., Изд-во АН СССР, 1947.
2. *Н. С. Курнаков.* ЖРФХО, 36, 844 (1904).
3. *Н. В. Агеев, Д. Н. Шойхет.* Термический анализ металлов и сплавов. Л., «Кубуч», 1936.
4. *Л. Г. Берг, А. В. Николаев, Е. Я. Роде.* Термография. М., Изд-во АН СССР, 1944.
5. *Л. Г. Берг.* Введение в термографию. М., «Наука», 1969.

6. *Г. О. Пилоян.* Введение в термический анализ. М., «Наука», 1964.
7. *Л. Г. Берг, Н. П. Бурмистрова, М. И. Озерова, Г. Г. Цуринов.* Практическое руководство по термографии. Изд. Казанского гос. ун-та, 1967.
8. *D. Shaltz.* Differential-thermoanalyse. Berlin, 1969.
9. Differential Thermal Analysis. London, Acad. Press, v. 1, 1970; v. 2, 1973.
10. *В. Я. Аносов, Н. П. Бурмистрова, М. И. Озерова, Г. Г. Цуринов.* Практическое руководство по физико-химическому анализу. Конденсированные неметаллические системы. Изд. Казанского гос. ун-та, 1971.
11. *В. Юм-Розери, Дж. Христиан, В. Пирсон.* Диаграммы равновесия металлических систем. М., Гос. научно-техн. изд-во лит-ры по черной и цветной металлургии, 1965.
12. *В. Эйтель.* Физическая химия силикатов. Л., ОНТИ, 1936.
13. *В. Я. Аносов, М. И. Озерова, Н. П. Бурмистрова, А. П. Щедрина.* Пособие по практическим занятиям по физико-химическому анализу. Растворимость. Изд. Казанского гос. ун-та, 1969.
14. *Д. Б. Богобаридзе.* Твердость и методы ее измерения. М., Машгиз, 1962.
15. *Г. Б. Бокий.* Кристаллооптический анализ. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1944.
16. *В. М. Глазов, В. Н. Виноградова.* Сб. «Методы испытания на микротвердость. Приборы». М., «Наука», 1965.
17. Сб. «Общие закономерности в строении диаграмм состояния металлических систем». Под ред. *Н. В. Агеева.* М., «Наука», 1973.
18. Сб. «Теоретические и экспериментальные методы исследования диаграмм состояния металлических систем». Под ред. *Н. В. Агеева.* М., «Наука», 1969.
19. *А. Г. Бергман, Н. П. Лужная.* Физико-химические основы изучения и использования соляных месторождений хлорид-сульфатного типа. М., Изд-во АН СССР, 1951.

Глава VI

ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ ДВОЙНЫХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ БЕЗ ПРЕВРАЩЕНИЙ В ТВЕРДЫХ ФАЗАХ

VI.1. Термодинамический вывод диаграммы состояния системы с простой эвтектикой

Наиболее фундаментальным представляется вывод, исходящий непосредственно из положений и понятий термодинамики, т. е. из изобарных потенциалов, общие свойства которых приведены в разделе IV.9. Термодинамические выводы диаграммы были сделаны в основном в конце прошлого и начале нынешнего века Ван Рейном, Ван Алкемаде и Розебомом, а из русских ученых — Витторфом, который, кроме того, подробно изложил на русском языке и работы указанных авторов [1].

Рассмотрим изотермы удельных изобарных потенциалов расплавов двойной системы B—A для разных температур. Установим, какие фазы находятся в равновесии при той или иной температуре, и построим диаграмму зависимости температур от состава системы, т. е. диаграмму состояния.

На рис. VI.1[1] изображены изотермические диаграммы удельного изобарного потенциала этой системы в жидком состоянии для температур $t_1 > t_2 > t_3 > t_4 > t_5 > t_6$ (диаграммы *I*—*VI*; *VII* — полученная из них диаграмма состояния). Точками A_s и B_s на всех диаграммах обозначены удельные изобарные потенциалы компонентов в твердом состоянии. Точки A_l и B_l (концевые точки кривых) относятся к тем же компонентам в жидком состоянии.

[1] Значения изобарных потенциалов в жидком и твердом состоянии обозначаются индексами *l* и *s*.

Пусть температура t_1 выше температуры плавления более высокоплавкого компонента А. При этой температуре точки A_s и B_s лежат соответственно выше точек A_l и B_l (диаграмма *I*). Следовательно, смеси всех составов при температуре t_1 будут в жидком состоянии. При понижении температуры изобарный потенциал возрастает, так как $dG/dT = -S$, где S — энтропия, величина всегда положительная. Энтропия одного и того же вещества в жидком состоянии больше, чем в твердом при той же температуре, поэтому с понижением температуры изобарный потенциал жидкости возрастает быстрее, чем твердого тела. Вследствие этого при более низких температурах устойчиво твердое вещество. Эти различия в температурном ходе изобарного потенциала твердых и жидких веществ обусловливают и вывод диаграммы с начала кристаллизации расплавов, для которого важно относительное движение точек A_s (B_s) и A_l (B_l). При понижении температуры точка A_s сближается с точкой A_l, а точка B_s — с B_l, и при температуре плавления компонента А (t_2) точки A_s и A_l совпадают, точка же B_s лежит пока еще выше B_l, и при температуре t_2 компонент В находится в расплавленном состоянии (диаграмма *II*).

Диаграмма *III* соответствует t_3 — температуре плавления компонента В; точки B_s и B_l совпадают. Точка A_s находится ниже A_l. Проведем из точки A_s касательную к кривой и через точку касания D — вертикальную линию. Отметим на диаграмме состояния (диаграмма *VII*) температуру t_3 и проведем соответствующую ей изотермическую прямую Ft_3. Точка пересечения прямой Ft_3 с указанной выше вертикальной прямой (точка D') указывает температуру начала затвердевания системы с составом, изображаемым точкой D. Кроме того, отметим на диаграмме точки плавления компонентов А и В (точки C и F).

При дальнейшем понижении температуры до t_4 (диаграмма *IV*), которая немного ниже температуры плавления более низкоплавкого компонента В, обе точки A_s и B_s по сравнению с A_l и B_l окажутся еще ниже, чем при температуре t_3. Из этих точек можно провести касательные к кривой, причем точки касания G и H дают составы растворов, находящихся при этой температуре в равновесии с твердым А и соответственно с твердым В. Точка G, как легко видеть, будет лежать левее, чем точка D диаграммы *VII*. Пользуясь диаграммой *VII*, получим соответствующие точки H' и G' на диаграмме состояния при помощи описанного выше приема. При продолжающемся падении температуры точки A_s и B_s будут претерпевать дальнейшее понижение относительно A_l и B_l, вследствие чего точки касания G и H будут двигаться навстречу друг другу (первая налево, а вторая направо). Наконец, при температуре t_5 (диаграмма *V*), когда обе точки касания встре-

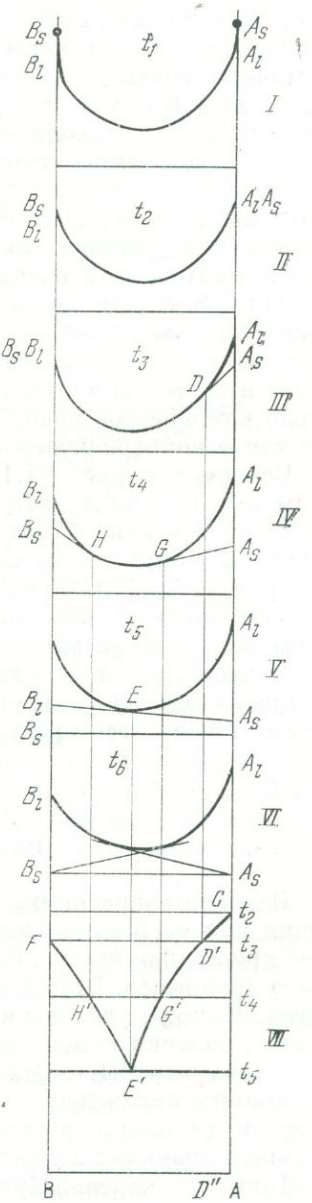


Рис. VI.1. Вывод диаграммы состояния двойной системы с простой эвтектикой из изотермы изобарного потенциала

тятся в точке E, обе касательные сольются в одну прямую. Это означает, что при этой температуре оба твердых компонента находятся в равновесии с одним и тем же раствором, состав которого дается точкой E. Перенесем уже описанным способом точку E на диаграмму состояния и получим точку E'.

Если соединить точки, полученные указанным выше способом на диаграмме *VII*, то получим две линии температур начала затвердевания: $FH'E'$, отвечающую выделению компонента B, и $CD'G'E'$, отвечающую выделению компонента A. Таким образом, кривая температур начала кристаллизации диаграммы состояния окажется построенной. Эта кривая называется ликвидусом и состоит из двух ветвей, соответствующих кристаллизации того и другого компонента. Ветви пересекаются в точке E', которая будет изображать состояние раствора (расплава), находящегося в равновесии одновременно с твердыми B и A. Раствор, находящийся в равновесии с двумя твердыми фазами, называется двояконасыщенным. При продолжающемся отнятии теплоты от системы температура и состав жидкости, состояние которой определяется точкой E', постоянны. Расплав E′ называется эвтектическим или жидкой эвтектикой. Затвердевшая жидкая эвтектика называется твердой эвтектикой (по валовому составу они тождественны), а температура, при которой жидкая эвтектика затвердевает,— эвтектической температурой. Точка E', изображающая состояние жидкой эвтектики (фигуративная точка жидкой эвтектики), называется эвтектической точкой. Когда это не может повести к недоразумению, употребляют один термин — эвтектика, объединяя и температуру, и состав эвтектической точки. Так как в эвтектике двойной системы число компонентов равно двум, число фаз — трем, а давление постоянно, то эта точка нонвариантная (точнее, условно-нонвариантная).

Вернемся к рис. VI.1. При дальнейшем понижении температуры (диаграмма *VI*) точки A_s и B_s и соединяющая их прямая еще более опустятся по отношению к кривой. Из этих точек можно, конечно, провести касательные к кривой и определить, таким образом, растворы, находящиеся в равновесии с твердыми A и B. Однако эти равновесия отвечают неустойчивым состояниям, что соответствует возможности продолжить кривую плавкости за эвтектическую точку. В устойчивых же состояниях будут находиться механические смеси твердых A и B, так как при данном составе удельный изобарный потенциал смеси будет меньше, чем смеси твердых A или B с находящимися с ними в равновесии растворами.

VI.2. Построение диаграммы состояния по экспериментальным данным

Изобарные диаграммы двойных систем строят чаще всего по кривым охлаждения или нагревания или по тем и другим вместе. Получают соответствующие кривые для чистых компонентов и их смесей, добавляя к чистому компоненту (например, B) возрастающее количество другого компонента (A) и наоборот. По мере увеличения концентрации компонента A температура начала кристаллизации компонента B в смеси B и A понижается, что следует из вывода в разделе VI.1. Эти понижения температур констатируются изломами на кривых охлаждения или нагревания. По мере понижения температуры каждый исходный расплав относительно обогащается компонентом A и, наконец, приобретает состав эвтектики.

Такая же картина будет наблюдаться при добавлении к чистому компоненту A различного количества другого компонента B, т. е. начало кристаллизации компонента A в смеси A и B тоже будет происходить при постоянно понижающейся температуре. Получив кривые охлаждения (нагревания) для всех сплавов, строят диаграмму состояния изучаемой системы B—A.

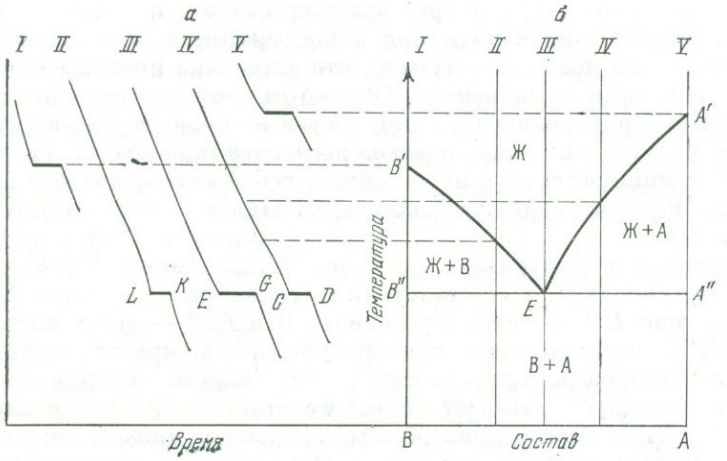


Рис. VI.2. Диаграмма состояния и кривые охлаждения для системы с простой эвтектикой

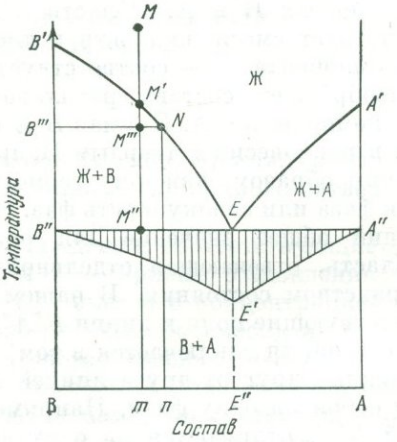


Рис. VI.3. Диаграмма конденсированного состояния двойной системы с полной растворимостью компонентов в жидком состоянии и нерастворимостью в твердом (с простой эвтектикой)

Для этого на диаграмму состав—температура наносят все отмеченные на кривых охлаждения (нагревания) изломы и соединяют их кривыми. Такая диаграмма представлена на рис. VI.2,*б*. Кристаллизация заканчивается в эвтектической точке, независимо от исходного состава.

Полученная диаграмма состоит из двух ветвей — $B'E$ и EA', которые начинаются в точках B' и A', отвечающих точкам плавления чистых B и A, и идут, опускаясь при удалении от этих точек. Совершенно очевидно, что эти ветви пересекутся в некоторой точке E, которая и будет эвтектикой данной системы.

При отнятии теплоты от жидкой эвтектики выделяются обе равновесные с ней твердые фазы, при сообщении теплоты твердой эвтектике обе твердые фазы растворяются. Такие процессы называются конгруэнтными. Исходя из этого понятия, можно определить эвтектику системы из любого числа компонентов как раствор, находящийся в конгруэнтном равновесии с твердыми фазами, число которых равно числу компонентов системы.

Изменение температуры кристаллизации расплава любого состава заметно лишь при значительном изменении давления (см. раздел VI.6), так как последнее мало влияет на конденсированные системы. Однако экспериментально доказано, что если изучить систему при другом давлении, то эвтектика имеет другой состав и другую температуру. Это находится в полном соответствии с правилом фаз: число компонентов — 2, число фаз — 3 (одна жидкая и две твердые A и B). Отсюда получим: $3 + v = 2 + 2$, т. е. $v = 1$ — одна степень свободы (при постоянном давлении $v = 0$).

Постоянство температуры кристаллизации и постоянство состава эвтектик (системы изучались при атмосферном, т. е. постоянном, давлении) первоначально позволило думать, что эвтектика представляет собой химические соединения компонентов. Однако от этой мысли пришлось отказаться, так как при изменении давления состав и температура эвтектики изменяются. Кроме того, микроскопическое исследование показывает, что в затвердевшем состоянии эвтектика представляет собой смесь двух фаз В и А. Кинетика кристаллизации двойных (бинарных) сплавов эвтектического типа рассмотрена в [2].

Вернемся к диаграмме (см. рис. VI.2). Линия $B'EA'$, изображающая кривую ликвидуса, в соответствии со сказанным в разделе VI.1, состоит из двух частей: $B'E$ — ветвь компонента В и EA' — ветвь компонента А. Прямая $B''A''$, изображающая температуры конца кристаллизации, называется линией солидуса (или просто солидусом). Область диаграммы, лежащая выше кривой ликвидуса, отвечает жидкому состоянию системы и называется полем жидкости (Ж). Аналогично область, лежащая ниже линии солидуса, называется полем твердого состояния (В + А) и соответствует механической смеси твердых В и А. Область $B'EB''$ (Ж + В) — поле компонента В — соответствует смеси жидкости и твердого В, а область $A'EA''$ (Ж + А) — поле компонента А — соответствует смеси жидкости и твердого А. Линия $B'E$ изображает составы расплавов, насыщенных компонентом В; линия EA' — компонентом А. Прямая $B''E$ соответствует жидкой эвтектике, находящейся в равновесии с твердым В; прямая EA'' — жидкой эвтектике с твердым А. Таким образом, каждому геометрическому образу соответствует определенная фаза или совокупность фаз. В этом заключается принцип соответствия, имеющий общее значение для различных диаграмм состава—свойство [1].

Область, отвечающая отдельной фазе или комплексу фаз, называется пространством состояния. В нашем случае пространством состояния будут соответствующие поля и линия $B''A''$. Правило о соприкасающихся пространствах состояния заключается в том, что два разных пространства состояния, разделенные друг от друга линией (называемой пограничной), различаются между собой на одну фазу. Например, поле Ж и поле Ж + В, разделенные линией $B'E$, отличаются на одну фазу. Поле Ж — поле однофазное (одна фаза), а поле Ж + В — двухфазное (одна жидкая и одна твердая).

Некоторым исключением для читателя могут показаться поля Ж + В и Ж + А, отграниченные от поля В + А линией $B''A''$. Между тем, число фаз в этих полях одинаково. Но, согласно данному нами определению, линия $B''A''$ сама является пространством трехфазного состояния (жидкость Е + тв.В + тв.А), поэтому, переходя от поля Ж + В (или Ж + А) к полю В + А, мы проходим не через обыкновенную пограничную линию, разделяющую поля, а через линию, которая сама является пространством состояния. Предлагаем читателю самому применить правило о соприкасающихся пространствах состояния к различным диаграммам, которые встретятся в этой книге.

На рис. VI.2,*а* представлены кривые охлаждения, по которым построена эта диаграмма. Пунктирными линиями показано, как переносятся значения температур с кривых охлаждения на диаграмму состояния (и наоборот, имея диаграмму состояния, можно с помощью ее для любой смеси построить кривую охлаждения). Обращаем внимание читателя на то, что на кривых охлаждения (нагревания) кристаллизации (плавлению) как чистых компонентов, так и эвтектических смесей соответствуют остановки — горизонтальные отрезки, указывающие на постоянство температуры кристаллизации.

Рассмотрим, как будет идти охлаждение расплава М по мере понижения температуры системы (рис. VI.3). Так как фигуративная точка системы попа-

[1] Более подробно об этом принципе см. гл. XXIX.

дает в поле жидкости, то наша система находится в расплавленном состоянии. Другими словами, мы имеем дело с жидкостью, состав которой изображен точкой m и которая нагрета до температуры, изображаемой отрезками mM. Будем отнимать от этой системы теплоту. При этом температура ее будет понижаться, а фигуративная точка — опускаться по прямой Mm. Когда фигуративная точка системы достигнет кривой ликвидуса (точка M'), начинается кристаллизация компонента В. Состав жидкости изменяется по кривой $M'E$. Это значит, что если, например, фигуративная точка нашей системы достигнет точки M''', то система будет состоять из жидкости N и твердого В. Относительные их количества могут быть вычислены по правилу рычага:

$$\frac{\text{Количество жидкости}}{\text{Количество твердого В}} = \frac{B'''M'''}{M'''N}.$$

Когда фигуративная точка системы достигнет линии солидуса (точка M''), то эта система будет состоять из жидкости эвтектического состава Е и твердого В. Далее начинается кристаллизация эвтектики, т. е. совместное выделение А и В при постоянной температуре и неизменном составе жидкости. К моменту начала кристаллизации жидкой эвтектики количество жидкой и твердой фаз дается (по правилу рычага) выражением

$$\frac{\text{Количество жидкости}}{\text{Количество твердого В}} = \frac{B''M''}{M''E}.$$

Во все время этой, так называемой эвтектической, кристаллизации фигуративная точка системы остается в M'' и лишь после полного затвердевания перейдет в поле твердого состояния.

На рис. VI.2, *а* приведены кривые охлаждения, соответствующие разным исходным расплавам системы В—А: I и V — кривые охлаждения чистых компонентов В и А, III — эвтектики, II — смесей с концентрацией компонента А меньшей, чем для эвтектики (доэвтектическая смесь), и IV — с концентрацией А большей, чем в эвтектике (заэвтектическая смесь).

Кривые нагревания (охлаждения) неприменимы для изучения систем, в которых образуются стекла. Их изучают с помощью статистического термического анализа, т. е. выдерживают исследуемые образцы при разных температурах и быстро закаливают. Если полученные образцы полностью застывают в стекло, то температура, при которой они выдерживались, была выше температуры ликвидуса. Если они будут состоять полностью из кристаллов, то температура, при которой выдерживались образцы, была ниже солидуса. Наконец, если образцы состоят из стекла и частично из кристаллов,— это будет указывать на то, что температура, при которой выдерживался образец, находится между температурой ликвидуса и солидуса. Изменяя температуру отжига, находят две наиболее близкие температуры, при одной из которых кристаллов нет, а при другой — имеются в небольшом количестве. Температура ликвидуса отвечает промежуточной.

Построение диаграммы по визуально-политермическим данным пояснений не требует.

VI.3. Треугольник Таммана

Вернемся вновь к кривым охлаждения двойных сплавов (кривые II—IV на рис. VI.2,*а*). Эти кривые, как видно из рисунка, характеризуются наличием четко выраженных остановок (LK, EG и CD), длина которых соответствует времени кристаллизации жидких эвтектик у разных двойных смесей (сплавов). Эта длина тем больше, чем ближе состав смеси к эвтектическому. Откладывают перпендикулярно к эвтектической линии отрезки прямых, отвечающие продолжительности эвтектических остановок на кривых охлаждения. Эти отрезки соединяют линиями и получают треугольник B''—E'—A''

(см. рис. VI.3), называемый треугольником Таммана. Если вершины B'' и A'' лежат на осях чистых компонентов, то это значит, что в системе нет твердых растворов. Если же эти вершины лежат между эвтектической точкой и точками, отвечающими чистым компонентам, то в системе имеет место образование твердых растворов (см. гл. IX). Эвтектическая остановка на кривых охлаждения с очень большим содержанием одного из компонентов мала и даже может быть не замечена. В этом случае и при отсутствии твердых растворов стороны треугольника Таммана EA'' и EB'' могут не доходить до соответствующих значений чистых компонентов. Тогда вершины треугольника Таммана определяют экстраполяцией значений, полученных для различных смесей системы.

Если непосредственное определение состава и температуры эвтектики почему-либо не удалось, то эвтектику находят пересечением ветвей ликвидуса системы или с помощью треугольника Таммана. Если принять прямую $B''A''$ за его основание, то отрезок EE' будет его высотой. Для построения треугольника Таммана запись кривых охлаждения проводят при соблюдении следующих условий:

1) сосуды, в которых производится эксперимент, должны иметь одинаковые размеры и форму и должны быть изготовлены из одного и того же материала; 2) исследуемые вещества должны быть взяты в таких количествах, чтобы расплавы их имели одинаковые объемы; 3) охлаждение расплавов проводится в одинаковых условиях и по возможности с одинаковой скоростью; 4) если компоненты системы отличаются по плотности, то исследуемые смеси берутся в таких весовых отношениях, чтобы объемы их в жидком состоянии были одинаковы, а продолжительность эвтектических остановок относят к одному и тому же весу сплава.

Ввиду того, что указанные условия не всегда строго соблюдаются, полученные на кривых охлаждения отрезки LK, EG, CD (см. рис. VI.2,*а*) не строго пропорциональны содержанию эвтектики во взятых сплавах. В этом случае боковые стороны треугольника Таммана получаются не совсем прямыми.

VI.4. Микроструктура

Картина, наблюдаемая при рассмотрении сплавов системы B—A под микроскопом, следующая: образцы, отвечающие чистым компонентам B или A, будут состоять из сходных кристаллических зерен (кристаллитов), которые имеют неправильные очертания, так как они мешают друг другу в образовании правильных кристаллических форм (ограничена свобода кристаллизации).

Эвтектика состоит из твердых компонентов B и A, равномерно чередующихся обычно в виде тонких слоев (иногда мелких зерен). На шлифе эти слои имеют вид тонких перемежающихся полос. Микроструктура сплавов, составы которых изображаются точками отрезка от B до E'' (см. рис. VI.3), представляют собой отдельные крупные зерна компонентов B, между которыми находится твердая эвтектика. Аналогичная картина будет наблюдаться в системах, составы которых изображаются точками отрезка AE''. Микроструктура этих сплавов будет состоять из отдельных зерен компонента A, окруженных твердой эвтектикой.

Изучение микроструктуры затвердевших сплавов дает возможность установить порядок кристаллизации отдельных фаз системы, на что не дают прямых указаний кривые охлаждения.

Из диаграммы состояния можно найти соотношение количеств эвтектики и избыточного компонента в сплавах. Получается диаграмма, которая называется структурной диаграммой системы. Построение структурной диаграммы состоит в следующем (рис. VI.4, *а*).

Из эвтектической точки E опускают перпендикуляр EE' на ось состава B—A или на прямую B_1A_1, параллельную оси состава. Продолжают этот перпендикуляр вниз и откладывают на нем отрезок E_1E_1', отвечающий 100%-ной эвтектике (масштабы на этом отрезке и на оси составов могут быть разные), соединяют полученную точку E_1' с точками B_1 и A_1 чистых компонентов.

Если дан доэвтектический сплав, содержащий, например, x_1 компонента A, то восставляют перпендикуляр к линии B_1A_1 в точке C, соответствующей этому составу, и продолжают его до пересечения с прямой B_1E_1'. Тогда полученный отрезок y_1 дает процентное содержание затвердевшей эвтектики в нашем сплаве, так как, согласно правилу рычага, количество затвердевшей эвтектики в доэвтектических сплавах убывает пропорционально содержанию компонента B. Дополнение его до 100(100 — y_1) дает процентное содержание избыточного количества компонента B.

Если дан заэвтектический сплав x_2, то поступают аналогично. Отрезок y_2 дает процентное содержание затвердевшей эвтектики. В заэвтектических сплавах оно убывает пропорционально содержанию компонента A, а дополнение его до 100 (100 — y_2) дает процентное содержание избытка компонента A.

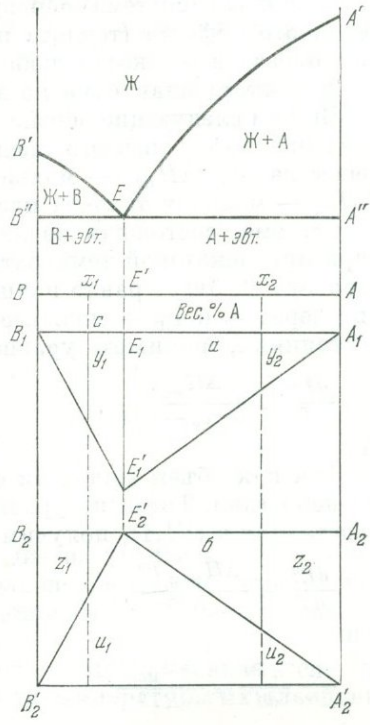


Рис. VI.4. Структурная диаграмма конденсированной системы с простой эвтектикой

Иногда структурную диаграмму строят иначе (рис. VI.4,*б*).

Продолжают оси соответствующих компонентов B и A вниз и откладывают на них отрезки B_2B_2' и A_2A_2', отвечающие чистым компонентам. Соединяют эти точки с точкой E_2', отвечающей чистой эвтектике. При таком способе построения отрезки z_1 и z_2 дают процентное содержание избыточных компонентов B и A в затвердевших сплавах, а дополнение их до 100 — u_1 или u_2 процентного содержания эвтектики. Однако и по второму способу можно получить процентное содержание эвтектики непосредственно на чертеже, если ординаты откладывают от прямой B_2' и A_2', в этом случае u_1 и u_2 дают содержание эвтектики, а дополнение их до 100 дает процентное содержание избыточных компонентов.

VI.5. Уравнение кривой ликвидус при постоянном давлении

Не останавливаясь на истории этого вопроса, дадим лишь вывод изобары плавкости (растворимости). Это уравнение впервые вывел Шредер исходя из кругового процесса с участием полупроницаемой перегородки [3, 4] и несколько позже — Ле-Шателье — из уравнения Клаузиуса — Клапейрона [5]. Существуют и другие выводы, например приведенный в [6].

Вывод уравнения изобары исходя из кругового процесса и явления осмотического давления содержит некоторые неясности. Поэтому мы дадим вывод его по Ле-Шателье, т. е. вывод, основанный на уравнении Клаузиуса—Клапейрона при следующих допущениях:

1) жидкая система образуется из своих жидких же компонентов без теплового эффекта (теплота плавления равна теплоте растворения твердого компонента в жидкости любого состава);

2) теплота плавления не зависит от температуры.

Введем следующие обозначения: P^0 — давление пара жидкости А; P_s — давление пара твердого вещества А; $\Delta H_{\text{воз}}$ — мольная теплота возгонки вещества А; $\Delta H_{\text{исп}}$ — мольная теплота испарения жидкого вещества А; $\Delta H_{\text{пл}}$ — мольная теплота плавления вещества А.

Система, состоящая из насыщенного раствора, твердого А, жидкости и пара при некоторой температуре T будет в равновесии, если давление пара твердого P_s будет равно парциальному давлению его пара в растворе. Обозначив через $v_{\text{г}}$ и $v_{\text{ж}}$ — мольные объемы вещества А в газообразном и жидком состояниях, напишем уравнение Клаузиуса—Клапейрона

$$\frac{dP^0}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{T\,(v_{\text{г}} - v_{\text{ж}})}\,. \tag{VI.1}$$

Так как объем жидкости очень мал по сравнению с объемом газа, то им пренебрегаем. Тогда из уравнения состояния идеальных газов $v_2 = RT/P^0$, подставляя в (VI.1), получим

$$\frac{dP^0}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{исп}}\,P^0}{RT^2}$$

или

$$\frac{1}{P^0}\,\frac{dP^0}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{RT^2}\,,$$

что дает

$$\frac{d\ln P^0}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{RT^2}\,. \tag{VI.2}$$

Аналогичным образом получим

$$\frac{d\ln P_s}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{возг}}}{RT^2}\,. \tag{VI.3}$$

Из уравнения (VI.2) и (VI.3) следует:

$$\frac{d\,(\ln P_s - \ln P^0)}{RT^2} = \frac{d\ln \frac{P_s}{P^0}}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{возг}} - \Delta H_{\text{исп}}}{RT^2}\,.$$

Так как $\Delta H_{\text{возг}} - \Delta H_{\text{исп}} = \Delta H_{\text{пл}}$, то

$$\frac{d\ln \frac{P_s}{P^0}}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{RT^2}\,.$$

По обобщающему закону Рауля

$$\frac{P_s}{P^0} = X,$$

где X — мольная доля вещества А в расплаве (растворе). Отсюда

$$\frac{d\ln X}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{RT^2} \tag{VI.4}$$

или

$$d\ln X = \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{RT^2}\,dT. \tag{VI.5}$$

Так как величина $\Delta H_{пл}$ в данном случае принята за постоянную, мы интегрируем уравнение от X до 1, т. е. от T до T_A (T_A — температура плавления чистого А):

$$\int_X^1 d \ln X = \frac{\Delta H_{пл}}{R} \int_T^{T_A} \frac{dT}{T^2},$$

т. е.

$$\ln 1 - \ln X = -\ln X - \frac{\Delta H_{пл}}{R}\left(-\frac{1}{T} + \frac{1}{T_A}\right).$$

Отсюда

$$-\ln X = -\frac{\Delta H_{пл}}{R}\left(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T}\right)$$

или

$$\ln X = \frac{\Delta H_{пл}(T - T_A)}{RT T_A}. \qquad (VI.6)$$

Это и есть уравнение Шредера—Ле-Шателье.

Некоторые теоретические выводы, вытекающие из уравнения:

1. Растворимость твердых веществ тем больше, чем выше температура. Некоторые исключения из этого правила возможны тогда, когда имеются большие отклонения от закона Рауля.

2. При одной и той же температуре более высокоплавкие вещества менее растворимы, чем более низкоплавкие, если температуры их плавления близки.

Заменяя в уравнении (VI.6) натуральный логарифм на десятичный и подставляя вместо R его значение (~ 2 *кал·моль*$^{-1}$·*град*$^{-1}$), получим

$$\lg X = \frac{\Delta H_{пл}(T - T_A)}{4{,}575 T T_A}, \qquad (VI.7)$$

что можно написать в виде

$$\lg X = -\frac{\Delta H_{пл}}{4{,}575T} + \frac{\Delta H_{пл}}{4{,}575T_A}$$

или

$$\lg X = a - b/T, \qquad (VI.8)$$

где

$$a = \frac{\Delta H_{пл}}{4{,}575T_A} \quad \text{и} \quad b = \frac{\Delta H_{пл}}{4{,}575T}. \qquad (VI.9)$$

Уравнение (VI.8) указывает на то, что $\lg X$ и $1/T$ связаны линейной зависимостью. Таким образом, если на оси абсцисс отложить $1/T$, а на оси ординат $\lg X$, то получим прямую, притом знак минус в уравнении (VI.8) указывает, что эта прямая идет, опускаясь при возрастании $1/T$ (т. е. при убыли T). Зная угловой коэффициент этой прямой, можно с помощью уравнения (VI.8) вычислить теплоту плавления $\Delta H_{пл}$.

При пользовании уравнением Шредера—Ле-Шателье следует помнить о том, что исследуемые растворы должны быть идеальными. Кроме того, мольная теплота плавления ΔH компонента не должна зависеть от температуры

Уравнение Шредера—Ле-Шателье было исследовано Розебомом [7] с помощью построения отдельных изобар плавкости. Аналитическое исследование этого уравнения проведено наиболее полно Аносовым [8]. Приводим его вкратце.

Из уравнения (VI.6) получается

$$T = \frac{\Delta H_{\text{пл}} T_{\text{A}}}{(\Delta H_{\text{пл}} - RT_{\text{A}} \ln X)}; \tag{VI.10}$$

$$\frac{dT}{dX} = \frac{\Delta H_{\text{пл}} RT_{\text{A}}^2}{X(\Delta H_{\text{пл}} - RT_{\text{A}} \ln X)^2}. \tag{VI.11}$$

Уравнение (VI.11) показывает, что ветвь ликвидуса неизменно идет вверх с увеличением концентрации кристаллизующегося компонента и что экстремум может появиться лишь в предельном случае, когда $\Delta H_{\text{пл}} = 0$.

Из уравнения

$$\frac{d^2T}{dX^2} = \frac{\Delta H_{\text{пл}} R^2 T_{\text{A}}^3 (2 - \Delta H_{\text{пл}}/RT_{\text{A}} + \ln X)}{X^2(\Delta H_{\text{пл}} - RT_{\text{A}} \ln X)^3} \tag{VI.12}$$

следует, что знак d^2T/dX^2 определяется выражением, стоящим в числителе в скобках, а при равенстве этого выражения нулю (знаменатель при этом в нуль не обращается) имеется точка перегиба. Условие ее появления

$$\ln X = -2 + \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{RT_{\text{A}}}. \tag{VI.13}$$

Так как $\ln X < 0$, то это условие можно написать так:

$$-2 + \Delta H_{\text{пл}}/RT_{\text{A}} < 0$$

или

$$\Delta H_{\text{пл}} < 2RT_{\text{A}},$$

т. е. $\Delta H_{\text{пл}}/T_{\text{A}} = \Delta S_{\text{пл}} < 2R$, где $\Delta S_{\text{пл}}$ — изменение энтропии при плавлении. Приближенно

$$\Delta S_{\text{пл}} < 4. \tag{VI.14}$$

Из уравнения (VI.13) следует, что при концентрации $X > X_0$ кривая обращена к оси температур выпуклостью, при $X < X_0$ — вогнутостью. Если концентрация в эвтектической точке системы меньше X_0, то вся ветвь выпукла к оси абсцисс, что иногда бывает в действительности. Точка перегиба оказывается в метастабильной области. Из сказанного следует, что кривая ликвидуса, выпуклая к оси температур, возможна и в идеальной системе.

Приведенный анализ подтвердил полученное Ван Лааром путем подбора заключение, что точка перегиба может быть при значениях, отвечающих условию $1 < X > 0{,}135$.

Гильдебранд [9] проинтегрировал дифференциальное уравнение Шредера—Ле-Шателье (IV. 4), приняв во внимание зависимость скрытой теплоты плавления от температуры (по формуле Кирхгоффа):

$$\frac{d\Delta H_{\text{пл}}}{dT} = C_{\text{ж}} - C_{\text{тв}}, \tag{VI.15}$$

где $C_{\text{ж}}$ и $C_{\text{тв}}$ — мольные теплоемкости жидкого и твердого вещества, которые он принял постоянными. При этом он получил

$$\frac{1}{\lg X} = \frac{\Delta H_{\text{пл}}(T_{\text{A}} - T)}{4{,}575 T T_{\text{A}}} - \frac{C_{\text{ж}} - C_{\text{тв}}}{4{,}575} \frac{T_{\text{A}} - T}{T} + \frac{C_{\text{ж}} - C_{\text{тв}}}{1{,}985} \lg \frac{T_{\text{A}}}{T}. \tag{VI.16}$$

Кеслер [10] исследовал кривую ликвидуса идеальной системы как для случая, когда $\Delta H_{\text{пл}}$ не зависит от температуры, так и для случая, когда эта величина зависит от температуры. Оказалось, что во втором случае иногда соответствующая ветвь ликвидуса может быть прямолинейна, что не может иметь место в первом случае. Им также была подтверждена возможность появления

точки перегиба на кривой ликвидуса и выведено уравнение ликвидуса для реальной системы. Имеются и другие формулы, описывающие кривую ликвидуса двойных систем.

Укажем на уравнение Ван Лаара [11, стр. 200].

$$\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T} = \frac{R}{\Delta H_{пл}} (\ln X_B + \beta X_B^2). \qquad (VI.17)$$

Ван Лаар при выводе своей формулы учитывал изменение теплоты растворения с температурой. Уравнение (VI.17) может применяться на практике лишь в редких случаях, так как зависимость величины β от величины X и T обычно неизвестна.

Остановимся на эмпирических формулах Кордеса [12, 13], дающего зависимость между температурой плавления компонентов, т. е. T_A и T_B, и температурой плавления эвтектики T_E. Рассмотрев большой экспериментальный материал, он нашел две формулы

$$[(T_B - T_E)/(T_A - T_E)]^k = T_B/T_A \qquad (VI.18а)$$

и

$$(T_B/T_A)^{\frac{1}{k}-1} = X_A/X_B, \qquad (VI.18б)$$

где k — постоянная для каждой системы [1]; X_A и X_B — мольные доли компонентов в эвтектике. Так как эти уравнения относятся к одной и той же системе, то можно исключить показатель степени k, например подставив T_B/T_A из уравнения (VI.18а) в уравнение (VI.18б). При этом получим уравнение Кордеса в следующем виде:

$$\frac{(T_B - T_E)/T_B}{(T_A - T_E)/T_A} = X_A/X_B. \qquad (VI.18в)$$

Величины $(T_A - T_E)/T_A$ и $(T_B - T_E)/T_B$ он назвал относительным эвтектическим понижением точек замерзания компонентов A и B. Формулу (VI.18в) Кордеса можно формулировать следующим образом: отношение относительных эвтектических понижений точек замерзания компонентов B и A равно отношению мольных долей компонентов в эвтектике: X_A и X_B.

VI.6. Влияние давления при постоянной температуре на состав системы, содержащей твердую и жидкую фазы

Между производными параметров (P, X, T), определяющих состояние системы, существует следующее соотношение:

$$\left(\frac{\partial X}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_X \left(\frac{\partial T}{\partial X}\right)_P = -1. \qquad (VI.19)$$

Из формулы (VI.19) получим

$$\left(\frac{\partial X}{\partial P}\right)_T : \left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_X.$$

Разделим числитель $(\partial X/\partial P)_T$ и знаменатель $(\partial X/\partial T)_P$ на X:

$$\left(\frac{\partial \ln X}{\partial P}\right)_T : \left(\frac{\partial \ln X}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_X,$$

откуда

$$\left(\frac{\partial \ln X}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_X \left(\frac{\partial \ln X}{\partial T}\right)_P. \qquad (VI.20)$$

[1] Кордес дал классификацию большого числа разнообразных по характеру систем в зависимости от величины k.

Из формулы (VI.4) следует:

$$\left(\frac{\partial \ln X}{\partial T}\right)_P = \frac{\Delta H_{пл}}{RT^2},$$

а из формулы (VI.1)

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_X = \frac{\Delta v T}{\Delta H_{пл}},$$

где Δv — изменение объема при плавлении.

Подставив эти значения в (VI.20), получим

$$\frac{\partial \ln X}{\partial P} = -\frac{\Delta v}{RT}, \qquad (VI.21)$$

т. е. при постоянной температуре и переменном давлении концентрация в насыщенном растворе увеличивается, если при растворении объем уменьшается, и наоборот, эта концентрация уменьшается, если при растворении объем увеличивается.

VI.7. Примеры диаграмм состояния

Приводим примеры систем металлических, солевых и органических, указывая только температуры кристаллизации чистых компонентов и эвтектик, а также состав последних.

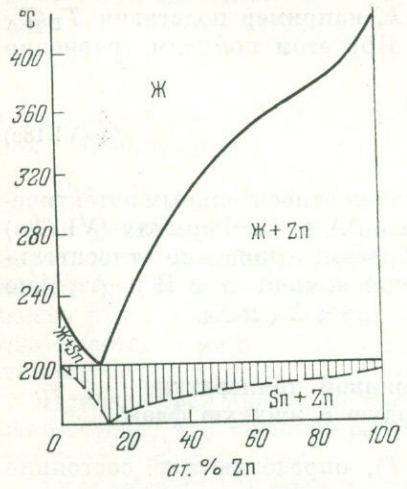


Рис. VI.5. Диаграмма состояния системы Sn—Zn

1. **Олово—цинк** (Р. Лоренц, Д. Пломбридж) [14]. Температура плавления олова 232°С, цинка 419,4°С, эвтектики 199°С. Состав эвтектики — 13,5% цинка. На кривой кристаллизации цинка имеется точка перегиба (рис. VI.5).

2. **AgBr—KBr** (С. Ф. Жемчужный, 1955) [15] (цит. по [17]). Температура плавления AgBr 419°С, KBr 742°С. Эвтектическая точка соответствует 33 мол.% KBr и температуре 285°С. Более поздние данные подтвердили характер диаграммы.

3. **Камфен—метиловое горчичное масло** (Н. С. Курнаков, Н. Н. Ефремов, 1912) [16]. Температура плавления камфена 49,3°С, метилового горчичного масла 34°С. Эвтектическая точка лежит при 8°С и 73 мол.% (84 вес. %) камфена. При продолжительном встряхивании смеси, близкой по составу к эвтектике, происходит сжижение смеси с образованием низкоплавкой эвтектики.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Н. М. Витторф.* Теория сплавов. СПб., 1909.
2. *А. А. Бочвар.* Исследование механизма и кинетики кристаллизации сплава эвтектического типа. М., ОНТИ, 1935.
3. *И. Ф. Шредер.* Горный журнал, **11**, 272 (1390).
4. *I. F. Schreder.* Z. phys. Chem., **11**, 449 (1893).
5. *H. Le Shatelier.* Comptes rend., 9, 118, 638 (1894).
6. *М. Х. Карапетьянц.* Химическая термодинамика. М.— Л., Госхимтехиздат, 1953.
7. *B. Roozeboom.* Die heterogenen Gleichgewichte vom Standpunkt der Phasenlehre. Braunschweig, 1901, S. 276.
8. *В. Я. Аносов.* Изв. СФХА, **22**, 67 (1953).
9. *Д. Г. Гильдебранд.* Растворимость неэлектролитов. М., ГОНТИ, 1938.
10. *Ю. М. Кеслер.* Изв. АН СССР, ОХН, **1957**, 887.
11. *I. I. van Laar.* Die Thermodynamic einheitlicher Stoffe und binären Gemische. Groningen und Batavia, 1936.
12. *E. Kordes.* Z. anorg. und allgem. Chem., **154**, 93 (1926); **167**, 97 (1927).

13. *E. Kordes.* Z. phys. Chem., (A), 152, 161 (1931); 158, 1 (1932); 162, 103 (1932).
14. *М. Хансен, К. Андерко.* Структура двойных сплавов, т. II. М., Гос. научно-техн. изд-во лит-ры по черной и цветной металлургии, 1961, стр. 1287.
15. *С. Ф. Жемчужный.* Изв. Санкт-Петербургского политехнического ин-та, 24, 171 (1915).
16. *Н. Н. Ефремов.* Изв. Санкт-Петербургского политехнического ин-та, 18, 391 (1912).
17. Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей, т. 1. Под ред. *Н. К. Воскресенской.* М., Изд-во АН СССР, 1961, стр. 13.

Глава VII

ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ ДВОЙНЫХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ С ПОЛИМОРФНЫМИ ПРЕВРАЩЕНИЯМИ

VII.1. Термодинамический вывод диаграммы состояния

Пусть более высокоплавкий компонент B имеет две полиморфные модификации: низкотемпературную α и высокотемпературную β. Переход $\alpha \rightarrow \beta$ сопровождается поглощением теплоты, следовательно, при одной и той же температуре энтропия S_α модификации α меньше S_β — энтропии модификации β. При температуре, лежащей выше точки плавления модификации β, удельный изобарный потенциал расплавленного компонента B меньше удельного изобарного потенциала модификации β, а удельный изобарный потенциал β меньше такового модификации α. С понижением температуры удельные потенциалы возрастают (см. раздел VI.1). Для жидкого компонента B $dG_ж/dT = -S_ж$, для твердых $dG_\alpha/dT = -S_\alpha$, $dG_\beta/dT = -S_\beta$. Эти равенства указывают на изменение относительного расположения фигуративных точек удельных изобарных потенциалов всех трех фаз (точки $B_ж$, B_α и B_β) с понижением температуры.

Пусть температура превращения компонента B лежит между эвтектической и его температурой плавления. При понижении температуры фигуративная точка удельного изобарного потенциала более устойчивой при высоких температурах модификации B_β совпадает в некоторый момент с концом изотермы удельного изобарного потенциала системы B—A в жидком состоянии $B_ж$, что будет отвечать выделению модификации β. При некотором дальнейшем понижении температуры с концом кривой совместится фигуративная точка менее устойчивой при высоких температурах модификации α, что будет отвечать возможному выделению этой модификации. Однако смесь расплава с β-модификацией более устойчива при этой температуре, чем смесь с α-модификацией, так как при этой температуре точка α еще остается выше β.

На диаграмме (рис. VII.1, *I*) показано состояние системы при еще более низкой температуре. Точка B_β еще находится ниже точки B_α, модификация α находится в равновесии с раствором C, а β — с раствором D. Вторые смеси будут более устойчивы, так как им отвечают более низкие значения удельного изобарного потенциала. При дальнейшем понижении температуры наступит момент, когда точки B_α и B_β совместятся (точка превращения компонента B, диаграмма *II*). При этой температуре обе модификации будут находиться в равновесии с одним и тем же раствором F. При еще более низкой температуре (диаграмма *III*) точка B_α будет уже ниже точки B_β, и смеси модификации α с раствором H окажутся устойчивее смесей модификации β с раствором G.

При этом выводе мы не касаемся правой части диаграммы *VI*, так как там будет происходить то, что и представлено на рис. VII.1. При некоторой температуре точка A_s совместится с точкой A_l (кристаллизация чистого А). Далее точка A_s опустится ниже точки A_l, и из нее можно будет провести касательную к кривой. Точка касания даст состав раствора, находящегося при данной температуре в равновесии с твердым А. При дальнейшем понижении температуры эта точка касания будет двигаться влево, т. е. навстречу точкам касания касательных, проведенных из B_α и B_β. При некоторой температуре t_4 (диаграмма *IV*) касательные, проведенные из точек B_α и A_s, сольются, их общая точка касания E_1 даст состав эвтектического раствора, насыщенного А и B_α. При дальнейшем понижении температуры сольются касательные, проведенные из точек A_s и B_β, и их общая точка касания E_2 тоже даст состав соответствующего эвтектического раствора (диаграмма *V*). Но при этой температуре, как и вообще при всякой температуре ниже температуры превращения, смеси твердых B_α и А будут устойчивее смесей твердых B_β и А с раствором E_2, так как отрезок $B_\alpha A_s$ лежит ниже отрезка $B_\beta A_s$.

Перенеся соответствующие точки изотермических диаграмм удельного изобарного потенциала на диаграмму состав—температура, получим диаграмму состояния (рис. VII.1, *VI*). Как видно, она состоит из диаграмм двух систем α-А и β-А, наложенных друг на друга. Устойчивым состояниям отвечают сплошные линии, неустойчивым — пунктирные.

Если полиморфное превращение происходит ниже эвтектической температуры, то при отнятии теплоты от системы из жидкости будет выкристаллизовываться модификация, устойчивая выше точки превращения, и диаграмма состояния выше эвтектической температуры ничем не будет отличаться от диаграммы с простой эвтектикой. Однако при дальнейшем понижении температуры при достижении точки превращения мы получим на диаграмме некоторые усложнения. Вывод этой части диаграммы состояния дан на рис. VII.2, на котором изображены изотермы удельного изобарного потенциала при температуре t_1, несколько превышающей температуру превращения (диаграмма *I*), при температуре превращения t_2 (диаграмма *II*) и при несколько более низкой температуре t_3 (диаграмма *III*). При температуре t_1 смеси А с β более устойчивы, чем А с α. При температуре превращения t_2 эти смеси одинаково устойчивы (отрезки $B_\beta A$ и $B_\alpha A$ совпадают), наконец, при температуре t_3 вторые смеси устойчивее первых. На диаграмме состояния *IV* (см. рис. VII.2) при температуре превращения мы будем иметь горизонтальную линию, отделяющую смеси А и β (которым отвечает область, лежащая выше этой прямой) от смесей α и А, область которых лежит ниже этой прямой.

Оба разобранных случая соответствуют энантиотропному превращению, при котором последнее происходит при температуре ниже точки плавления полиморфного вещества. Если же точка превращения лежит выше точки плавления, то мы будем иметь случай монотропии, и в твердом состоянии одна из модификаций будет устойчивей другой при всех температурах, вплоть до точки плавления. Ясно, что в этом случае диаграмма устойчивых состояний будет характеризоваться простой эвтектикой.

VII.2. Построение диаграммы состояния по экспериментальным данным

Диаграмма состояния строится по кривым охлаждения или нагревания так же, как и для систем с простой эвтектикой — путем перенесения температур остановок и изломов на перпендикуляры к оси составов в точках, отвечающих составам исследованных образцов.

Как следует из VII.1, если компонент А (рис. VII.3) имеет энантиотропное превращение, температура которого A'' лежит выше эвтектической, то при

Рис. VII.1. Вывод диаграммы состояния двойной системы с полиморфным превращением одного из компонентов, происходящим выше эвтектической температуры

Рис. VII.2. Вывод диаграммы состояния двойной системы с полиморфным превращением одного из компонентов, происходящим ниже эвтектической температуры

Рис. VII.3. Диаграмма состояния двойной системы с простой эвтектикой с полиморфным превращением компонента A

Рис. VII.4. Диаграмма состояния двойной системы с простой эвтектикой и полиморфным превращением компонента A ниже эвтектики

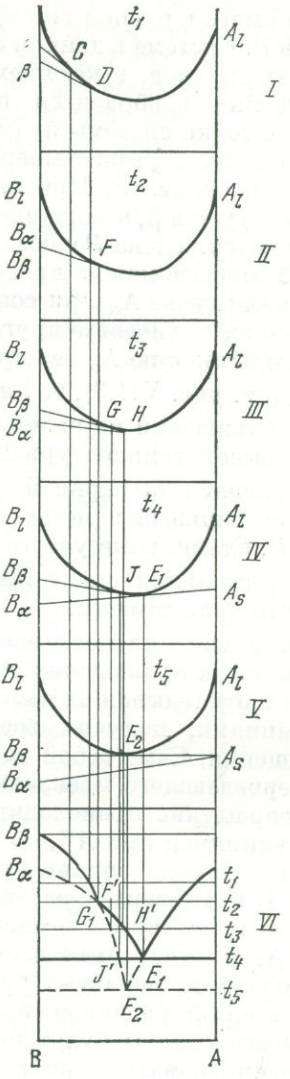


Рис. 1

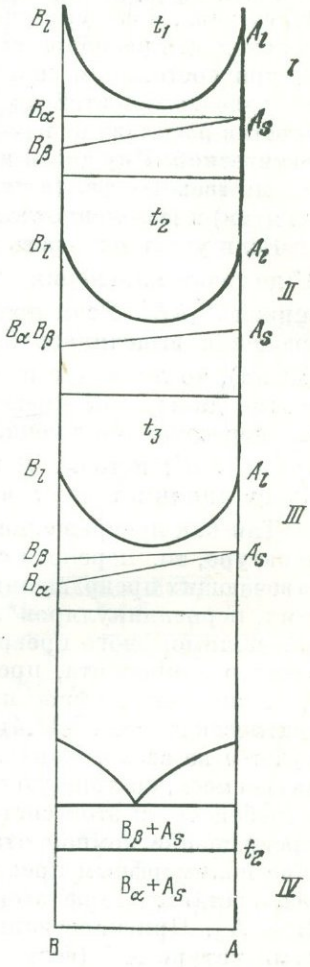


Рис. 2

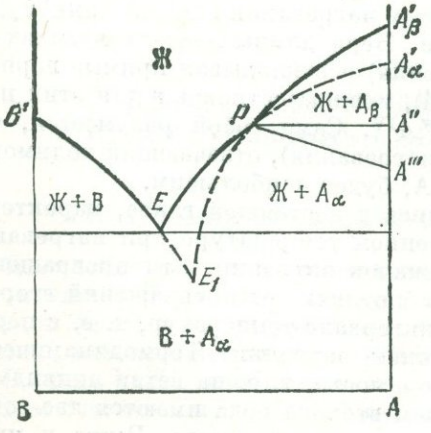


Рис. 3

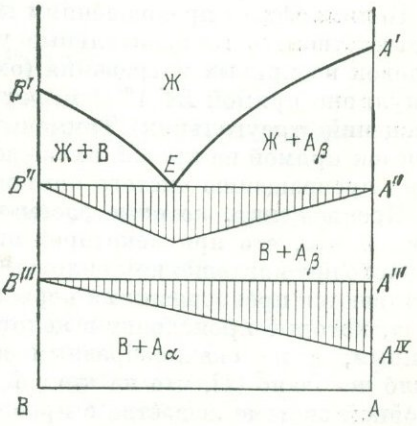


Рис. 4

этой температуре мы будем иметь в равновесии три фазы: две модификации α и β компонента А и расплав Р. Система в данном случае будет условно нонвариантной. Поэтому для всех сплавов, в которых происходит это превращение, температура превращения изобразится прямой PA'', параллельной оси состава, а фигуративные точки системы будут лежать на ней. Выпавшие из исходного расплава кристаллы A'_β при температуре A'' переходят в форму A_α при постоянном составе расплава Р. При нагревании, наоборот, форма α переходит при этой температуре в β, и пока идет этот процесс, температура и состав расплава не изменяются. Точка P называется переходной, или перитектической. Идущий в ней процесс можно представить как растворение одной из твердых фаз (в данном случае A_α при сообщении теплоты, A_β — при отнятии) и выделение такого же количества другой (A_β и A_α соответственно).

Если удастся нагреть модификацию A_α без превращения при температуре A'' до точки плавления A'_α (см. рис. VII.3), то ликвидус системы изобразится линией $A'_\alpha EB'$. Если при охлаждении из расплавов ниже температуры превращения выделялась бы высокотемпературная модификация (что иногда бывает), то ликвидус изобразился бы кривой $A'_\beta E_1 B'$. Правые части той и другой диаграммы имеют стабильный и метастабильный участки. Обе кривые пересекаются в точке P. Стабильные участки дают стабильную диаграмму $A'_\beta PEB'$; в точке P пересекаются две ветви кристаллизации A_β и A_α. Излом линии в точке P часто мало заметен.

Так как превращение для всех сплавов происходит при постоянной температуре, то, перенося с кривых охлаждения (нагревания) длины отрезков, отвечающих превращению, и откладывая их на прямой PA'' и соединив концы этих перпендикуляров линиями, получим треугольник Таммана $A''PA'''$ для полиморфного превращения. Само собой разумеется, что остановка для чистого компонента, претерпевающего превращение, будет наибольшей.

Если полиморфное превращение происходит при температуре ниже эвтектической (рис. VII.4), например при A''', то при той же температуре оно будет и во всех сплавах, так как все сплавы представляют собой механическую смесь, состоящую из В и А (твердые растворы отсутствуют), и поэтому в любой части этой системы присутствие компонента В не может влиять на превращение компонента А. На диаграмме состояния точки, соответствующие полиморфным превращениям, образуют прямую $B''A'''$, параллельную оси состава. Ниже этой прямой расположены области $B + A_\alpha$, а выше $B + A_\beta$. При нагревании все сплавы будут претерпевать превращение при температуре A''' (если рассматривать равновесные процессы), после чего смесь будет состоять из компонента А в форме A_β и компонента В. Процессы, происходящие при дальнейшем нагревании, аналогичны описанным в гл. VI.

Полиморфным превращениям на кривых нагревания (охлаждения) будут соответствовать горизонтальные участки. Беря длины соответствующих остановок на кривых нагревания (охлаждения) и откладывая прямые перпендикулярно прямой $B'''A'''$ (см. рис. VII.4), можно построить и для этих превращений треугольник Таммана $A'''B'''A^{IV}$. Само собой разумеется, что отрезок прямой на кривой охлаждения (нагревания), отвечающий полиморфному превращению чистого компонента А, будет наибольшим.

Превращения, которые рассматривались в настоящей главе, характеризуются тем, что при некоторой определенной температуре при нагревании происходит поглощение теплоты, т. е. скачок энтропии. Эти превращения называются превращениями первого рода в отличие от превращений второго рода, которые происходят в некотором интервале температур, т. е. с постепенным, а не скачкообразным изменением энтропии. Термодинамически было показано [1], что на кривой растворимости, т. е. на ветви ликвидус в двойной системе вещества с превращением второго рода имеются две точки перегиба. Они находятся внутри интервала превращения. Выше и ниже

этого интервала кривая ликвидус обращена выпуклостью вверх. Обычно интервал превращения узок, и путем экстраполяции находят точку пересечения ветвей. Если температура, отвечающая пересечению ветвей, не изменяется от прибавления третьего компонента, то превращение относится к первому роду. Если же температура изменяется, то, как следует из термодинамических соображений, превращение — второго рода.

VII.3. Примеры диаграмм состояния

1. CsCl—NaCl (С. Ф. Жемчужный, 1909) [2]. Эта диаграмма интересна тем, что полиморфное превращение (хлористого цезия) лежит ниже эвтектики, т. е. по своему виду она относится к диаграммам типа рис. VII.4. Температура плавления хлористого цезия 646°С, хлористого натрия 819°С, эвтектики (39,5 мол. % хлористого натрия) 493°С и температуры превращения 451°С.

2. $KCl—K_2CrO_4$ (С. Ф. Жемчужный, 1906) [3]. Температура плавления хлористого калия 730°С, хромата калия (высокотемпературной модификации) 984° С, точка перехода хромата калия 679° С, эвтектика 31,5 мол.% хромата калия 658° С. Диаграмма состояния этой системы представлена на рис. VII.5.

3. Камфора—бензойная кислота (Н. Н. Ефремов, 1916) [4]. Температура плавления высокотемпературной модификации камфоры 178° С, бензойной кислоты 121,4° С. Точка перехода камфоры $\alpha \rightleftarrows \beta$ 98,1° С. Диаграмма изучена под микроскопом с применением нагревательного столика.

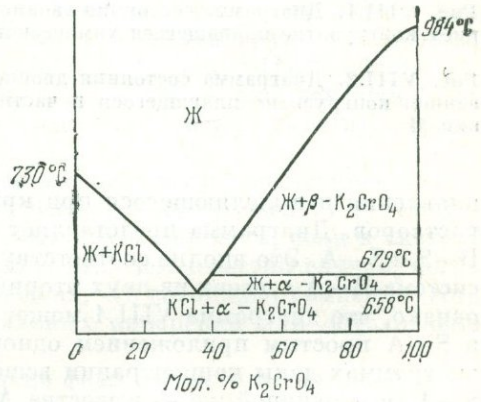


Рис. VII.5. Система $KCl—K_2CrO_4$

ЛИТЕРАТУРА

1. *В. А. Соколов.* ЖФХ, **22**, 683 (1948).
2. Справочник по плавкости солевых систем из безводных неорганических солей, т. 1. Под ред. *Н. К. Воскресенской.* М.— Л., Изд-во АН СССР, 1961, стр. 267—268.
3. Там же, стр. 648.
4. *Н. Н. Ефремов.* Изв. АН, 1915, 1309; 1916, 21.

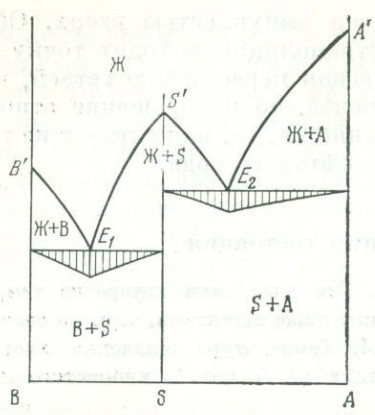
Глава VIII

ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ ДВОЙНЫХ НЕКОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ С КРИСТАЛЛИЗАЦИЕЙ ОБРАЗУЮЩИХСЯ СОЕДИНЕНИЙ

VIII.1. Конгруэнтно плавящееся экзотермическое соединение

Плавление фаз, в частности химического соединения, называется конгруэнтным, если состав образующейся жидкости тождествен с составом твердой фазы, и инконгруэнтным, если это условие не выполнено (как, например, при плавлении $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$; см. раздел VIII.3).

На рис. VIII.1 изображена диаграмма состояния системы B—A с образованием химического соединения S, не диссоциирующего при температуре



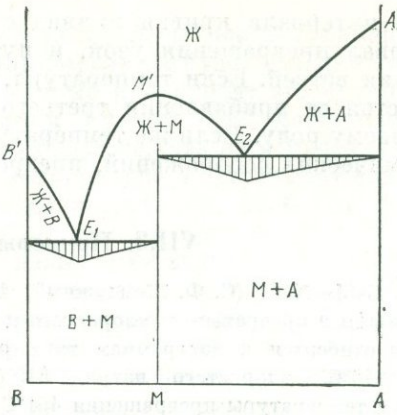


Рис. VIII.1. Диаграмма состояния двойной конденсированной системы B—A с образованием конгруэнтно плавящегося химического соединения S

Рис. VIII.2. Диаграмма состояния двойной конденсированной системы B—A с образованием конгруэнтно плавящегося и частично диссоциированного химического соединения M

плавления и выделяющегося при кристаллизации без образования твердых растворов. Диаграмма представляет собой как бы сочетание двух диаграмм B—S и S—A. Это вполне соответствует тому, что в данном случае первичная система B—A состоит из двух вторичных: B—S и S—A. Не следует думать, однако, что диаграмма VIII.1 может быть получена из двух диаграмм B—S и S—A простым приложением одной диаграммы к другой. Во вторичных диаграммах даны концентрации веществ S в системе B—S и A — в системе S—A, в первичной же — вещества A в системе B—A. Для построения диаграммы B—A из диаграммы B—S и S—A нужно произвести пересчет концентрации, как указано ранее (см. раздел IV.6). Так как диаграммы состояния вторичных систем выведены термодинамически, то вывод для первичной системы излишен.

Фазы Ж, Ж + A, Ж + B, Ж + S, B + S, S + A отмечены на соответствующих полях диаграммы. На рис. VIII.1 также нанесены треугольники Таммана, отвечающие эвтектической кристаллизации. Соединение, отражаемое диаграммой VIII.1, обычно называют недиссоциированным, но это верно только при температуре плавления, так как о состоянии соединения при более высоких температурах эта диаграмма не дает указаний.

На рис. VIII.2 дана аналогичная диаграмма для того случая, когда соединение M несколько диссоциирует уже при температуре его плавления. Диаграммы, изображенные на рис. VIII.1 и VIII.2, отличаются формой кривой ликвидус в области, отвечающей химическим соединениям S и M. На первой диаграмме эта кривая представляет собой собственно пересечение двух кривых E_1S' и E_2S', а на второй она имеет вид плавной кривой $E_1M'E_2$. Дело в том, что во втором случае расплав при температуре плавления соединения состоит не только из чистого соединения M, но и из смеси компонентов B и A, образованных в результате частичной диссоциации соединения. В связи с этим температура плавления соединения несколько понижается, и пересечение двух кривых в точке S' на рис. VIII.1 переходит в плавную кривую с максимумом в точке M' (см. рис. VIII.2).

Диаграммы, подобные изображенным на рис. VIII.1 и VIII.2, называют диаграммами с открытым максимумом, а точку максимума — дистектикой, или дистектическим максимумом. Недиссоциированному химическому соединению соответствует сингулярная точка S', а несколько диссоциированно-

му — плавный максимум M'. На этом следует остановиться несколько подробнее. Из рис. VIII.1 и VIII.2 видно, что принцип соответствия в этих случаях в общем выполняется. Но есть одно исключение: если на рис. VIII.2 кристаллизации соединения M отвечает кривая $E_1M'E_2$, что вполне соответствует указанному принципу, то диаграмма VIII.1 как будто ему противоречит: кристаллизации одного и того же вещества S соответствуют две кривые E_1S' и E_2S'. Курнаков [1] устраняет это противоречие следующим путем: геометрия дает возможность рассматривать совокупность двух пересекающихся кривых как одну. Тогда точку пересечения этих кривых следует трактовать как самопересечение кривой, т. е. так называемую узловую точку, или точку возврата (см. раздел IV.3).

Обратим внимание читателя на одну особенность точек S' (см. рис. VIII.1) и M' (см. рис. VIII.2). Эти точки под влиянием изменения давления могут перемещаться вверх или вниз, но не в сторону (влево или вправо), так как давление не изменяет состава соединения (закон постоянства состава). Состав, отвечающий им, также не меняется при введении в систему одного или нескольких компонентов, если они инертны, т. е. не реагируют с исходным. Однако, если соединение, отвечающее точке M' на рис. VIII.2, образует с компонентами твердые растворы, то давление, а также избыток одного из компонентов (по сравнению с составом соединения) может сместить максимум вправо или влево (см. раздел XI.2).

Узловая точка, отвечающая недиссоциированному соединению, называется в физико-химическом анализе сингулярной (см. раздел IV.3). Сингулярная точка имеется, вообще, и на кривых других свойств, если в системе образуется недиссоциированное соединение. Впрочем известны случаи, когда сингулярная точка настолько слабо выражена, что возникают сомнения, есть ли это результат ошибок экспериментальных измерений или обусловлено особенностью измеряемого свойства.

Отметим, что мы принимаем все жидкие фазы (область Ж на диаграмме) за одну фазу переменного состава. Но существует и другая точка зрения. Так, Сторонкин [2] считает растворы составов от B до S за одну фазу, а от A до S — за другую. При таком воззрении точку S' нельзя рассматривать как узловую точку. Последняя является точкой прекращения одновременно на кривой E_1S' и E_2S'. Значит, согласно Сторонкину, она должна являться точкой прекращения, т. е. особой точкой. Таким образом, по Сторонкину, точка S' должна быть сингулярной. Такое двойственное толкование сингулярных точек возможно потому, что до сих пор нет достаточно удовлетворительных определений фазы переменного состава (см. раздел II.3).

При применении правила о пространствах состояния к диаграммам (см. рис. VIII.1 и VIII.2) читатель может встретиться со следующими затруднениями: линии SS' и MM' разделяют пространство состояния B + S и S + A, т. е. пространство состояния с одним и тем же числом фаз, в то время как, согласно указанному ранее правилу, линии разделяют поля диаграммы, отличающиеся друг от друга на одну фазу. Это противоречие кажущееся и объясняется тем, что линии SS' и MM' сами являются пространством состояния, которое отвечает чистому твердому химическому соединению.

Системы, в которых соединение образуется (разлагается) при температурах ниже эвтектических, будут рассмотрены в разделе X.1.

VIII.2. Диссоциация химического соединения

Выше было показано, что конгруэнтно плавящемуся химическому соединению на диаграмме состояния отвечает максимум на кривой ликвидус, а если это соединение совершенно не диссоциирует, то ему соответствует сингулярная точка. Как полагал Гиббс [3], сингулярный максимум основывает-

ся на внетермодинамических допущениях. В дальнейшем этому вопросу был посвящен ряд работ. Мы не будем рассматривать их, а отошлем читателя к работе [4]. Остановимся несколько на работе Млодзеевского [5], который показал, что, если на кривой ликвидус имеется пологий максимум, отвечающий диссоциированному химическому соединению, а сами кривые плавкости и кривая удельного изобарного потенциала жидкости имеют приближенно параболический вид, то радиус кривизны в максимуме кривой ликвидус выражается формулой

$$\rho = \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{8RT_S^2}\sqrt{\frac{K}{K+1}} = \frac{\Delta S_{\text{пл}}}{8RT_S}\sqrt{\frac{K}{K+1}}, \qquad \text{(VIII.1)}$$

где R — универсальная газовая постоянная; T_S — температура плавления соединения в градусах Кельвина; $\Delta H_{\text{пл}}$ — мольная теплота плавления соединения; K — константа диссоциации соединения S на соответствующие компоненты; $\Delta S = \Delta H_{\text{пл}}/T_S$ — изменение энтропии при плавлении соединения.

Есин [6], не прибегая к допущению о форме кривой ликвидуса, получил аналогичное уравнение.

Если $K = 0$ (полное отсутствие диссоциации), то $\rho = 0$ и на кривой плавкости в этом случае имеется сингулярная точка. Не следует упускать из вида, что кроме ρ в формулу (VIII.1) входят $\Delta H_{\text{пл}}$ и T_S. Следовательно, константа диссоциации, а значит и степень диссоциации зависят не только от ρ, но и от $\Delta H_{\text{пл}}$ и T_S. Поэтому, как указывает Есин, нельзя судить о диссоциации только по одному виду кривой. Может встретиться случай, когда из-за большой разницы температур и изменения энтропий при плавлении для двух веществ, являющихся соединениями разных веществ (например, AB и CD), более пологий максимум будет на диаграмме того соединения, которое менее диссоциировано, так как $K = \alpha^2/(1-\alpha^2)$ и $\alpha = \sqrt{K/(K+1)}$, где α — степень диссоциации, откуда

$$\rho = \frac{\Delta S_{\text{пл}}}{8RT_S}\alpha. \qquad \text{(VIII.2)}$$

Из формул (VIII.1) и (VIII.2) можно определить константу диссоциации и степень диссоциации. Для этого необходимо знать $\Delta H_{\text{пл}}$ и T_S и форму кривой ликвидуса, которая вблизи точки плавления, отвечающей соединению, должна быть определена довольно точно. Напомним, что приведенные для константы диссоциации и степени диссоциации формулы имеют значение лишь для идеальных систем. Что касается степени диссоциации, то не следует понимать ее в обычном смысле этого слова. Рентгеновские исследования показали, что в жидком состоянии имеется известная упорядоченность (ближний порядок) вблизи рассматриваемой частицы (молекул, атомов, ионов). Эта упорядоченность тем меньше, чем дальше мы будем отходить от этой частицы. Возможно, что α характеризует степень нарушения упорядоченности ближнего порядка, наступающей при плавлении кристаллического соединения.

VIII.3. Инконгруэнтно плавящееся экзотермическое соединение (термодинамический вывод диаграммы)

Если соединение плавится инконгруэнтно, то образуется жидкость иного состава, чем плавящееся вещество. Это возможно в тех случаях, когда при плавлении вещества (кроме жидкости) еще выделяется твердое вещество другого состава, чем взятое вначале. Например, глауберова соль $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, нагретая при 32,38°C, плавится, причем одновременно выделяется

некоторое количество безводного сульфата натрия. Ясно, что в этом случае жидкость, образовавшаяся из глауберовой соли, содержит меньше безводного Na_2SO_4, чем содержала взятая соль. (О конгруэнтных и инконгруэнтных процессах будет сказано более полно в разделе IX.6.)

Приведем вывод диаграмм состояния для систем с инконгруэнтно плавящимся соединением. В этом случае нельзя построить диаграммы вторичных систем, и, следовательно, метод сложения диаграмм, использованный для вывода диаграмм с конгруэнтно плавящимся соединением, неприменим. Потому даем вывод с помощью удельных изобарных потенциалов (рис. VIII.3).

Характерной особенностью рассматриваемого случая является то, что один из компонентов, в данном случае A, плавится выше, чем плавилось бы химическое соединение, если бы его плавление было конгруэнтным (диаграммы *I* и *II*). Кроме того, при температуре плавления соединения оно оказывается менее устойчивым, чем смеси твердого A с соответствующим раствором, т. е. точка S, отвечающая удельному изобарному потенциалу соединения (диаграмма *III*), лежит над касательной, проведенной из точки A_s к кривой между A_s и точкой касания. При некотором дальнейшем понижении температуры (диаграмма *IV*) точка S будет ниже кривой, но выше касательной, проведенной из точки A_s. Соединение находится в равновесии с двумя растворами D и E, но оно неустойчиво. В устойчивом же равновесии находятся смеси твердого A с раствором F. При дальнейшем понижении температуры точка S, наконец, придет на касательную A_sG (диаграмма *V*). В равновесии будут находиться твердый компонент A, твердое соединение S и раствор G. При еще более низкой температуре (диаграмма *VI*) точка S опускается ниже касательной A_sH, проведенной из A_s. Теперь смеси твердого A с раствором H уже будут неустойчивы, устойчивы же будут смеси твердого A и соединения S или смеси твердого соединения с раствором J. Дальнейший вывод не представляет затруднений; диаграмма *VII* соответствует температуре эвтектики, образованной соединением S и компонентом B.

Если со всех изотерм перенести точки на диаграмму состав — температура, то получится диаграмма состояния (*VIII*), изображенная на рис. VIII.3. Устойчивые состояния изображены сплошными линиями, неустойчивые — пунктиром. На рис. VIII.4, *а* дана та же диаграмма более крупным планом, с указанием полей

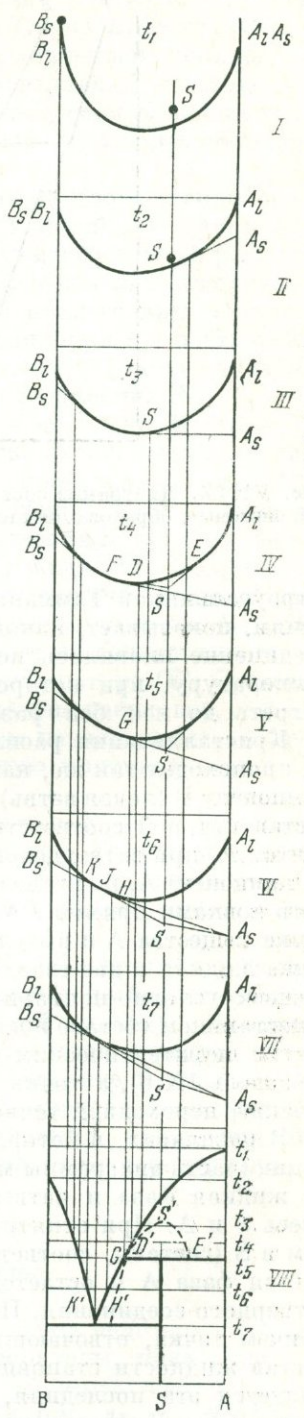


Рис. VIII.3. Вывод диаграммы состояния двойной системы инконгруэнтно плавящегося соединения

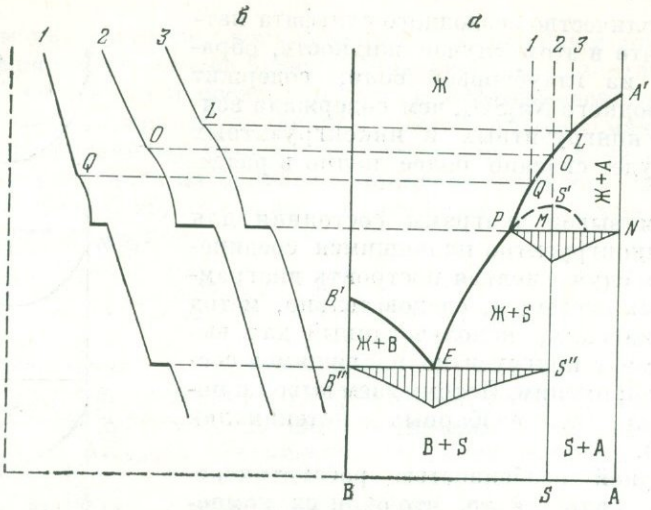


Рис. VIII.4. Диаграмма состояния (*а*) и кривые охлаждения (*б*) двойной конденсированной системы с образованием инконгруэнтно плавящегося химического соединения

и треугольников Таммана. Пунктир, соответствующий неустойчивым состояниям, показывает, какой вид имела бы диаграмма в этой области, если бы соединение плавилось конгруэнтно. Максимум указывает ориентировочно температуру, при которой плавилось бы соединение, если бы его удалось нагреть до нее без разложения. Этот максимум называется скрытым.

Кристаллизация расплавов, точки составов которых лежат между B' и P, происходит так же, как и в системах без соединения: сначала выделяется компонент B (левая ветвь) или соединение S (правая ветвь), а затем эвтектика, состав которой соответствует точке E. Расплавы же, более богатые компонентом A, при затвердевании ведут себя несколько иначе: сначала выделяется компонент A, но когда температура системы падает до значения, изображаемого точками прямой PN, начинается инконгруэнтный процесс — растворение вещества A и выделение соединения S. Так как здесь налицо три фазы (одна жидкая и две твердые) и давление постоянно, то согласно правилу фаз процесс условно-нонвариантный и происходит при постоянной температуре и постоянном составе жидкой фазы, отвечающем точке P. Этот процесс называется перитектическим (подробнее о перитектических процессах сказано в разделе IX.6), а точка P — перитектической точкой, или перитектикой, а также переходной точкой.

В расплавах, в которых содержание компонента A больше, чем в соединении (часть диаграммы между S и A), при этом процессе раньше исчерпывается жидкая фаза и затвердевший сплав представляет собой механическую смесь S и A. При отнятии теплоты от расплава с содержанием A меньшим, чем в S (составы, соответствующие точкам между P и S), раньше исчерпывается фаза A и остается смесь жидкости состава, отвечающего точке P, и твердого соединения. После этого из жидкости продолжается выделение S, причем точка, отвечающая жидкости, движется по кривой PE. Когда же состав жидкости становится тождественным составу эвтектики E, кристаллизуется эта последняя, и затвердевший спав представляет собой смесь твердых S и B. При нагревании эти процессы идут в обратном порядке.

Рассмотрим построение диаграммы систем с инконгруэнтно плавящимися соединениями. На рис. VIII.4, *б* даны некоторые кривые охлаждения системы. Вначале рассмотрим процессы, когда компонента A в растворе содержится больше, чем в соединении S (часть S—A оси состава). При охлаждении

такого расплава кристаллизация начнется выделением компонента А. На кривой охлаждения этот процесс отразится изломом (точка L), отвечающим началу выделения компонента А из расплава. При дальнейшем понижении температуры на кривой охлаждения появится горизонтальный участок, соответствующий перитектическому процессу. Этим процессом и закончится кристаллизация расплавов участка S—A. Затвердевшие смеси будут состоять из S и A.

Если фигуративная точка состава расплава лежит на продолжении прямой SM (точка S'), то концентрация компонента А в жидкой фазе такая же, как и в твердом химическом соединении. Кривая охлаждения *2* этого расплава имеет излом(O), отвечающий началу выделения А, далее появляется горизонтальный участок, указывающий на перитектический процесс при температуре, отвечающей точке P, происходит выделение соединения S и растворенного компонента А, причем жидкость и твердое А израсходуются одновременно. Затвердевший сплав будет состоять только из соединения S.

Если фигуративная точка системы расположена левее точки M, но правее точки P, то излом Q на кривой охлаждения отметит начало кристаллизации также компонента А. Горизонтальный участок кривой охлаждения укажет на перитектический процесс, но в этом случае содержание А в жидкой фазе меньше, чем это требуется для образования соединения S, поэтому твердый компонент А израсходуется раньше, чем исчезнет жидкость. По окончании перитектического процесса наклонный участок кривой охлаждения соответствует кристаллизации из оставшейся жидкости соединения. Второй горизонтальный участок кривой охлаждения указывает на совместную кристаллизацию S и компонента В при эвтектической температуре (Е). Затвердевший сплав состоит из S и В. Изломы кривых охлаждения расплавов, состав которых лежит между В и Е, указывают температуры начала кристаллизации В, а горизонтальные участки — на эвтектическую кристаллизацию В и S. Твердые сплавы состоят из S и В.

Таким образом, эвтектические остановки имеются у смесей, лежащих между В и S, что позволяет определить состав соединения. Второе указание на состав инконгруэнтно плавящегося соединения дает продолжительность перитектического процесса, которая максимальна при составе, отвечающем соединению.

Возможны диаграммы, когда точка P (см. рис. VIII.4) совпадает с составом соединения S. В работе [7] путем вывода из удельных изобарных потенциалов показано, что в подобных системах ветвь кривой ликвидус, соответствующая кристаллизации чистого компонента, пересекается с линией кристаллизации соединения в дистектической точке. Соединение S выделяется в точке пересечения непосредственно из расплава. Компонент А не претерпевает перитектического превращения. Такую диаграмму автор считает промежуточной между описанными ранее типами диаграмм с конгруэнтно и инконгруэнтно плавящимся соединением.

VIII.4. Эндотермическое соединение

Если из расплавов выделяется конгруэнтно плавящееся эндотермическое соединение S, не разлагающееся при понижении температуры, пока существует жидкая фаза, то диаграмма состояния системы В—А не отличается от выделенной ранее диаграммы с открытым максимумом (см. раздел VIII.1), поскольку вывод из удельных изобарных потенциалов диаграмм вторичных систем (см. раздел VI.1) и их сложение в диаграмму первичной системы (см. раздел IV.6) не связаны с теплотой образования соединения. Однако в соответствии с принципом Ле-Шателье можно ожидать разложения соединения при некотором понижении температуры. Если разложение происходит

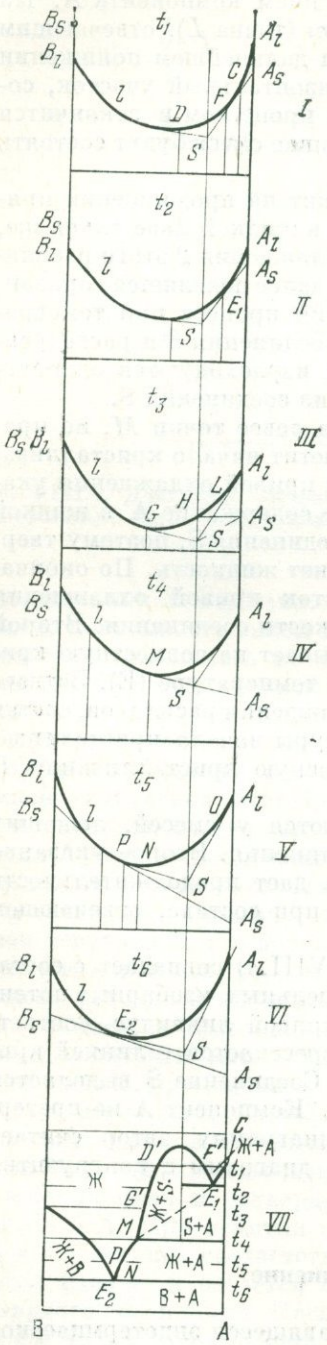


Рис. VIII.5. Вывод диаграммы состояния двойной системы с образованием эндотермического химического соединения (с температурой разложения выше эвтектической)

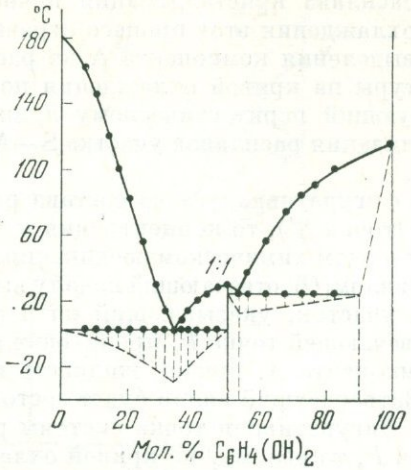


Рис. VIII.6. Система камфора—резорцин

при температуре, при которой в системе еще существует жидкая фаза, то диаграмма состояния в этой области становится сложнее. Приводим термодинамический вывод этой усложненной диаграммы. Этот вывод (рис. VIII.5) имеет некоторое сходство с выводом диаграммы со скрытым максимумом (см. рис. VIII.3), но отличается от последнего тем, что точка удельного изобарного потенциала соединения S доходит до кривой l и опускается ниже ее, прежде чем точка касания касательной, проведенной из A_s (т. е. точка, дающая состав раствора, находящегося в равновесии с твердым A), достигнет ординаты, отвечающей химическому соединению (диаграмма *I*). Таким образом, при температуре t_1 мы будем иметь: а) твердое A в равновесии с раствором C и б) химическое соединение S в равновесии с растворами D и F.

При дальнейшем понижении температуры наступит момент (t_2, диаграмма *II*), когда касательная, проведенная из точки S вправо, сольется с касательной, проведенной из точки A_s. Жидкость состава E_1 будет находиться в равновесии одновременно с твердым химическим соединением и твердым компонентом A, т. е. мы будем иметь эвтектику E_1. При температурах ниже t_2 химическое соединение будет находиться в устойчивом равновесии с жидкостью G или с твердым A (диаграмма *III*). Кроме того, здесь имеет место еще два неустойчивых равновесия: химического соединения с жидкостью L и твердого A с жидкостью H. Описанная часть диаграммы не отличается от ранее представленных диаграмм с открытым максимумом, так как обе диаграммы относятся к области устойчивости соединений.

При дальнейшем понижении температуры наступит момент (температура t_4), когда диаграммы становятся различными: касательные из точек S и A_s сольются (диаграмма *IV*). Здесь в устойчивом равновесии будут находиться жидкость состава M, твердое химическое соединение S и твердый компонент A: химическое соединение будет разлагаться на жидкость M и компонент A (сходство с диаграммой со скрытым максимумом). При более низкой температуре касательная, проведенная из точки A_s, опустится ниже точки S (диаграмма *V*). Равновесие химического соединения с жидкостями N и O будет неустойчивым; устойчивым же будет равновесие твердого A с жидкостью P. Наконец, при дальнейшем понижении температуры мы достигнем эвтектики E_2 (диаграмма *VI*). При этой температуре в устойчивом равновесии будут находиться жидкость состава E_2, твердое A и твердое B. Перенеся точки с диаграмм *I*—*VI* на диаграмму состав—температура, получим диаграмму состояния *VII*.

Интересной особенностью системы с образованием эндотермического соединения является появление жидкости в составах между S и A (вполне затвердевших при t_2) при охлаждении их до t_4, когда эндотермическое соединение разлагается нацело. Жидкость исчезает полностью только при температуре второй эвтектики E_2. Диаграмма отличается от диаграммы со скрытым максимумом тем, что эвтектическая линия, проходящая через точку E_2, продолжается до ординаты компонента A, а не кончается при составе соединения.

(О системах, в которых эндотермическое соединение образуется при взаимодействии компонентов в твердом состоянии, см. раздел X.I.)

VIII.5. Примеры диаграмм состояния

Предупреждаем читателя, что при широком распространении твердых растворов нет уверенности в том, что с развитием экспериментальных методов исследования диаграммы приводимых ниже солевых систем не будут осложнены областями твердых растворов ограниченных концентраций на основе компонентов и соединений.

1. **$CaCl_2$—RbCl** [8]. Конгруэнтно плавящееся соединение. RbCl плавится при 724° C, $CaCl_2$ 775° C. Соединение $RbCl \cdot CaCl_2$ 582° C. Дистектика 840° C. Эвтектики: 1) 17,5 мол.% $CaCl_2$, 580° C; твердые фазы RbCl, $RbCl \cdot CaCl_2$; 2) 82,5 мол.% $CaCl_2$, 580° C, твердые фазы $RbCl \cdot CaCl_2$, $CaCl_2$.

2. **BaF_2—LiF** [9]. Инконгруэнтно плавящееся соединение. Температура плавления LiF 847° C; BaF_2 1200° C; эвтектика 31 экв. % BaF_2, 765° C, твердые фазы LiF, $LiF \cdot BaF_2$. Перитектика 62 экв. % BaF_2, 850° C; твердые фазы $LiF \cdot BaF_2$.

3. **CsCl—CuCl** [10]. Диаграмма системы отражает полиморфное превращение CsCl; образование инконгруэнтно плавящегося соединения $3CsCl \cdot 2CuCl$ и конгруэнтно плавящегося $CsCl \cdot 2CuCl$.

4. **Камфора—резорцин** [11]. Температура плавления камфоры 178° C, резорцина 119° C; соединению состава 1 : 1 отвечает дистектическая точка при 29° C. Эвтектики: 1) 33,3 мол. % резорцина, 1° C; 2) 52,5 мол. % резорцина, 24° C (рис. VIII.6).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Н. С. Курнаков.* Введение в физико-химический анализ. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1940; Избранные труды, т. 1. М., Изд-во АН СССР, 1960, стр. 40.
2. *А. В. Сторонкин.* ЖФХ, **30**, 206 (1956).
3. *Д. В. Гиббс.* Термодинамические работы. Под ред. *В. К. Семенченко.* М.—Л., Гостехтеориздат, 1950, стр. 190.
4. *В. Я. Аносов, Н. Н. Пацукова.* ЖНХ, **1**, 1223 (1956).
5. *А. Б. Млодзеевский.* Изв. ИФХА, **16**, 13 (1943).
6. *О. А. Есин.* Изв. СФХА, **17**, 38 (1949); **19**, 151 (1949).
7. *И. И. Новиков.* ДАН СССР, **100**, 1119 (1955).
8. Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей, т. 1. Под ред. *Н. К. Воскресенской.* М.— Л., Изд-во АН СССР, 1961, стр. 190.
9. Там же, стр. 129—130.
10. Там же, стр. 261—262.
11. *Н. Н. Ефремов.* ЖРФХО, **45**, 348 (1913).

Глава IX

ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ ДВОЙНЫХ СИСТЕМ С ТВЕРДЫМИ РАСТВОРАМИ

IX.1. Термодинамический вывод диаграмм состояния

Рассмотрев ход изотерм удельного изобарного потенциала жидких и твердых растворов, Розебом получил пять типов диаграмм состояния двойных систем, в которых из расплавов выделяются не чистые компоненты, но твердые растворы. Эти пять типов принято называть диаграммами Розебома.

Рассмотрим системы, в которых ряд твердых растворов непрерывен, т. е. компоненты в твердом состоянии неограниченно растворимы один в другом. Изотермы удельных изобарных потенциалов таких систем в твердом и в жидком состояниях аналогичны — та и другая обращены вверх вогнутостями. Возможны три варианта хода изотерм, приводящие к трем первым типам по классификации Розебома.

Вариант первый (рис. IX.1, *а*). При температуре t_0 система любого состава находится в жидком состоянии — удельный изобарный потенциал жидкости меньше удельного изобарного потенциала системы в твердом состоянии: кривая l всеми своими точками лежит ниже кривой s (диаграмма на рис. IX.1 не изображена).

Температура t_1— точка плавления более высокоплавкого компонента А (диаграмма *I*). Концы кривых A_s и A_l пришли в соприкосновение. При несколько более низких температурах точка A_s опустится ниже точки A_l, кривые пересекутся, к ним можно провести общую касательную и найти, таким образом, составы твердой и жидкой фаз, находящихся при данной температуре в равновесии. Например, при температуре t_2 (диаграмма *II*) составы фаз определятся точками C (жидкой) и D (твердой). При более низкой температуре t_3 (диаграмма *III*) точка пересечения кривых передвинется влево, обе точки касания тоже передвинутся влево и займут положение E и F. Наконец, при температуре плавления t_4 более низкоплавкого компонента В (диаграмма *IV*) концы кривых B_s и B_l сходятся.

При еще более низких температурах, например t_5 (диаграмма *V*), кривая l всеми своими точками будет лежать выше кривой s, что отвечает большей устойчивости системы в твердом состоянии. Перенеся составы и соответствующие температуры на диаграмму состав—температура (*VI*), получаем тип I по классификации Розебома.

Вариант второй (рис. IX.1,*б*). При понижении температуры кривые s и l сначала касаются не концами, а некоторой внутренней точкой (диаграмма *I*). При этой температуре t_1 система состава С в твердом и в жидком состояниях одинаково устойчива, т. е. из жидкости С начинает выкристаллизовываться твердый раствор того же состава. При продолжающемся понижении температуры, например до t_2 (диаграмма *II*), кривые s и l пересекаются в двух точках D и E. К ним можно провести две касательные FG и HL. Жидкость состава F находится в равновесии с твердым раствором состава G, а жидкость состава L — с твердым раствором состава H.

При дальнейшем понижении температуры по достижении точки плавления t_3 более высокоплавкого компонента А (диаграмма *III*) правые концы кривых совпадают, что соответствует одинаковой устойчивости компонента А в твердом и жидком состояниях, но, кроме того, кривые пересекаются в точке P, и к ним можно провести общую касательную MN, что указывает на равновесие между жидкостью состава М и твердым раствором состава N.

При понижении температуры до точки плавления компонента B (температура t_4, диаграмма *IV*) кривые *s* и *l* соприкасаются лишь левыми концами. Твердые и жидкие состояния компонента B одинаково устойчивы.

При еще более низких температурах кривая *l* всеми точками лежит выше кривой *s*; система любого состава более устойчива в твердом состоянии.

Перенеся составы и температуру на диаграмму состав—температура, получим диаграмму состояния *V* с максимумом, т. е. тип II по классификации Розебома.

Из приведенного вывода ясно, что максимум на диаграмме состояния в области твердых растворов отнюдь не указывает на образование химического соединения.

Вариант третий (рис. IX.1,*в*). При понижении температуры кривые *s* и *l* сначала соприкасаются одними концами, а затем другими, причем они еще пересекаются друг с другом; окончательно же кривые сходятся друг с другом в точке, лежащей где-то между концами. На диаграмме *I* изображены кривые, отвечающие температуре плавления t_1 компонента A; кривые соприкасаются лишь правыми концами.

При более низкой температуре кривые *s* и *l* пересекаются. Например, при температуре плавления t_2 компонента B (диаграмма *II*) кривые соприкасаются левыми концами; но, кроме того, они еще пересекаются справа в точке *C*, и в этой части обеих кривых к ним можно провести общую касательную *DE*. Следовательно, при этой температуре находятся в равновесии жидкость состава D с твердым раствором состава E. При более низкой температуре (например, t_3, диаграмма *III*) кривая *s* опустится еще ниже, и мы будем иметь уже две точки пересечения *K* и *N*, сообразно с чем можно будет провести к нашим кривым две общие касательные *LH* и *FG*. Итак, при температуре t_3 жидкость состава H будет в равновесии с твердым раствором состава L, а жидкость состава F — с твердым составом G.

При дальнейшем понижении температуры мы дойдем до такой температуры (t_4, диаграмма *IV*), при которой обе кривые будут иметь лишь одну общую точку *M*, и отвечающая ей жидкость будет находиться в равновесии с твердым раствором того же состава. Если температуру понизить еще, то кривая *l* всеми точками будет лежать над кривой *s*, твердый сплав любого состава будет устойчивее, чем расплав. Перенеся точки с диаграмм *I*—*IV* на диаграмму состав—температура, получим диаграмму состояния *V* с минимумом, т. е. тип III по классификации Розебома.

Таким образом, выведены все три типа диаграмм состояния систем с безграничной растворимостью как в твердом, так и в жидком состоянии. Законы Розебома (см. ниже) можно вывести из этих диаграмм, а так как последние выведены теоретически, то и законы Розебома можно считать выведенными теоретически.

Выведем два последних типа диаграмм Розебома — диаграммы конденсированного состояния двойных систем, когда растворимость в твердом состоянии ограниченна. В этом случае изотерма удельного изобарного потенциала для твердых растворов уже не на всем своем протяжении обращена вверх вогнутостью, а на ней есть участок, обращенный вверх выпуклостью (см. рис. IV.14, кривая *JPGQK*). К этой кривой можно провести касательную, имеющую с ней две точки касания *P* и *Q*, которые дают составы предельных твердых растворов, находящихся друг с другом в равновесии при данной температуре. Здесь возможны два варианта.

Вариант первый (рис. IX.1,*г*). При понижении температуры до точки плавления t_1 более высокоплавкого компонента A правые концы кривых соприкасаются (диаграмма *I*). Далее кривая *s* опускается несколько ниже, и к обеим кривым можно провести общую касательную *CD* (диаграмма *II*). Затем кривая *s* опускается еще ниже, и общая касательная к обеим кривым стремится к совпадению с касательной с двумя точками касания

к кривой *s* (диаграмма *III*). Когда, наконец, это слияние произойдет (диаграмма *IV*), то при этой температуре t_4 жидкость состава G находится в равновесии с твердыми растворами составов H и L. Однако жидкость состава G не может быть получена смешением этих твердых растворов, так как точка *G* находится вне отрезка *HL*. Поэтому имеем процесс, при котором твердая фаза состава L растворяется в жидкости G, а твердая фаза H выкристалли-

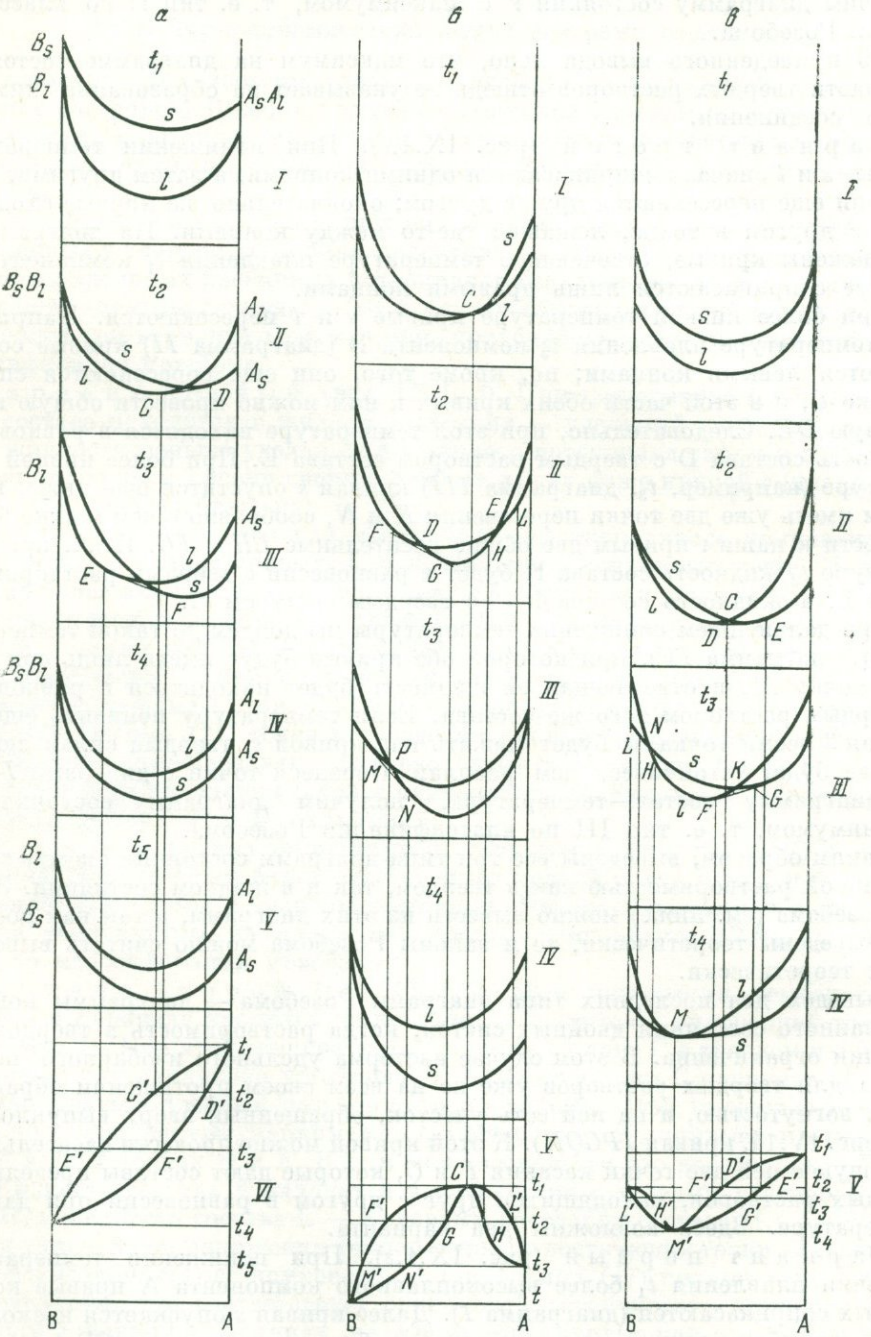


Рис. IX.1. Вывод диаграмм состояния двойной системы с твердыми растворами
а — тип I; *б* — тип II; *в* — тип III;

зовывается. Такие процессы называются перитектическими; один из них был уже описан в разделе VIII.5 (подробнее см. IX.5). Ниже температуры t_4 твердый раствор α находится в равновесии только с твердым раствором β, а не с жидкостью; жидкость находится в равновесии с твердым раствором β другого состава. Изотермы удельных изобарных потенциалов доказывают это положение (см. диаграмму *V*).

При дальнейшем понижении температуры мы достигнем, наконец, точки плавления t_6 компонента B (диаграмма *VI*). Здесь кривая l будет иметь лишь общий левый конец с кривой s, а всеми остальными точками лежать выше ее. При еще более низких температурах кривая l будет уже всеми точками лежать выше кривой s, что отвечает большей устойчивости системы в твердом состоянии. На кривой s имеется участок, обращенный вверх выпуклостью. Таким образом, можно провести прямую, касающуюся этой кривой в двух

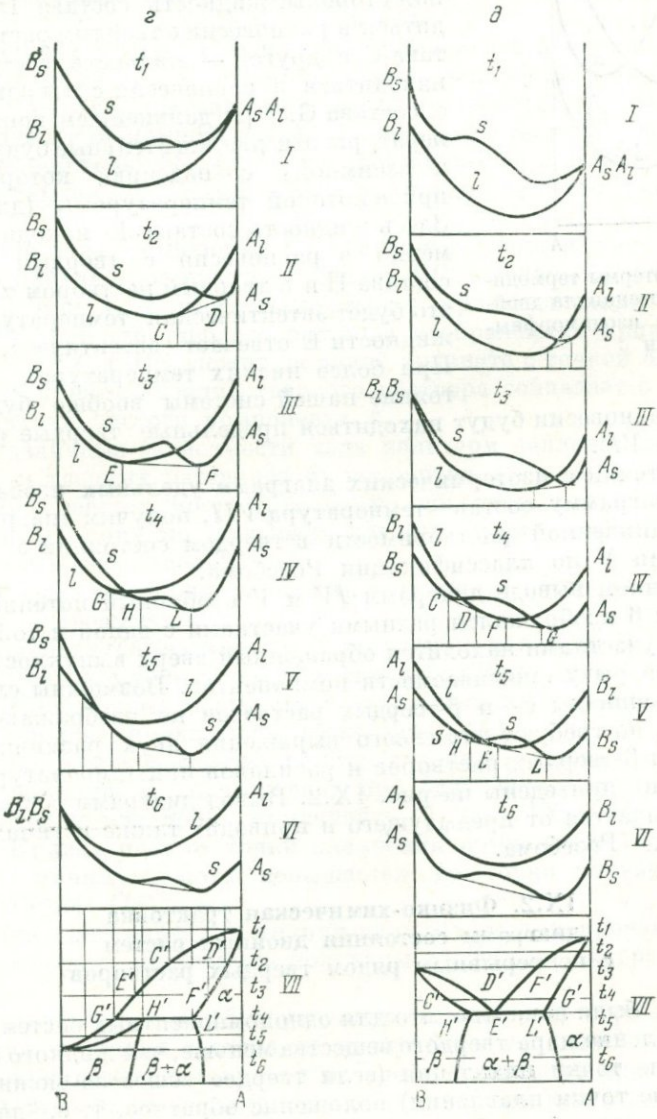


Рис. IX. 1 (окончание)

г — тип IV; *д* — тип V

точках. Эти точки дают составы предельных твердых растворов α и β, находящихся в равновесии. Перенеся точки с диаграмм удельных изобарных потенциалов на диаграмму состав—температура *VII*, получим для систем с ограниченной взаимной растворимостью твердых компонентов диаграмму состояния перитектического типа — тип IV по Розебому.

Вариант второй (рис. IX.1,*д*). Начало вывода аналогично предыдущему (диаграммы *I* и *II*), но точка плавления компонента B будет достигнута прежде, чем точка пересечения кривых *s* и *l* дойдет до левых концов кривых (диаграмма *III*). При дальнейшем понижении температуры кривые *s* и *l* будут иметь две точки пересечения, и к ним можно провести две общие касательные (*CD* и *FG* на диаграмме *IV*). С одной стороны, жидкость состава D будет находиться в равновесии с твердым раствором β состава C, с другой — жидкость состава F будет находиться в равновесии с твердым раствором α состава G. При дальнейшем понижении температуры эти две касательные будут стремиться к взаимному совпадению, которое наступит при некоторой температуре t_5 (диаграмма *V*). Здесь жидкость состава E находится одновременно в равновесии с твердым раствором β состава H и с твердым раствором α состава I. — это будет эвтектическая температура, а состав жидкости E отвечает эвтектическому сплаву. При более низких температурах жидкое состояние нашей системы вообще будет неустойчивым, и в равновесии будут находиться предельные твердые растворы β и α (диаграмма *VI*).

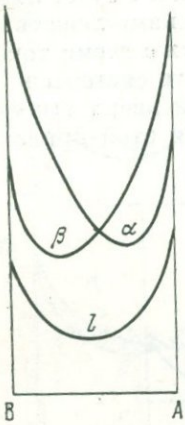


Рис. IX.2. Изотермы термодинамического потенциала двойной системы с изодиморфными компонентами

Перенеся точки с изотермических диаграмм удельных изобарных потенциалов на диаграмму состав—температура *VII*, получим диаграмму состояния при ограниченной растворимости в твердом состоянии эвтектического типа, т. е. тип V по классификации Розебома.

В приведенном выводе диаграмм *IV* и *V* изобарный потенциал твердых растворов α и β изображался разными участками с одной и той же кривой. Между этими участками находится обращенный вверх выпуклостью участок, отвечающий разрыву смешиваемости компонентов. Возможны случаи, когда изобарные потенциалы α- и β-твердых растворов не изображаются концами одной кривой, но требуют для своего выражения двух различных кривых. Изотермы α- и β-твердых растворов и расплавов при температурах устойчивости последних приведены на рис. IX.2. Вывод диаграмм состояния в этом случае не отличается от предыдущего и приводит также к типам IV и V по классификации Розебома.

IX.2. Физико-химическая трактовка диаграмм состояния двойных систем с непрерывным рядом твердых растворов

В главе III было показано, что для однокомпонентных систем ниже точки плавления давление пара твердого вещества меньше, чем жидкого (переохлажденного). Выше точки плавления (если твердое вещество можно было бы перегреть выше точки плавления) положение обратное, т. е. давление пара твердого вещества было бы больше давления пара жидкости. То же самое будет происходить в случае равновесия между раствором и твердым веществом.

Как известно, парциальное давление пара растворителя в жидком растворе меньше, чем давление пара чистого растворителя. Это положение справедливо и для твердых растворов, т. е. давление пара чистого компонента, например А, выше его парциального давления в твердом растворе.

На рис. IX.3 дана температурная зависимость давления пара компонента А кривой CC_1 в твердом состоянии и кривой AA_1 в жидком. Точка пересечения этих кривых M соответствует t_0 — температуре кристаллизации чистого компонента А. Пусть теперь в некотором жидком растворе компонент А имеет парциальное давление, изображенное кривой BB_1. Тогда точка пересечения M этой кривой с кривой давления пара твердого А (кривой CC_1) будет соответствовать равновесию между данным жидким раствором и чистым компонентом А. Температура t_1, отвечающая этому равновесию, лежит ниже температуры t_0. Таким образом, когда из жидкого раствора выделяется чистый компонент, температура начала кристаллизации всегда ниже его температуры плавления в чистом виде.

Если из жидкого раствора будет кристаллизоваться твердый раствор, а не чистый компонент А, то возможны как понижения, так и повышения температур начала кристаллизации систем. Например, кривая DD_1 парциального давления компонента А в твердом растворе пересекает кривую BB_1 в некоторой точке M_2, которая лежит правее M_1, но левее точки M. Следовательно, температура начала кристаллизации t_2 в этом случае выше t_1, но ниже t_0.

Если давление пара компонента А в твердом растворе изображается кривой EE_1, то эта кривая пересекается с кривой BB_1 в точке M_3, и кристаллизация начнется при t_3 — выше температуры кристаллизации чистого А (t_0). Если то же свойство твердого раствора изображается кривой FF_1, то точка пересечения FF_1 с BB_1 лежит на одной ординате с точкой M, т. е. температура начала кристаллизации твердого раствора совпадает с температурой кристаллизации чистого компонента А.

Учитывая различные зависимости хода политерм давления пара компонентов жидких и твердых растворов от концентраций и полагая неограниченную взаимную растворимость твердых компонентов, получим те же три типа диаграмм состояния по Розебому, которые были выведены в разделе IX.1 из изобарных потенциалов.

Рассмотрим более подробно физико-химические свойства систем, отражаемые этими диаграммами.

Тип I. Температура начала кристаллизации непрерывно повышается от точки плавления компонента В до точки плавления компонента А (рис. IX.4). При этом возможны различные направления выпуклости, указанные на рисунке сплошной линией (I_1) и пунктирной (I_2).

Тип II. Температура начала кристаллизации сначала идет от точки плавления компонента В, повышаясь, проходит через максимум, затем опускается до точки плавления компонента А (рис. IX.4, *II*).

Тип III. Кривая идет от точки плавления компонента В, понижаясь, проходит через минимум, затем повышается до точки плавления компонента А (рис. IX.4, *III*).

Более сложные диаграммы состояния двойных конденсированных систем с твердыми растворами могут быть получены сложением диаграмм типов I, II и III.

Если компоненты системы образуют непрерывный ряд твердых растворов типа I Розебома, то такая система не может быть условно-нонвариантной. При любых концентрациях компонентов система согласно правилу фаз будет иметь одну степень свободы ($\varphi + v = k + 1$). Так как в данном случае будем иметь две фазы — жидкий и твердый растворы, причем концентрация компонентов в этих фазах вообще не одинакова, то затвердевание жидкости в этих системах происходит не при постоянной температуре, а в некотором

интервале температур. Соответственно диаграмме состояния система будет представлена двумя кривыми: верхней кривой — ликвидуса и нижней кривой — солидуса.

Кривая ликвидуса указывает на температуру, при которой плавятся последние кристаллы твердой фазы. При подводе теплоты к системе кривая солидуса указывает температуру, при которой впервые появляется жидкость. На рис. IX.5 изображены диаграммы состояния типов I—III Розебома. Тип I соответствует системе без экстремумов, а типы II и III — системам с экстремумами на кривых ликвидуса и солидуса. Как видно из рис. IX.5, линии ликвидуса и солидуса делят диаграмму (B—A, t) на три поля. Выше верхней кривой (ликвидуса) расположено поле жидкой фазы (Ж),

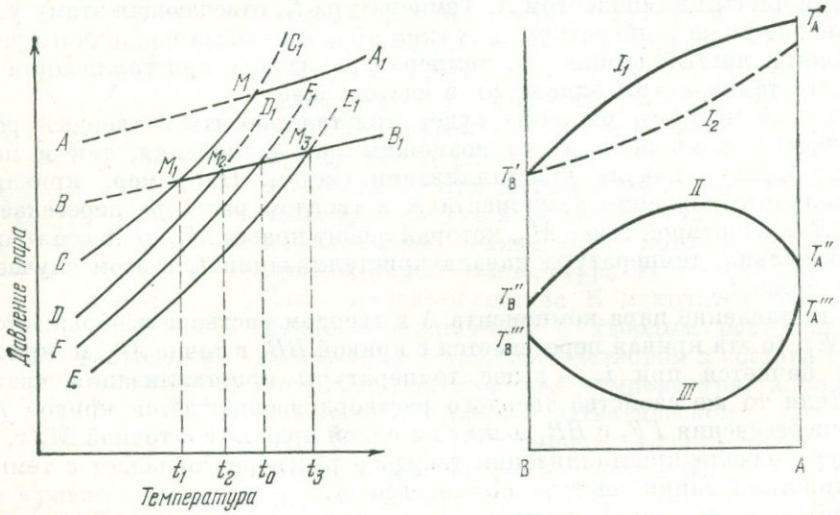


Рис. IX.3. Кривые давления пара для чистого вещества и для растворов, когда из последних кристаллизуются твердые растворы

Рис. IX.4. Три типа кривых ликвидуса простейшего вида для систем с непрерывным рядом твердых растворов

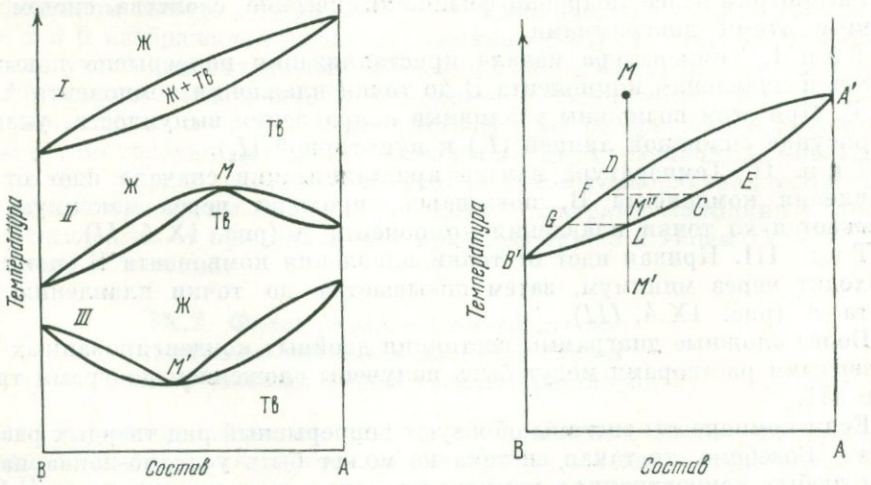


Рис. IX.5. Основные типы диаграмм состояния конденсированных систем с непрерывным рядом твердых растворов

Рис. IX.6. Тип I диаграмм конденсированного состояния двойных систем с непрерывным рядом твердых растворов без экстремума

ниже нижней кривой (солидуса) — поле твердых растворов (Тв.). Между кривыми ликвидуса и солидуса расположено двухфазное поле, состоящее из жидкого и твердого растворов (Ж + Тв), находящихся в равновесии. Таким образом, и здесь выполняется принцип соответствия.

Типы II и III Розебома (рис. IX.5, *II* и *III*) отличаются от первого типа тем, что комплексу фаз Ж + Тв отвечает не одно поле, а два. Одно из них соответствует кристаллизации из жидкости твердых растворов, более богатых компонентом А, чем находящиеся с ними в равновесии жидкости. Другое поле характеризуется твердыми растворами, более богатыми компонентом В, чем соответствующие жидкости.

На рис. IX.6 представлена диаграмма типа I, у которой выпуклости кривых ликвидуса и солидуса направлены в разные стороны (сигарообразная форма). Возможны и диаграммы, на которых выпуклости кривых направлены обе вверх (рис. IX.7, *а*) или обе вниз (*б*). Но это различие несущественно.

На диаграммах типа II и III Розебома кривые ликвидуса и солидуса в экстремальных точках касаются одна другой. На рис. IX.8 представлена область вблизи минимума в предположении, что касания кривых ликвидуса и солидуса нет. При этом предположении следует, что из жидкости M″ должны выделяться твердые фазы D″ и C″ и части солидуса между этими точками не соответствует никакой участок ликвидуса. Таким образом, твердые растворы составов, лежащих между D и C, в системе не могут образоваться, т. е. в ряду твердых растворов должен быть разрыв, что противоречит положению о непрерывности твердых растворов в данной системе. Отсюда следует, что точки M' и M'' должны совпасть. Это является сущностью второго закона Розебома (см. ниже). Закон действителен и для кривых плавкости с максимумами, т. е. в точках максимума составы находящихся в равновесии жидкой и твердой фаз тождественны и ликвидус и солидус касаются.

Так как в экстремумах жидкая фаза находится в равновесии с одной твердой фазой, казалось бы, что мы имеем дело с условно-моновариантным равновесием. Однако составы жидкой и твердой фаз в этой точке тождественны, и потому здесь имеет силу ограничение правила фаз (см. раздел II.4), согласно которому двойная система с двумя тождественными по составу фазами ведет себя как однокомпонентная. Поэтому такая система условно-нонвариантна.

Как было сказано выше, в системах с твердыми растворами температура, при которой происходит выделение твердого раствора из жидкости, непостоянна. С другой стороны, температура, при которой происходит плавление твердого раствора, также непостоянна. Каждой точке кривой ликвидуса на диаграмме соответствует сопряженная с ней точка солидуса. Например, если охлаждают расплав состава, отвечающего точке *M* (см. рис. IX.6), то по мере понижения температуры фигуративная точка будет опускаться в направлении MM', и при достижении температуры, отвечающей точке *D*, начнет выделяться твердый раствор состава E. Далее выделение твердого раствора будет продолжаться при постоянно понижающейся температуре до полного затвердевания жидкости. Так как выделившаяся из жидкости твердая фаза имеет ту же температуру, то для определения ее состава нужно из точки *D* провести прямую, параллельную оси состава (прямая постоянной температуры), до пересечения ее с линией солидуса в точке *E*. Тогда точки *D* и *E* дают состав сопряженных, т. е. находящихся в равновесии жидких и твердых фаз в начале кристаллизации системы.

При дальнейшем понижении температуры будет выделяться все большее количество твердой фазы, и так как твердая фаза в этом случае относительно богаче компонентом А, то его содержание в жидкой фазе уменьшается по мере понижения температуры. Точка, изображающая состав жидкости, будет двигаться по кривой *DG*, состав твердого вещества — по кривой *EL*. Если нужно определить составы жидких и твердых фаз, например, для

системы с фигуративной точкой M'', то достаточно через эту точку провести прямую, параллельную оси состава до пересечения этой прямой с линией ликвидуса (точка F) и линией солидуса (точка C). Тогда точки F и C укажут на составы сопряженных жидкой и твердой фаз. Отношение количеств жидкой и твердой фаз можно определить по правилу рычага. Наконец, при достижении температуры, отвечающей точке L, кристаллизация закончится и система полностью затвердеет. Состав затвердевшей системы будет отвечать составу взятого расплава, а температура в конце затвердевания — точке L. Состав последней капли жидкости при температуре L определит точку G.

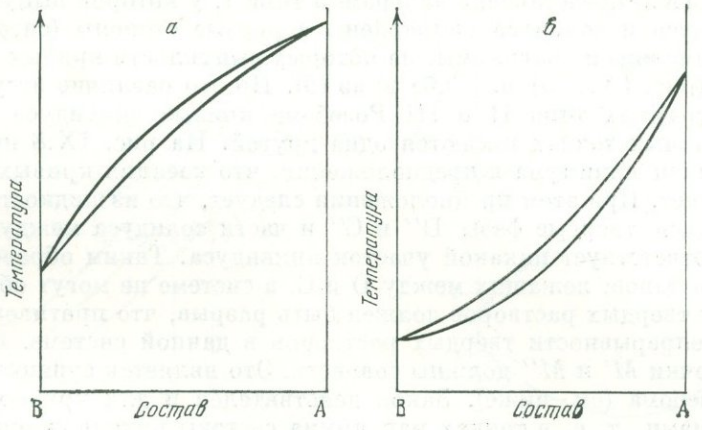


Рис. IX.7. Возможные виды ликвидуса и солидуса систем с непрерывным рядом твердых растворов

а — обе кривые выпуклы от оси состава; *б* — обе кривые выпуклы к оси состава

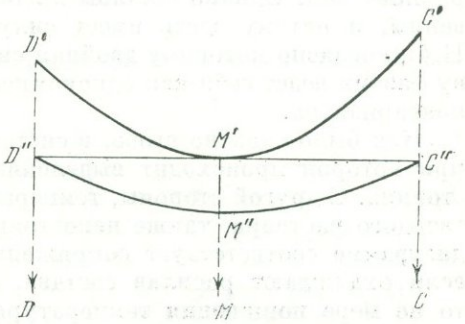
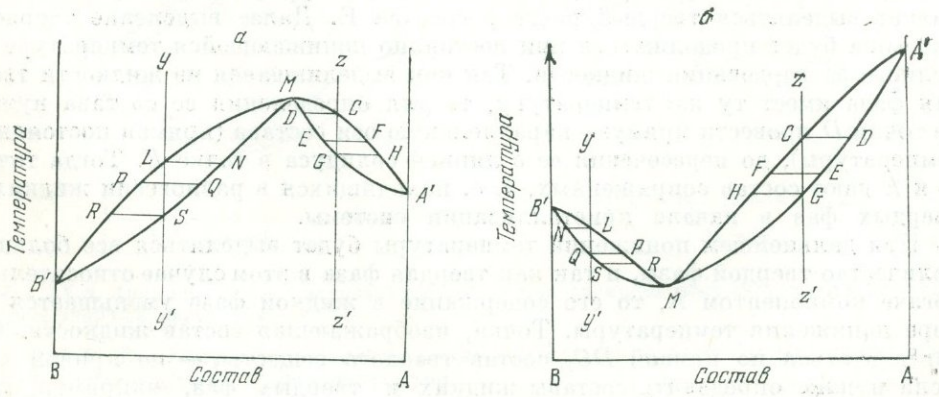


Рис. IX.8. Диаграмма к выводу положения о невозможности несовпадения экстремумов на кривых ликвидуса и солидуса

Рис. IX.9. Диаграмма конденсированного состояния двойной системы с непрерывным рядом твердых растворов с максимумом (*а*) и минимумом (*б*)



Обратное явление будет наблюдаться, если нагревать вполне затвердевший твердый раствор, фигуративная точка которого M' (см. рис. IX.6). Плавление начнется при температуре, отвечающей точке L. Составу первой капли жидкости будет соответствовать точка G на кривой ликвидуса. При дальнейшем повышении температуры твердая фаза будет продолжать плавиться, а состав двух сопряженных фаз — жидкого и твердого раствора — двигаться по направлению от G к D и от L к E. Как только температура жидкости достигнет точки D, твердая фаза полностью перейдет в расплав, причем состав последних кристаллов будет отвечать точке E. Температурному интервалу перехода твердой фазы в жидкую будет соответствовать отрезок LD. Линии DE, FC, GL, соединяющие фигуративные точки сосуществующих фаз, являются коннодами. Так как каждой точке на кривой ликвидуса отвечает соответствующая точка на кривой солидуса, т. е. эти точки являются сопряженными, то можно сказать, что линии ликвидуса и солидуса являются сопряженными линиями.

Из рис. IX.6 следует, что для системы типа I Розебома твердая фаза относительно богаче компонентом А (точка E), чем жидкая фаза (точка D). Это является содержанием первого закона Гиббса — Розебома, согласно которому твердая фаза относительно богаче тем компонентом, прибавление которого повышает точку плавления. Можно было бы сказать, что точка плавления системы повышается прибавлением более высокоплавкого компонента, но в такой форме первый закон Розебома, как будет видно далее, не был бы применим к типам II и III Розебома.

Диаграмма рис. IX.9,*а* соответствует системе, температура плавления которой проходит через максимум. Кристаллизация и плавление твердого раствора, как и в случае диаграмм типа I, проходят в интервале температур с той лишь разницей, что в точке, отвечающей максимуму, линии ликвидуса и солидуса соприкасаются и система в этой точке условно-нонвариантна. Вправо и влево от точки максимума каждой точке кривой ликвидуса соответствует сопряженная ей точка на кривой солидуса. Прибавление компонента А к системе, фигуративная точка которой лежит слева от точки M, повышает температуру плавления твердого раствора, и, как видно из диаграммы (рис. IX.9,*б*), содержание компонента А в твердой фазе будет относительно больше, чем в жидкой. Аналогично, при прибавлении компонента В повышается температура плавления твердого раствора, фигуративная точка которого лежит правее максимума. Твердый раствор в этой области относительно богаче компонентом В, хотя компонент В более низкоплавкий, чем компонент А. Таким образом, и для этого случая применим первый закон Гиббса—Розебома. В точке максимума (M) кривая ликвидуса и солидуса соприкасаются. Равновесие в этой точке условно-нонвариантно благодаря тому, что соответствующие жидкая и твердая фазы в этой точке системы тождественны по составу. Отметим, что системы с максимумом встречаются редко.

Диаграмма рис. IX.9,*б* относится к системам, температура плавления которых проходит через минимум M. Слева от минимума твердая фаза относительно богаче компонентом В, чем жидкая, т. е. компонентом, прибавление которого в этой области повышает температуру плавления системы. Таким же образом в части диаграммы, лежащей правее точки M, твердая фаза относительно богаче компонентом А, т. е. компонентом, прибавление которого повышает точку плавления в этой области. Из сказанного следует, что и в этом случае соблюдается первый закон Гиббса —Розебома. Составы жидкой и твердой фаз в экстремальной точке M тождественны, и система в этой точке условно-нонвариантна. Плавление и кристаллизация состава системы, отвечающей этой точке, будут происходить при постоянной температуре, а часть кривой охлаждения, отвечающей экстремальной точке, будет прямой, параллельной оси концентрации.

Обращаем внимание читателя, что для систем, у которых температура плавления проходит через экстремумы, соответствующие им жидкие и твердые фазы по составу тождественны. Это положение является вторым законом Гиббса—Розебома, упоминавшимся ранее. Из него следует, что экстремумы на кривых ликвидуса и солидуса совпадают.

Отметим, что оба закона Розебома могут быть выведены из диаграмм состояния систем с твердыми растворами, а так как эти диаграммы выводятся термодинамически (см. раздел IX.1), то и эти законы следует считать термодинамически обоснованными.

Предлагаем читателю самому рассмотреть, как отражаются на смесях с фигуративными точками y и z процессы охлаждения, а также обратные процессы нагревания сплавов с фигуративными точками y' и z' (см. рис. IX.9,*б* и IX.10).

Все изложенное в настоящем разделе относится к равновесным процессам кристаллизации и плавления, при которых диффузия настолько велика, что состав твердой фазы непрерывно выравнивается по всему объему.

IX.3. Построение диаграмм состояния по кривым охлаждения

Как следует из разделов IX.1 и IX. 2, на кривых охлаждения (нагревания) смесей, компоненты которых образуют непрерывный ряд твердых растворов без экстремумов, не может быть горизонтальных участков. Эти кривые состоят из трех частей: одна часть соответствует охлаждению расплава, вторая (с несколько меньшим наклоном) — затвердеванию расплава, а третья (опять с еще большим наклоном) — охлаждению затвердевшего сплава. Получив кривые охлаждения (нагревания) для смесей различных составов, строят диаграмму состояния системы, откладывая по оси ординат значения

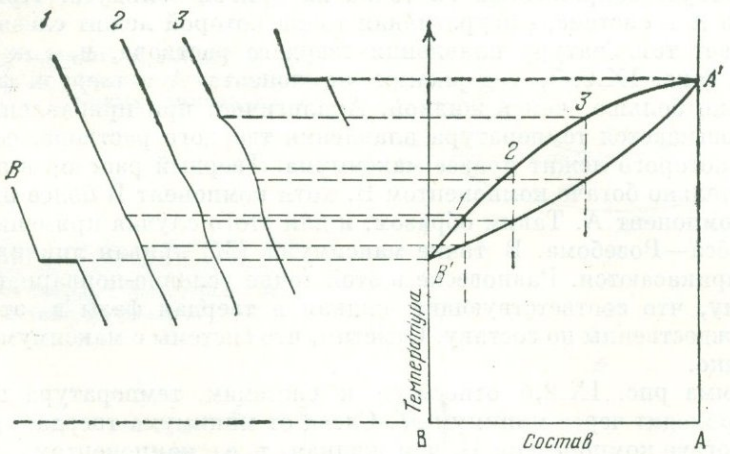


Рис. IX.10. Кривые охлаждения твердых растворов диаграммы типа I Розебома

температур начала и конца затвердевания (плавления), а по оси абсцисс — соответствующие им составы.

На рис. IX.10 дано построение диаграммы типа I Розебома по кривым охлаждения.

Аналогичным образом строятся диаграммы II и III, с той лишь разницей, что в точке максимума (тип II) и минимума (тип III) кристаллизация твердого раствора, как было сказано ранее, происходит при постоянной температуре.

Кривые охлаждения (нагревания) этих смесей имеют вид, сходный с кривыми охлаждения (нагревания) чистых компонентов. На кривых нагревания (охлаждения) всех же остальных смесей тех же систем горизонтальных участков нет, что позволяет отличать системы II и III от простых эвтектических.

XI.4. Уравнения кривых диаграмм состояния

Ван Лааром [1] были даны формулы, связывающие мольные доли компонентов в твердых и жидких фазах, находящихся в равновесии в системах с твердыми растворами:

$$\ln \frac{X'_A}{X_A} = \frac{\Delta H_{A\,пл}}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_A}\right) \qquad (IX.1)$$

и

$$\ln \frac{X'_B}{X_B} = \frac{\Delta H_{B\,пл}}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_B}\right), \qquad (IX.2)$$

где индекс (A и B) указывает на компоненты; X — мольная доля в жидкой фазе; X' — мольная доля в твердой фазе; $\Delta H_{Aпл}$ и $\Delta H_{Bпл}$ — мольные теплоты плавления компонентов; R — универсальная газовая постоянная; T_A и T_B — температуры плавления компонентов; T — температура, при которой твердая и жидкая фазы находятся в равновесии.

Формула, выражающая концентрацию компонентов системы с твердыми растворами, дана Зельцем [2] (здесь формула не приводится ввиду ее сложности). Укажем лишь на то, что применение этой формулы к некоторым металлическим системам дало довольно сильное расхождение с данными, полученными экспериментально, что частично можно объяснить погрешностью эксперимента и тем, что автор при выводе этой формулы исходил из формул идеальных растворов.

Приведем эмпирические формулы, данные Кордесом [3]:

$$\frac{X'_A}{X'_B} = \frac{X_A + X_B\,[(T - T_B)/T_B]}{X_B + X_A\,[(T - T_A)/T_A]} \qquad (IX.3)$$

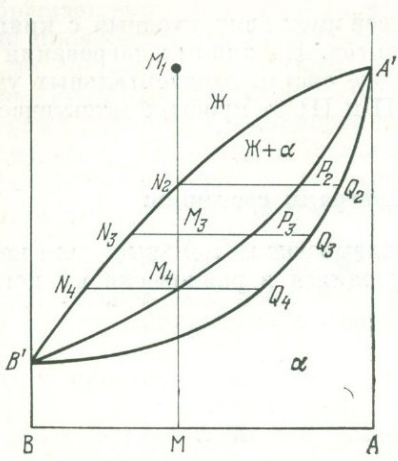
и

$$\frac{X_A}{X_B} = \frac{X'_A - X'_B\,[(T - T_B)/T_B]}{X'_B - X'_A\,[(T - T_A)/T_A]}. \qquad (IX.4)$$

Обозначения те же, что и в формулах (IX.1) и (IX.2). Эти уравнения довольно хорошо применимы к металлическим, солевым и органическим системам, несколько хуже к силикатным, что может быть объяснено явлением полимеризации компонентов.

IX.5. Неравновесная кристаллизация

На рис. IX.11, изображающем диаграмму типа I Розебома, точки N_2, N_3 и N_4, лежащие на линии ликвидуса, отвечают точкам P_2, P_3 и M_4 на линии солидуса при равновесной кристаллизации. Как было указано выше, это возможно лишь при соблюдении условий выравнивания в процессе охлаждения концентрации по всему объему как в жидкой, так и в твердой фазе. Концентрации в твердой фазе выравниваются благодаря диффузии, что требует достаточно медленного охлаждения (чем ниже температура, тем диффузия медленнее). Если это условие не выполняется, то в центральных частях кристаллы будут богаче компонентом A, а по мере приближения



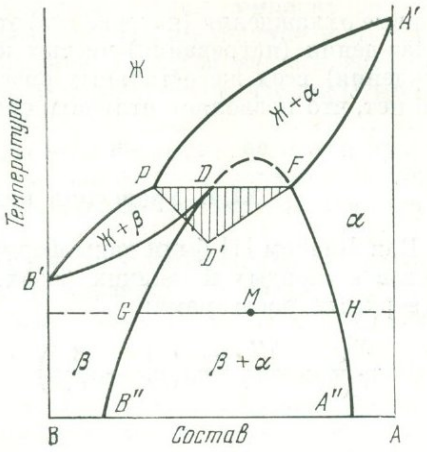


Рис. IX.11. Положение линии солидуса при равновесной и неравновесной кристаллизации

Рис. IX.12. Диаграмма состояния конденсированной двойной системы типа IV Розебома

к поверхности кристалла концентрация А уменьшается до равновесной. Поэтому полученные экспериментально точки на линии солидуса будут сдвинуты в направлении компонента А. Например, для фигуративной точки системы M_3, которой соответствует точка N_3 на линии ликвидуса, на линии солидуса будет отвечать не точка P_3, а точка, лежащая правее точки $P_3(Q_3)$. Это происходит потому, что внутри кристаллов находится избыточное над равновесным количество компонента А. Сказанное будет иметь место для всех сплавов этой системы.

Точкам равновесной кривой солидуса P_2, P_3 и M_4 будут отвечать экспериментально полученные точки Q_2, Q_3 и Q_4. Реальная кривая солидуса $B'Q_4Q_3Q_2A'$, хотя и проходит через точки, отвечающие чистым компонентам, расположена ниже равновесной $B'M_4P_3P_2A'$. Как видно из диаграммы, неравновесная кривая опускается от точки более высокоплавкого компонента А круче и подходит к точке компонента В более полого, чем кривая равновесной кристаллизации. Само собой разумеется, что положение кривой ликвидуса неравновесной кристаллизации будет также зависеть от скорости диффузии в твердой фазе и скорости охлаждения.

IX.6. Системы с ограниченной взаимной растворимостью компонентов в твердом состоянии

Если компоненты системы образуют твердые растворы с разрывом сплошности (т. е. ряд не непрерывен), то при некоторой определенной температуре один из компонентов, например В (рис. IX.12), может растворять другой компонент (А) до тех пор, пока концентрация последнего в твердом состоянии не достигнет определенной величины (обозначим ее буквой B''). При этом мы принимаем, что диффузия в твердом состоянии интенсивна, концентрация в каждом из твердых растворов успевает выравниваться. Дальнейшее прибавление компонента А не будет изменять состава образовавшегося твердого раствора, а поведет к образованию в системе другого твердого раствора, состав которого отметим точкой A''. При охлаждении расплава такой системы будет выделяться либо твердый раствор А в В (β), либо В в А (α). В расплаве М средней концентрации находятся в равновесии одновременно два твердых раствора предельных концентраций G и H. Диаграммы

плавкости систем с ограниченной растворимостью в твердом состоянии представляют собой (см. раздел IX.1) типы IV и V Розебома.

На рис. IX.12 представлена диаграмма типа IV. Такая система отличается от диаграмм типа I, II и III наличием на диаграммах точки P, лежащей между температурами плавления чистых компонентов и отвечающей равновесию с двумя твердыми растворами. Из диаграммы следует, что прибавление компонента A, который в твердой фазе содержится в относительно большем количестве, чем в жидкой, повышает температуру начала плавления систем. Прибавление компонента B, наоборот, понижает эту температуру в соответствии с первым законом Гиббса—Розебома.

Как было указано ранее, из расплавов при некоторых концентрациях выделяются твердые растворы A в B (β), а при других концентрациях — B в A (α). Из сказанного следует, что линия ликвидуса (см. рис. IX.12) такой системы должна состоять из двух частей: $B'P$ и PA'. Они пересекаются в точке P, которая называется перитектической, или переходной, точкой. Жидкость, отвечающая точке P, называется перитектикой. Она находится в равновесии с двумя твердыми фазами D и F, причем при отнятии теплоты от системы твердая фаза D выделяется, а F растворяется, при этом состав жидкости не изменяется. При подводе теплоты процесс будет обратным: фаза F выделяется, а фаза D растворяется. Такие процессы, когда одна фаза растворяется, а другая выделяется, называются инконгруэнтными в отличие от конгруэнтных, при которых обе твердые фазы одновременно или выделяются, или растворяются. Перитектический процесс является одним из инконгруэнтных процессов. Последние могут протекать не только в двойных, но и в более сложных системах: одни фазы растворяются, другие одновременно выделяются. Перитектикой вообще (т. е. при любом числе компонентов) называется жидкий раствор, который может находиться при данном давлении и температуре в инконгруэнтном равновесии с твердыми фазами, число которых равно числу компонентов системы, причем при отнятии теплоты от системы некоторые фазы будут растворяться, а другие выделяться. В зависимости от числа компонентов они называются двойной, тройной и т.д. перитектикой. Вместо термина «перитектическая точка» для простоты употребляют также термин «перитектика», хотя такой термин, строго говоря, относится только к раствору, отвечающему перитектической точке.

Диаграмма системы с твердыми растворами типа IV Розебома состоит из следующих полей. Выше кривой ликвидуса расположены поля двух твердых растворов β и α, находящихся в равновесии с соответствующей жидкой фазой (Ж + β и Ж + α). Ниже кривой $B'D$ и $A'F$ находятся поля твердых растворов. Эти поля ограничены справа и соответственно слева бинодальными кривыми $B''D$ и $A''F$. Между этими кривыми находится поле смесей двух твердых растворов ($\beta + \alpha$).

Линия солидуса распадается на три части: кривую насыщения твердых растворов β (участок $B'D$), отрезок DF (часть прямой нонвариантного равновесия PDF) и кривую насыщенных твердых растворов α (участок FA'). Жидкая фаза, соответствующая перитектической точке P, находится в равновесии с двумя твердыми растворами; β состава D и α состава F. Точки кривых DB'' и FA'' указывают на составы и температуры насыщенных твердых растворов β и α, находящихся при определенных температурах в равновесии. Например, насыщенный твердый раствор β, которому на кривой DB'' отвечает фигуративная точка G, находится в равновесии с насыщенным твердым раствором α, которому на кривой FA'' отвечает точка H. Точки G и H являются сопряженными. Отрезок GH, параллельный оси состава, представляет собой конноду. Линии $B''D$ и $A''F$, на которых лежат концы коннод, образуют бинодальную кривую, верхняя часть которой (пунктир) должна была бы соединять точки D и F, но она срезана прямой условно-нонвариантного равновесия PF и в действительности не осуществляется.

Система, фигуративная точка которой M, состоит из двух твердых фаз G и H, относительное количество которых может быть вычислено по правилу рычага.

Укажем на некоторые особенности кривых охлаждения сплавов диаграммы типа IV. В отличие от кривых охлаждения сплавов диаграммы типа I в системах с перитектическими процессами на термограммах имеются кроме точек, отвечающих началу и концу выделения твердых растворов, еще прямолинейные отрезки, параллельные оси времени (температура постоянная), которые соответствуют перитектическому процессу. Если отложить эти отрезки перпендикулярно прямой PF, соответствующей перитектическому равновесию, и соединить их концы линией, получим треугольник Таммана $PD'F$.

На рис. IX.13 изображена диаграмма состояния системы с твердыми растворами типа V Розебома. Она состоит из тех же полей, что и диаграмма

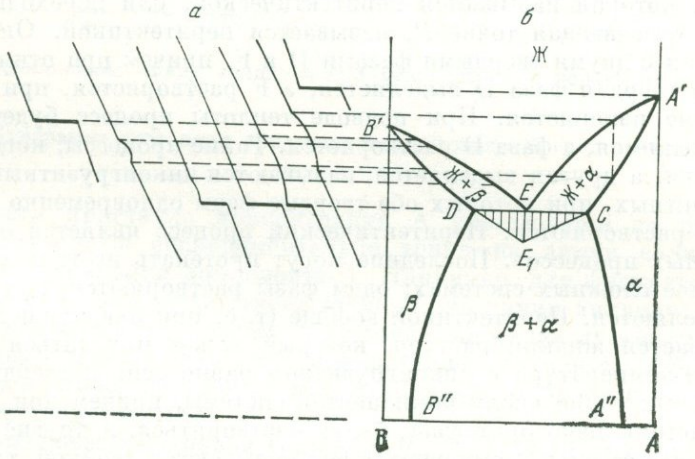


Рис. IX.13. Кривые охлаждения (*а*) и диаграмма состояния (*б*) конденсированной двойной системы типа V

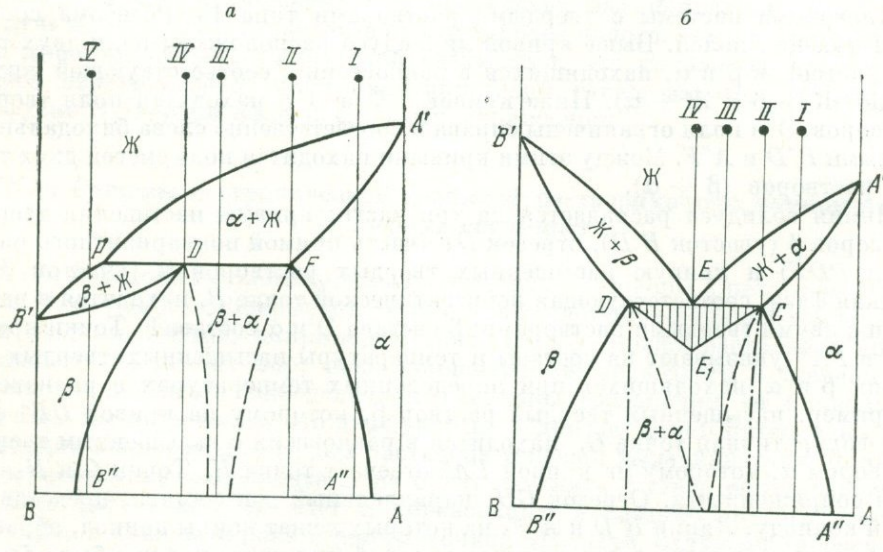


Рис. IX.14. Диаграммы к объяснению процесса кристаллизации в системах типа IV (*а*) и типа V (*б*)

твердых растворов типа IV. Линии ликвидуса, отвечающие твердым растворам β и α, пересекаются в эвтектической точке E. По внешнему виду эта диаграмма напоминает диаграмму системы с простой эвтектикой, но отличается от нее наличием двух полей твердых растворов β и α и тем, что эвтектическая прямая DC не доходит до осей чистых компонентов. Концы D и C отвечают твердым растворам, находящимся в равновесии с жидкой эвтектикой E при соответствующей температуре. Треугольник Таммана DE_1C показывает продолжительность кристаллизации эвтектики. В равновесии находятся три фазы, система здесь условно-нонвариантна. Это равновесие эвтектическое, т. е. конгруэнтное, при котором число твердых фаз равно числу компонентов системы, причем при отнятии теплоты обе фазы выделяются. Температура расплава повышается от эвтектики E к точкам плавления чистых компонентов.

Из диаграмм рис. IX.13 и IX.14,*а* следует, что температура затвердевания повышается при прибавлении того компонента, которого больше содержится в твердой фазе по сравнению с жидкой в соответствии с первым законом Гиббса—Розебома. На рис. IX.13 приведены некоторые кривые охлаждения, по которым строятся соответствующие диаграммы.

Построение кривых охлаждения для систем с фигуративными точками I — V рис. IX.14, *а* и для точек I — IV рис. IX.14, *б* не представляет затруднений. Тамман [4] и другие авторы показали, что кривые растворимости веществ в твердом состоянии (кривые $B''D$ и $A''F$ — рис. IX.13 и кривые $B''D$ и $A''C$ — рис. IX.14,*б*) могут быть выражены интегральным уравнением Шредера—Ле-Шателье (см. гл. VI).

$$\lg X = a - \frac{b}{T}. \qquad \text{(IX.5)}$$

По Тамману, уравнение (IX.5) соблюдается даже в тех случаях, когда принятые в выводе условия соблюдены не совсем точно. Оно хорошо подтверждается для высоких температур, хуже для более низких (из-за затруднения диффузии равновесие обычно не устанавливается).

Уравнение (IX.5) дает прямолинейную зависимость $\lg X$ от $1/T$. Для удобства при построении графика часто на осях координат откладывают $\lg 100X$ и $1000/T$. При этом начало координат изменяется, а направление координатных осей остается тем же.

IX.7. Примеры диаграмм состояния

1. **$ZnCl_2$—$PbCl_2$** [5]. Температура плавления $ZnCl_2$ 308° С, $PbCl_2$ 500° С. Непрерывный ряд твердых растворов с минимумом при 303° С. Максимальное расхождение кривых ликвидуса и солидуса (начала и конца кристаллизации) при 80 мол.% $PbCl_2$ 445—315° С по данным кривых охлаждения.

2. **Свинец—олово** (тип V Розебома [6]). Температура плавления свинца 327° С, олова 232° С, эвтектики при 31,1 вес.% свинца 183° С. В доэвтектических сплавах кристаллизуется богатый оловом твердый раствор, предельная концентрация которого при эвтектической температуре равна 2,5 вес.% свинца. В заэвтектических сплавах кристаллизуется твердый раствор, содержащий 81 вес.% свинца.

3. **Серебро—платина** (тип IV Розебома) [7]. Температура плавления серебра 960,5° С, платины 1769° С. Перитектика при 30 вес.% платины 1185° С. Твердые растворы, богатые серебром, содержат при перитектической температуре 40,5 ат.% платины. Твердые растворы, богатые платиной, при той же температуре содержат 77,5 ат.% платины. В системе имеются превращения в твердом состоянии, не указанные на прилагаемой диаграмме.

ЛИТЕРАТУРА

1. *I. I. van Laar.* Die Thermodynamic einheitlicher Stoffe und binaren Gemische USW. Groningen und Batavia, 1936.
2. *H. Seltz.* J. Am. Chem. Soc., 56, 307 (1934).
3. *E. Kordes.* Z. phys. Chem., (A), 152, 161 (1931).
4. *Г. Тамман.* Металловедение. М.— Л., ОНТИ, 1935.
5. Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей, т. 1. Под ред. *Н. К. Воскресенской.* М.— Л., Изд-во АН СССР, 1961, стр. 652.
6. *М. Хансен, К. Андерко.* Структура двойных сплавов, т. II. М., Гос. научно-техн. изд-во лит-ры по черной и цветной металлургии, 1961, стр. 1170.
7. Там же, стр. 58.

Глава X

ДВОЙНЫЕ СИСТЕМЫ С ПРЕВРАЩЕНИЯМИ В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ

X.1. Превращения при отсутствии твердых растворов (термодинамический вывод диаграммы)

Превращения в твердом состоянии вызываются чаще всего полиморфизмом компонентов системы или соединения, которое в ней образуется. Влияние полиморфных превращений компонентов на диаграмму наиболее простой двойной системы (с эвтектикой) рассмотрено в главе VII.1. Если полиморфные превращения при температурах ниже эвтектической имеет соединение, образующееся в системе, то на диаграмме появляется горизонтальная линия, идущая от одной ординаты до другой, так как превращение соединения происходит при одной и той же температуре, независимо от присутствия компонентов B или A, и соединение имеется во всех сплавах системы.

На рис. X.1 представлена диаграмма состояния системы, в которой ниже эвтектических температур имеют превращения оба компонента (при t_1 и t_2) и соединение (при t_3). На диаграмме даны треугольники Таммана.

Превращение может состоять в образовании компонентами в твердом состоянии экзотермического соединения, которое разлагается на компоненты, не достигнув плавления. (Разложение экзотермического соединения при повышении температуры соответствует принципу Ле-Шателье.) Невозможность кристаллизации соединения из расплава связана с тем, что точка S его удельного изобарного потенциала (рис. X.2,*а*, диаграмма *I*) придет на кривую удельных изобарных потенциалов расплавов при температуре, при которой прямая, соединяющая фигуративные точки удельных изобарных потенциалов твердых компонентов, лежит ниже кривой расплавов и не имеет с ней общих точек. Система затвердеет в конгломерат компонентов B и A при более высокой температуре, чем t_2, при которой может начаться кристаллизация соединения. Очевидно, что ликвидус системы будет обычным для системы с простой эвтектикой, описанной в главе VI.1. При температуре t_2 (диаграмма *II*) твердое соединение S могло бы быть в равновесии с растворами, состав которых дается точками H и G, но эти равновесия неустойчивы, что видно из расположения линий удельных изобарных потенциалов. Только при температуре t_3 (диаграмма *III*), когда точка S придет на прямую B_s — A_s, твердое соединение будет устойчиво, и при этой температуре в равновесии будет находиться смесь трех твердых фаз A, B и S. При дальнейшем понижении температуры (диаграмма *IV*) точка S опустится ниже прямой A_sB_s, следовательно, смеси S с B и S с A более устойчивы, чем смеси компонентов.

Рис. 1

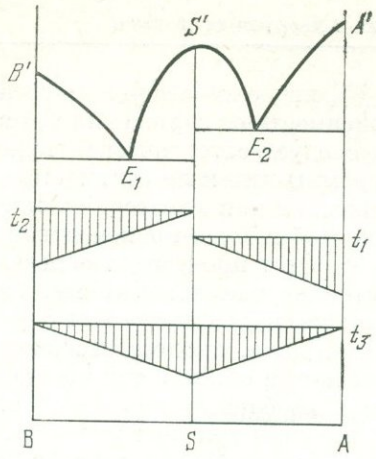


Рис. 2а

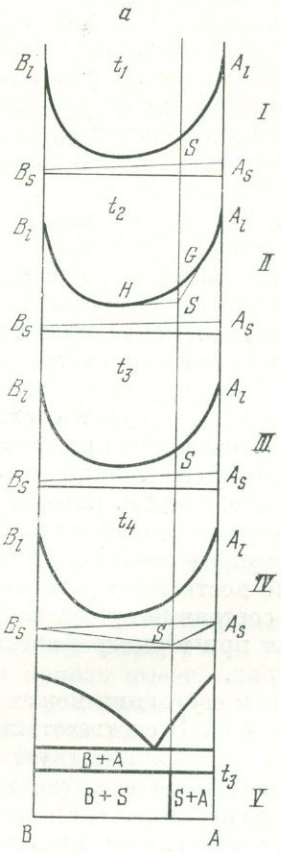


Рис. 3

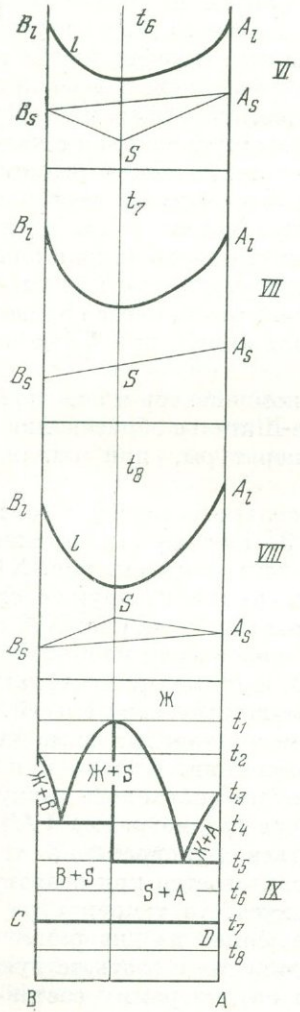


Рис. 2б

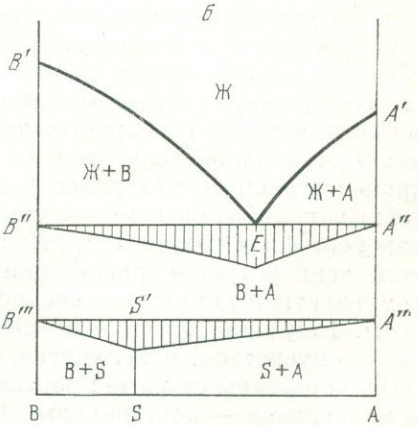


Рис. X.1. Диаграмма состояния двойной системы с образованием химического соединения и с превращением в твердом состоянии

Рис. X.2. Вывод диаграммы состояния двойной системы с образованием химического соединения, разлагающегося в твердом состоянии (пояснения в тексте)

Рис. X.3. Вывод диаграммы состояния двойной системы с образованием эндотермического химического соединения (с температурой разложения ниже эвтектической)

Как видно из рис. X.2,*а* (диаграмма *V*), при охлаждении расплава вначале выделяется компонент B или A, в зависимости от положения на диаграмме фигуративной точки расплава. Далее следует эвтектическая кристаллизация компонентов B и A. Эта часть диаграммы ничем не отличается от диаграммы рис. VII.2. При дальнейшем охлаждении при некоторой температуре t_3 происходит образование устойчивого при этой и более низкой температурах соединения S по уравнению $mA + nB = sS$. Этот процесс условно-нонвариантный (три твердые фазы, давление постоянно); поэтому линия, отделяющая гетерогенное состояние B + A от гетерогенного состояния S + B или S + A,— прямая, параллельная оси состава, т. е. процесс распада или образования соединения идет для всех составов при одной и той же температуре, как это указывает вывод из удельных изобарных потенциалов. Ниже эвтектической температуры на диаграмме имеются три поля: B + A, S + B и S + A. На рис. X.2, *б* представлена диаграмма с треугольниками Таммана.

Кривые нагревания сплавов, доведенных отжигом до равновесия, отразят эндотермический процесс разложения соединения. Однако в условиях термографической записи трудно ожидать, чтобы этот процесс дошел при t_3 до конца, и потому ход кривой нагревания при дальнейшем повышении температуры вряд ли будет соответствовать равновесной диаграмме. Кривые нагревания несплавленных смесей компонентов покажут, начиная с какой же температуры, лежащей ниже t_3, начинается экзотермическая реакция образования соединения, которая прекратится при t_3 и сменится распадом уже образовавшегося соединения. Кривые охлаждения покажут при t_3 начало экзотермического процесса образования соединения, однако трудно ожидать, чтобы было достигнуто равновесие при этой температуре, так как диффузия в твердом состоянии протекает медленно. Вероятно, что процесс образования соединения при термографической записи продолжится и при более низких температурах.

В твердом состоянии может образоваться из компонентов и эндотермическое соединение. В соответствии с принципом Ле-Шателье образованию эндосоединений благоприятствует повышение температуры, при охлаждении можно ожидать его разложение.

Вывод диаграммы состояния из кривых удельного изобарного потенциала для этого случая представлен на рис. X.3. Начало вывода ничем не отличается от вывода диаграммы с открытым максимумом (см. рис. XIII.5). Однако ниже эвтектической температуры t_6 (диаграмма *VI*) нужно сделать дополнительное построение. Для удобства диаграмма *VI* на рис. X.3 повторена. При температуре t_6 имеется устойчивое равновесие между химическим соединением S и твердыми компонентами A и B. Прямые B_sS и SA_s дают значения удельного изобарного потенциала для соответствующих смесей. Прямая B_sA_s дает значения тех же величин для смесей твердых компонентов, причем эти смеси находятся в неустойчивом состоянии. Однако при дальнейшем понижении температуры прямая B_sA_s будет «нагонять» точку *S* и, наконец, «нагонит» ее при некоторой температуре t_7 (диаграмма *VII*). При этой температуре в равновесии будут находиться одновременно твердые компоненты и химическое соединение, которое разлагается при отнятии теплоты. Когда это соединение полностью разложится, то температура будет снова опускаться, и получится картина, изображенная на диаграмме *VIII*, здесь устойчивы смеси компонентов, а смеси соединения с соответствующими компонентами — неустойчивы. Перенося точки на диаграмму состав—температура, получим диаграмму состояния *IX* для данного случая; эта диаграмма отличается от диаграмм рис. VIII.1 и VIII.2 тем, что ниже эвтектических точек на ней имеется прямая *CD*, отвечающая разложению эндотермического соединения при охлаждении. Диаграмма по виду сходна с диаграммой системы, в которой соединение имеет полиморфное превращение ниже эвтектики, но поля ниже горизонтальной линии другие.

Кривые нагревания как несплавленной смеси компонентов, так и сплавленной отразят при температуре t_7 эндотермический процесс образования соединения. Но в условиях термографической записи процесс еще не закончится при этой температуре и продолжится при дальнейшем нагревании. Кривые охлаждения при этой температуре укажут на экзотермический эффект разложения эндотермического соединения, которое продолжается и при более низких температурах.

Равновесный фазовый состав затвердевших сплавов более точно распознается рентгенографическим или микроскопическим анализом образцов, отожженных при ряде температур.

X.2. Превращения в области твердых растворов

Превращения в области твердых растворов могут быть весьма разнообразными. Сюда относятся и превращения в твердом состоянии в системах, относящихся к типам IV и V Розебома, которые были рассмотрены выше.

Превращения в области твердых растворов могут быть вызваны изменением растворимости в твердом состоянии при изменении температуры, образованием химических соединений, наличием полиморфных превращений.

На рис. X.4 представлена диаграмма системы с непрерывным рядом твердых растворов (тип I Розебома) [1]. Как видно из диаграммы, непрерывный ряд этих растворов устойчив лишь выше температуры, отвечающей точке K на диаграмме. Ниже этой температуры происходит распад на два твердых раствора α_1 и α_2. Область гетерогенности ограничена бинодальной кривой bKa, где K — критическая точка [2].

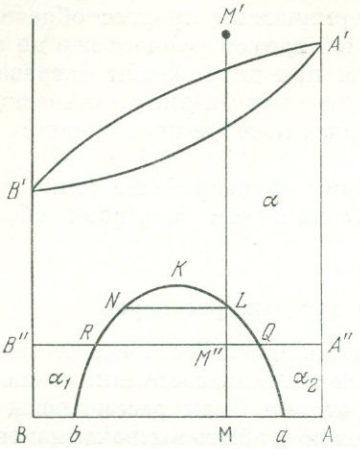
Процессы, протекающие при охлаждении отдельных твердых растворов, аналогичны процессам, рассмотренным ранее (см. типы IV и V Розебома), но отличаются от них тем, что бинодальная кривая имеет максимум в критической точке K. Эти процессы аналогичны процессам, протекающим в системах с расслаиванием в жидком состоянии, с той лишь разницей, что распад в твердом состоянии происходит значительно медленнее, чем распад жидкости. Очень быстрым охлаждением (закалка) нередко удается сохранить структуру твердого раствора, соответствующую исходной температуре.

На рис. X.5 представлена диаграмма для случая, когда один из компонентов системы, например A, имеет две полиморфные модификации α и β, температура превращения которых изображается точкой A'', причем обе модификации образуют с другим компонентом (B) разные твердые растворы. Непосредственно из расплава выделяется твердый раствор β, образованный компонентом B и высокотемпературной модификацией компонента A. При дальнейшем понижении температуры из твердого раствора β выделяет твердый раствор α, образованный компонентом B и низкотемпературной модификацией компонента A. Кривые превращения $A''O$ и $A''P$ этих твердых растворов будут опускаться от точки A'' до пересечения с осью абсцисс, и на диаграмме, кроме поля β, появятся поля (α и $\alpha + \beta$). Читатель без затруднения сможет проследить процесс кристаллизации расплава, фигуративная точка которого M.

На рис. X.6 изображены диаграммы состояния системы типа I Розебома, причем оба компонента B и A имеют полиморфные модификации. Низкотемпературные модификации, так же как и высокотемпературные, образуют непрерывный ряд твердых растворов α и β. На диаграмме состояния растворам α соответствует поле $BB''P'A''A$ и растворам β — поле $B''B'P'A'A''O'$. Кроме того, в области твердых растворов на диаграмме имеются кривые $B''O'A''$ и $B''P'A''$, которые по своему виду аналогичны диаграммам типа I

[1] Здесь и в дальнейшем в большинстве случаев мы будем рассматривать диаграмму типа I Розебома, но то же самое может относиться к типам II и III.

[2] О бинодальной кривой и критической точке см. раздел XII.1.



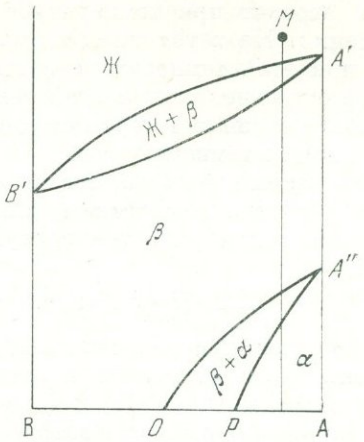
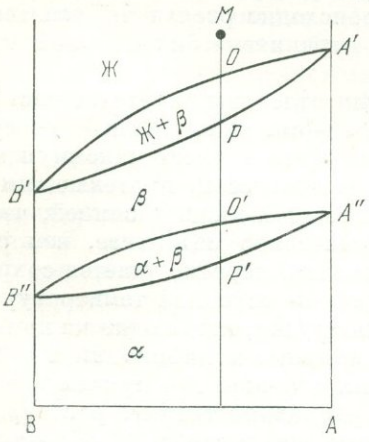


Рис. X.4. Диаграмма типа I Розебома с распадом в твердом состоянии

Рис. X.5. Диаграмма типа I Розебома с распадом в твердом состоянии вследствие полиморфного превращения компонента A



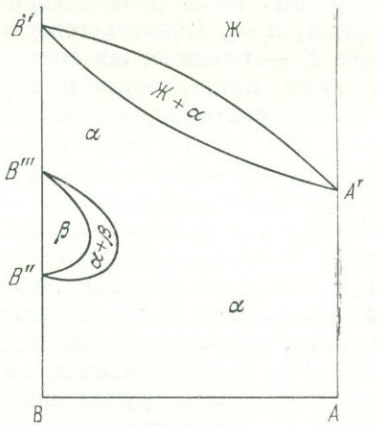


Рис. X.6. Диаграмма типа I Розебома с распадом твердых растворов вследствие полиморфного превращения у обоих компонентов

Рис. X.7. Диаграмма типа I Розебома с двумя полиморфными превращениями одного из компонентов

Розебома [1]. Между температурами, отвечающими точкам B'' и A'', находится двухфазное поле твердых растворов $\beta + \alpha$. Соответствующие поля на диаграммах обозначены буквами.

Диаграмма, изображенная на рис. X.7, отвечает случаю, когда компонент B имеет две полиморфные модификации. Переходу первой модификации во вторую соответствует точка B'', а при более высокой температуре — точка B''', при которой вторая модификация переходит опять в первую. На диаграмме вследствие этого появляется поле твердого раствора β, образованного второй модификацией компонента B с компонентом A. Поле твердого раствора β окружено двухфазным полем $\alpha + \beta$.

[1] Эти кривые могут также быть аналогичны кривым диаграмм типов II и III.

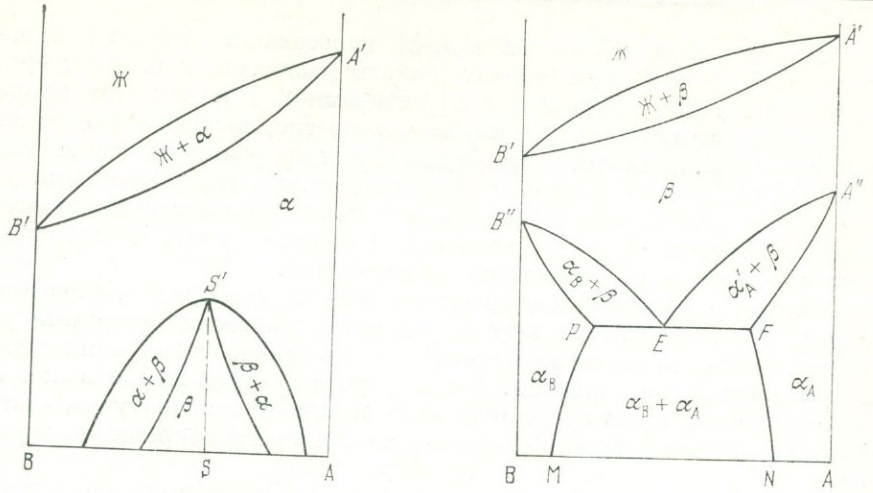


Рис. X.8. Диаграмма типа I Розебома с образованием химического соединения в области твердых растворов

Рис. X.9. Диаграмма типа I Розебома с эвтектоидным распадом в твердом состоянии

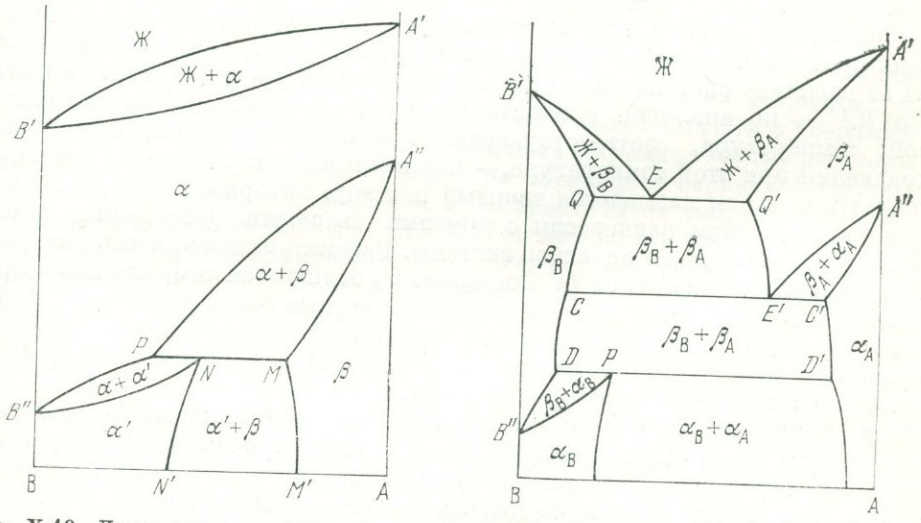


Рис. X.10. Диаграмма типа I Розебома с перитектоидным распадом в твердом состоянии

Рис. X.11. Диаграмма типа IV Розебома с превращением в твердом состоянии вследствие полиморфного превращения обоих компонентов

На рис. X.8 изображена диаграмма, когда при охлаждении твердого раствора появляется при соответствующей температуре химическое соединение S, устойчивое до температуры, отвечающей точке S', причем это соединение образует с компонентами твердые растворы β ограниченных концентраций. Вследствие этого на диаграмме появляются однородное поле β и двухфазные поля ($\alpha + \beta$ и $\beta + \alpha$), расположенные слева и справа от точки S'.

Рассмотрим случай, когда высокотемпературные модификации образуют непрерывный ряд твердых растворов, а низкотемпературные — твердые растворы с ограниченной растворимостью. Диаграмма для этого случая представлена на рис. X.9.

Переход β-модификации в твердые растворы α_B и α_A совершается так же, как и образование твердых растворов при кристаллизации расплавов

диаграмм типа I Розебома. Кривые $B''E$ и EA'' пересекаются в точке E. Сплав, соответствующий точке E, при отнятии теплоты распадается на два твердых раствора (фигуративные точки P и F на диаграмме). Так как этот процесс происходит при постоянном давлении, то равновесие, соответствующее ему, будет условно-нонвариантным (три фазы). Твердые растворы, отвечающие точке E и находящиеся в конгруэнтном равновесии с двумя твердыми растворами (P и F), называются эвтектоидными; точка, соответствующая этому равновесию,— эвтектоидной, по аналогии с эвтектической. Температура, соответствующая точке E, называется эвтектоидной.

В более общем случае эвтектоидными сплавами называются твердые растворы, которые могут находиться в конгруэнтном равновесии с твердыми растворами, причем число последних должно быть равно числу компонентов системы при постоянном давлении. В тех случаях, когда это не может вызвать недоразумения, вместо терминов «эвтектоидная температура», «эвтектоидный сплав» и «эвтектоидные точки» можно применять сокращенно термин «эвтектоид».

Части бинодоли MP и NF показывают границу разрыва сплошности α-твердых растворов. Сплавы, фигуративная точка которых расположена в поле $MPFN$, будут состоять из двух твердых растворов $\alpha_B + \alpha_A$. Фигуративные точки одного из этих растворов будут лежать на кривой MP, а другого — на FN.

На рис. X.10 изображена диаграмма, когда превращение в твердом состоянии происходит подобно образованию твердых растворов при кристаллизации из расплава системы типа IV Розебома. Точка P — пересечение кривых $B''P$ и PA'' — по аналогии с перитектической называется перитектоидной точкой; температура, соответствующая ей,— перитектоидной, а процесс, протекающий при этой температуре,— перитектоидным. В общем виде перитектоидным сплавом называется твердый раствор, который может находиться в инконгруэнтном равновесии с другими твердыми растворами, число которых равно числу компонентов системы. Рассматриваемая часть диаграммы сходна с диаграммой типа IV Розебома, но отличается тем, что здесь происходит превращение твердого раствора α в твердые растворы α' и β. Перитектоидная точка P изображает состав и температуру твердого раствора α, который находится в инконгруэнтном равновесии с твердым раствором α' состава N и твердого раствора β состава M.

Если компоненты B и A имеют полиморфные модификации — низкотемпературные α_A и α_B, высокотемпературные β_A и β_B, причем взаимная растворимость их ограниченна, то твердые растворы, образованные при охлаждении расплава, будут характеризоваться также разрывом сплошности.

Представленная на рис. X.11 диаграмма иллюстрирует сказанное соответственно: точка E — эвтектика, E' — эвтектоидная и P — перитектоидная. Такая диаграмма будет иметь три горизонтальные линии, параллельные оси состава: эвтектическая, эвтектоидная и перитектоидная. Рассматриваемая диаграмма относится к случаю, когда кристаллизация из расплава происходит по типу V Розебома. Само собой разумеется, можно было бы построить аналогичную диаграмму и по типу IV Розебома.

Построение кривых охлаждения различных сплавов, например для отмеченных на некоторых диаграммах буквой M, не представляет затруднений.

Приведенными диаграммами не исчерпывается все разнообразие превращений, которые могут иметь место в твердых растворах.

Глава XI

ДВОЙНЫЕ СИСТЕМЫ С ОБРАЗОВАНИЕМ СОЕДИНЕНИЙ В ОБЛАСТИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

В системах, в которых из расплавов выделяются соединения, часто имеются области твердых растворов ограниченных концентраций, примыкающих к ординатам компонентов. Диаграммы таких систем не требуют пояснений. Остановимся на системах с твердыми растворами, в которых область гомогенности включает состав, отвечающий соединению, или примыкает к нему.

В основу настоящей главы легли исследования металлических систем, в которых твердые растворы широко распространены и экспериментальные методы их изучения наиболее разработаны.

XI.1. Дальтониды

Диаграммы состояния систем, в которых образуется конгруэнтно плавящееся соединение S, способное давать непрерывный ряд твердых растворов с компонентами, могут быть выведены, если представить первичную систему B—A как совокупность вторичных B—S и S—A, с соответствующим пересчетом концентраций (см. раздел IV.6). В каждой из вторичных систем может осуществиться один из трех первых типов диаграмм с твердыми растворами по Розебому. Если в обеих вторичных системах твердые растворы одинакового типа, то для каждого типа при переходе к первичной системе возможно по три варианта диаграмм в зависимости от температур плавления соединения и компонентов (рис. XI.1). Так как во вторичных системах могут осуществляться и неодинаковые типы твердых растворов и в одной из них твердые растворы могут даже и отсутствовать, то число возможных диаграмм еще значительно возрастает.

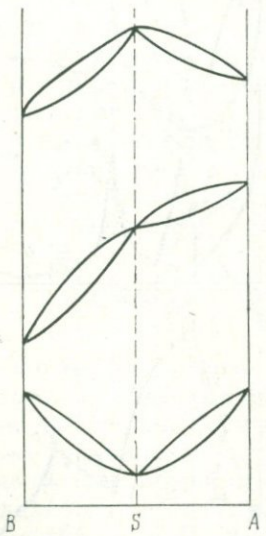
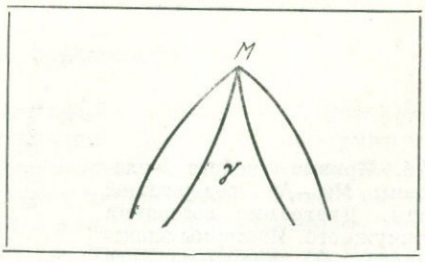


Рис. XI.1. Диаграмма состояния двойной системы с одним соединением, образующим со своими компонентами непрерывный ряд твердых растворов типа I Розебома

Рис. XI.2. Рациональный максимум, образованный пересечением ветвей ликвидуса и солидуса одновременно в сингулярной точке (M)



Вывод диаграмм системы B—A при различных комбинациях диаграмм вторичных систем не представляет затруднений. Если соединение не диссоциировано в жидкой фазе при температуре плавления, то характерной чертой

диаграммы с непрерывным рядом твердых растворов является наличие сингулярной точки, отвечающей составу соединения, общей для кривой ликвидуса и солидуса. Каждая из этих кривых состоит из двух ветвей, имеющих свои касательные в сингулярной точке (рис. XI.2).

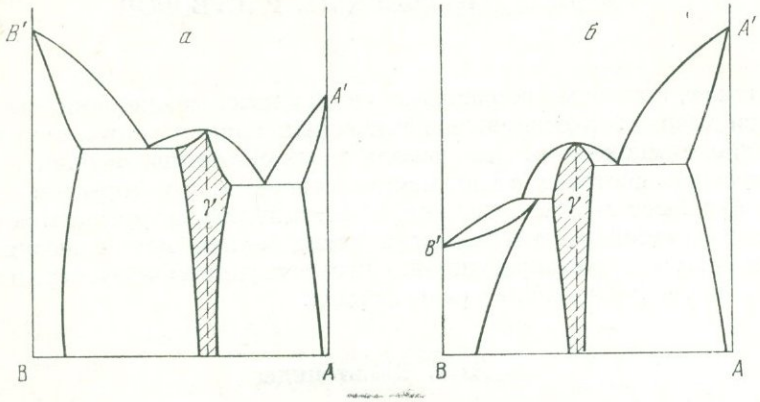


Рис. XI.3. Образование дальтонидов во вторичных системах одного типа (*а*) и во вторичных системах разного типа (*б*)

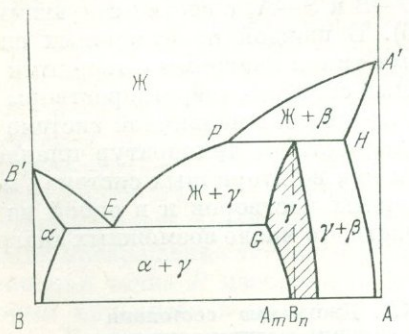


Рис. XI.4. Образование дальтонидов в системе с инконгруэнтно плавящимся соединением

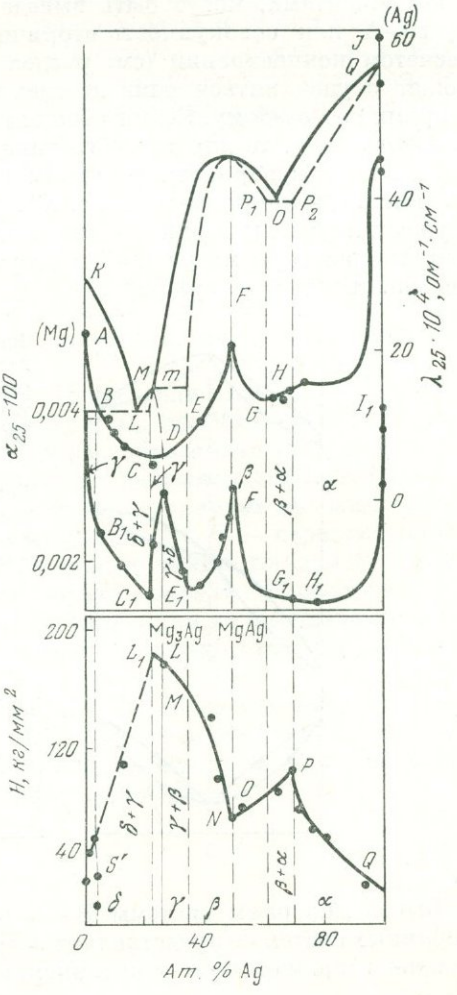


Рис. XI.5. Кривые свойств сплавов системы Mg—Ag, содержащей дальтониды. Диаграмма состояния С. Ф. Жемчужного. Изотермы электропроводности (λ), температурного коэффициента электрического сопротивления (α) и твердости (*H*) системы Mg—Ag (Н. С. Курнаков, В. И. Смирнов)

Курнаков [1] такие точки назвал «рациональными» [1], или дальтоновскими, так как отвечающий им состав выражается простыми стехиометрическими отношениями компонентов, свойственными, согласно Дальтону, химическим соединениям. Для соединений, соответствующих таким точкам, Курнаков предложил термин «дальтониды». За системами, на диаграммах свойств которых имеются рациональные точки, утвердилось название рациональных.

Системы с образованием непрерывных рядов твердых растворов между соединением и компонентами встречаются редко. Более распространены системы, в которых области гомогенности расположены при промежуточных составах и не доходят до ординат компонентов. Твердые растворы при промежуточных концентрациях принято называть γ-фазой. γ-Фазы были найдены в системах, в которых имеется конгруэнтно плавящееся соединение. Последнее дает с компонентами твердые растворы типа IV или чаще типа V Розебома. Как и в случае образования непрерывных рядов твердых растворов, каждый из этих двух типов может иметь свои варианты. Во вторичных системах могут быть твердые растворы неодинакового типа (рис. XI.3). Общим для всех диаграмм является присутствие сингулярной точки на кривых ликвидуса и солидуса. Эта точка отвечает стехиометрическому отношению компонентов и указывает состав соединения — дальтонида, на основе которого образована γ-фаза.

Инконгруэнтно плавящееся соединение также может растворять в себе один или оба компонента. При этом кривая солидуса не доходит до ликвидуса и состоит из двух ветвей, пересекающихся под острым углом, как показано на рис. XI.4, в сингулярной точке при рациональном отношении компонентов. Ветви солидуса, как и при образовании твердых растворов конгруэнтно плавящимся соединением, имеют в точке максимума различные касательные. В этом случае также ясно, на основе какого соединения образованы твердые растворы. Эти соединения являются дальтонидами.

В системах как с открытым, так и с закрытым максимумом на кривых свойств затвердевших сплавов можно ожидать сингулярные точки при составе дальтонида. В ряде систем это и было найдено: для твердости, электропроводности и ее температурного коэффициента, плотности, коэффициента теплового расширения, термоэлектродвижущей силы и ее температурного коэффициента, теплопроводности, давления истечения. Как показал Погодин [2], это как раз такие свойства, изотермы которых для металлических сплавов, представляющих собой механические смеси, при соответствующем способе выражения концентраций прямолинейны, и, следовательно, их отклонения от прямолинейности при том же способе выражения состава можно связывать с химическим взаимодействием, конечно, при соблюдении определенных условий эксперимента. На рис. XI.5 приведены кривые некоторых из указанных свойств для системы Mg—Ag.

XI.2. Бертоллиды

В настоящем разделе речь будет идти о соединениях, которые, в отличие от рассмотренных в предыдущем разделе, частично диссоциируют уже при температуре плавления. Если такое соединение образует со своими компонентами твердые растворы одного из трех первых типов Розебома, то возможно то же разнообразие диаграмм, как и для систем с недиссоциирующим соединением. Однако из-за диссоциации соединения составы не могут быть выражены в концентрациях B—S и S—A, т. е. как двойные: они содержат все три

[1] Термин не имеет отношения к аналогичному термину в математике (рациональные числа).

вещества. Поэтому сингулярные точки заменяются плавными экстремумами или плавным же переходом ликвидуса (если он непрерывно поднимается) из одной вторичной системы в другую. Так же изменяются и соответствующие точки солидуса. При этом характерно, что упомянутые точки ликвидуса и солидуса не отвечают стехиометрическому отношению компонентов, т. е. не указывают состава соединения. Такие точки Н. С. Курнаков назвал «иррациональными», а системы, диаграммы которых имеют их,— иррациональными (рис. XI.6).

Если на кривых нет экстремумов, то кривая солидуса может и не касаться ликвидуса, а идти на некотором расстоянии от него (рис. XI.7).

Несколько диаграмм с иррациональными открытыми максимумами в области твердых растворов, образующихся при промежуточных концентрациях, т. е. не доходящих до ординат компонентов, были впервые экспериментально найдены Н. С. Курнаковым и его сотрудниками, а потом число их умножилось. Иррациональные максимумы были найдены не только в системах чисто металлических, но и в системах, содержащих серу, селен и другие элементы. В иррациональном максимуме кривые солидуса и ликвидуса имеют общую касательную (рис. XI.8). Иногда иррациональный максимум отклоняется от стехиометрического отношения компонентов не только в пределах ошибок опыта. Экстраполяцией линий ликвидуса и солидуса в обе стороны от максимума можно найти две точки пересечения, которые укажут ориентировочно состав соединений, на основе которых образованы твердые растворы (см. рис. XI.8).

Твердые растворы при промежуточных концентрациях могут быть и в системах без открытого максимума, ликвидус которых в этом случае со стороны одного из компонентов состоит из двух ветвей, разделенных переходной точкой P вследствие образования инконгруэнтно плавящегося соединения. Такой вид имеет кривая ликвидуса в случае полиморфного превращения одного из компонентов. Если максимум на кривой солидуса не отвечает рациональному отношению компонентов или отсутствует, то можно найти ориентировочно состав «основы» твердого раствора, экстраполировав линию солидуса и соответствующую ей ветвь ликвидуса до их пересечения. Если точка пересечения окажется между ординатами компонентов (рис. XI.9, *а*), то она соответствует фигуративной точке соединения, названного Агеевым [5] «мнимым»,— основы твердого раствора. Если же пересечение происходит на ординате компонента (рис. XI.9,*б*), то за основу твердого раствора принимается модификация компонента, не существующая у чистого вещества и способная образоваться только в твердом растворе. Точка пересечения ликвидуса и солидуса указывает на ординате соединения или компонента температуру плавления мнимого соединения или перехода модификаций.

Вопрос о том, существует ли соединение в области твердых растворов без рационального максимума на ликвидусе и солидусе (если максимум открытый) и только солидусе (если максимум закрытый), или если нет никакого максимума на протяжении γ-фазы, решается путем исследований кривых свойств, упомянутых в разделе XI.1. Сингулярный максимум на них в пределах γ-фазы указывает на присутствие соединения, которое можно назвать дальтонидом. Если же максимума нет или он находится вне γ-фазы, то нет дальтонидной основы фазы. Максимум вне γ-фазы указывает на состав «мнимого» соединения, на основе которого построены твердые растворы (рис. XI.10).

Н. С. Курнаков назвал бертоллидами γ-твердые растворы, не имеющие рациональных максимумов не только на кривых ликвидуса и солидуса, но и на кривых свойств затвердевших сплавов при концентрациях γ-фазы, и считал их соединениями переменного состава, в соответствии с представлениями Бертолле, не признававшего постоянство состава признаком химического соединения. Курнаков, как сказано выше, ввел представление об этих фазах

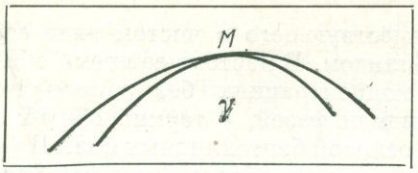


Рис. XI.6. Иррациональный максимум, кривая ликвидуса касается кривой солидуса в точке *M*

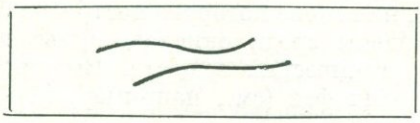


Рис. XI.7. Диаграмма двойной системы, когда ликвидус и солидус не касаются при образовании соединения (на рисунке представлена лишь эта часть диаграммы)

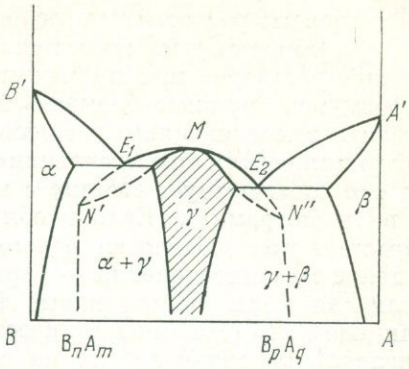
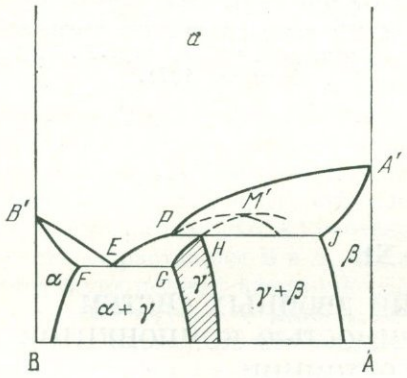


Рис. XI.8. Образование бертоллидной фазы с открытым максимумом



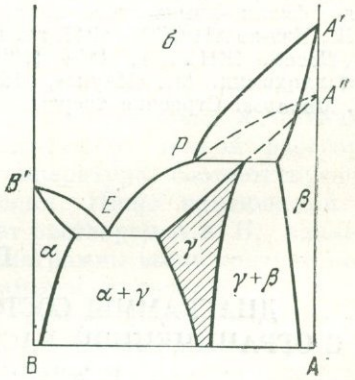


Рис. XI.9. Образование бертоллидной фазы со скрытым максимумом

а — на основе мнимого соединения;
б — на основе полиморфизма у одного из компонентов

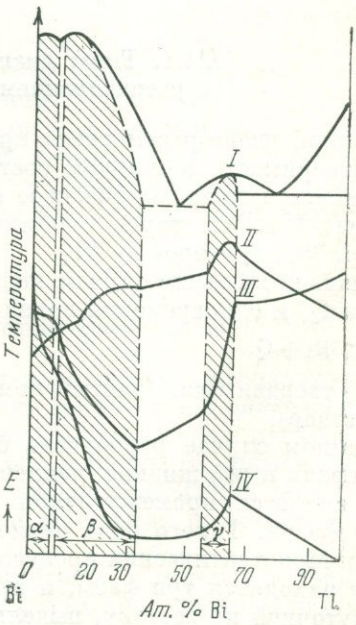


Рис. XI.10. Диаграмма плавкости и свойства системы таллий—висмут (Н. С. Курнаков, С. Ф. Жемчужный и В. П. Таранин)

I — плавкость;
II — давление истечения;
III — температурный коэффициент электрического сопротивления;
IV — электропроводность при 25° С

как о твердых растворах на основе несуществующего в чистом виде соединения, которое он и называл также бертоллидом. В настоящее время область твердых растворов при промежуточных концентрациях без рациональных экстремумов принято называть бертоллидной фазой, а термин «бертоллид» оставить за соединениями, являющимися основой бертоллидных фаз. По кристаллохимическим представлениям о соединении в области твердых растворов оно соответствует составу с максимумом упорядоченности, о чем судят по рентгенограммам. Если в области бертоллидной фазы упорядоченность возрастает при добавлении одного из компонентов, то экстраполяцией можно найти состав соединения — бертоллида, на основе которого построена бертоллидная фаза. Бертоллидные фазы найдены среди окислов, сульфидов, силицидов и других неорганических и органических веществ. Выдвинуты оригинальные точки зрения на природу этих фаз (см., например, [4—6]).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Н. С. Курнаков.* Введение в физико-химический анализ. Изд. 4-е. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1940.
2. *В. Я. Аносов, С. А. Погодин.* Основные начала физико-химического анализа. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1947, гл. IX.
3. *Г. Б. Бокий.* ЖНХ, 1, 1150 (1956); Кристаллохимия. М., «Наука», 1972.
4. *Е. С. Макаров.* Строение твердых фаз с переменным числом атомов в элементарной ячейке (твердые растворы II рода). М.— Л., Изд-во АН СССР, 1947.
5. *Н. В. Агеев, Е. С. Макаров.* Изв. АН СССР, ОХН, 1943, 87.
6. Нестехиометрические соединения. Перевод с англ. под ред. *К. В. Астахова.* М., «Химия», 1971.

Глава XII

ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ ДВОЙНЫХ СИСТЕМ С ОГРАНИЧЕННОЙ РАСТВОРИМОСТЬЮ КОМПОНЕНТОВ В ЖИДКОМ СОСТОЯНИИ

XII.1. Типы диаграмм состояния систем с расслаиванием в жидком состоянии

В данной главе рассмотрена кристаллизация в двойной системе, в которой растворимость в жидком состоянии ограниченна. На диаграмме таких систем имеется поле, отвечающее смесям двух жидких растворов: первое— компонент В в А, второе — компонент А в В. Первый раствор обозначим символом $Ж_1$, а второй — $Ж_2$.

Сначала рассмотрим случаи, когда из жидкости $Ж_1$ кристаллизуется твердая фаза Q и одновременно появляется другая жидкость $Ж_2$:

$$Ж_1 \rightleftarrows Ж_2 + Q, \qquad (I)$$

где Q — твердая фаза (чистый компонент, химическое соединение или твердый раствор).

В данном случае равновесие будет условно-нонвариантным (три фазы: одна твердая и две жидкие, давление постоянно). Кроме того, одна из жидкостей является промежуточной по составу между другой жидкостью и твердой фазой. Такого рода равновесие и процессы называются монотектическими. Монотектический процесс напоминает эвтектический тем, что в равновесии находятся три фазы, и при отведении теплоты от системы из фазы, промежуточной по составу, выделяются две фазы. Но в отличие от эвтекти-

ческой только одна из них твердая. Жидкость, промежуточная по составу, называется монотектической, или монотектическим раствором, а фигуративная точка, отвечающая ей, называется монотектической точкой. Иногда монотектическая точка и соответствующая ей фаза называются просто монотектикой.

Возможен и другой случай, когда твердая фаза (твердый раствор или химическое соединение) при плавлении распадается на две несмешивающиеся жидкости:

$$Q \rightleftarrows Ж_1 + Ж_2. \qquad (II)$$

В этом случае твердая фаза Q будет промежуточной по составу между жидкостями. Такое равновесие и процессы, отвечающие (II), называются синтектическими. Точка, соответствующая твердой фазе, называется синтектикой. Синтектическое равновесие тоже является условно-нонвариантным.

При повышении температуры взаимная растворимость двух жидкостей может как увеличиваться, так и уменьшаться. В первом случае диаграмма состояния будет иметь вид, представленный на рис. XII.1. На этом рисунке поле, отвечающее смеси находящихся в равновесии жидкостей, ограничивается бинодальной кривой $B'KA'$. Поле вне бинодальной кривой отвечает гомогенным растворам компонентов друг в друге. При повышении температуры жидкости, находящиеся в равновесии, будут сближаться друг с другом по составу: $Ж_1'$ и $Ж_2'$ для температуры t_1 и $Ж_1'' + Ж_2''$ для температуры t_2, которая выше температуры t_1. В конце концов обе жидкости, находящиеся в равновесии, станут тождественными. Фигуративная точка K, отвечающая этому состоянию, называется верхней критической точкой растворения, точнее — верхней критической точкой, а температура, соответствующая ей ($t_к$),— критической температурой растворения. Ниже критической точки левая часть диаграммы ($BB'K$) соответствует растворам А в В, аналогично правая часть — растворам В в А. Область диаграммы выше критической точки соответствует полной взаимной растворимости жидкостей.

Более редкий случай — второй, когда в системе взаимная растворимость уменьшается с повышением температуры. Бинодальная кривая в этом случае будет иметь минимум, который является нижней критической точкой растворения, а температура, соответствующая ей,— нижней критической температурой. На диаграмме область, лежащая ниже нижней критической точки, отвечает полной взаимной растворимости жидкостей.

Наконец, возможна замкнутая бинодальная кривая. Тогда диаграмма будет иметь две критические точки растворения — верхнюю и нижнюю. Области диаграммы ниже нижней и выше верхней критических точек будут отвечать полной смешиваемости жидкостей, а между верхней и нижней критическими точками может иметь место расслаивание, если фигуративная точка рассматриваемой системы попадает в поле, ограниченное бинодальной кривой.

XII.2. Кристаллизация чистых компонентов

Рассмотрим системы, в которых может происходить расслаивание жидкой фазы. Легко видеть, что две жидкие фазы могут быть в равновесии только с одной твердой фазой. В самом деле, если бы мы имели в равновесии две жидкие и две твердые фазы при постоянном давлении, то правило фаз дало бы отрицательную степень свободы, что невозможно. Таким образом, область жидкого гетерогенного состояния на диаграмме не может включать в себя эвтектическую точку.

На рис. XII.2 изображена диаграмма системы, у которой в твердом состоянии растворимость отсутствует, а в жидком она ограниченная. На ри-

сунке указаны поля фаз. Бинодальная кривая, ограничивающая сверху и с боков область гетерогенного жидкого состояния, дана пунктиром. Снизу эта область ограничена прямолинейной частью кривой ликвидуса NM, так как процесс кристаллизации компонента с одновременным образованием второй жидкости [по уравнению (I)] является условно-нонвариантным и потому протекает при постоянной температуре.

Рассмотрим, как происходит кристаллизация в таких системах. Если концентрация исходного расплава такова, что его фигуративная точка находится в вертикальной полосе, заключенной между точками B' и N, то кристаллизация протекает так же, как и в системах с полной взаимной растворимостью в жидком состоянии. Если фигуративная точка исходного расплава попадает в вертикальную полосу, заключенную между точками

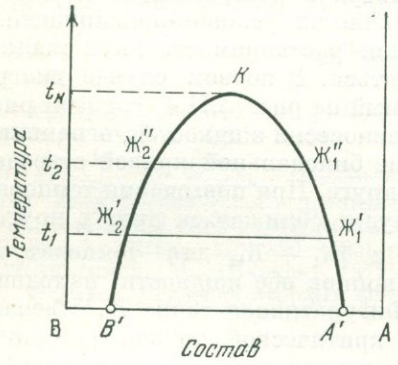


Рис. XII.1. Диаграмма растворимости двух несмешивающихся жидкостей с верхней критической точкой

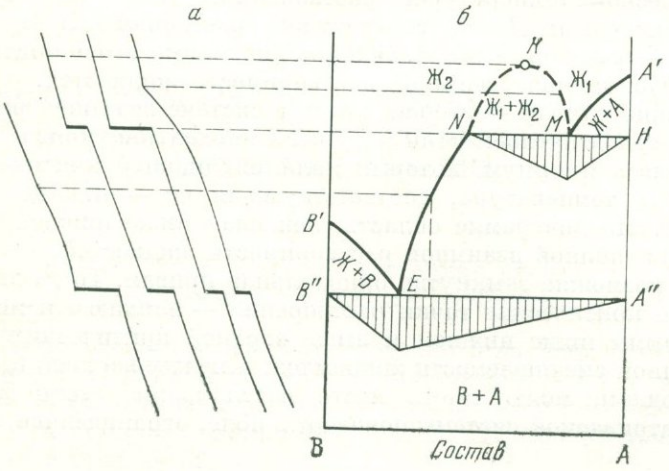


Рис. XII.2. Кривые охлаждения (*а*) и диаграмма состояния конденсированной системы с ограниченной растворимостью компонентов в жидком состоянии (*б*)

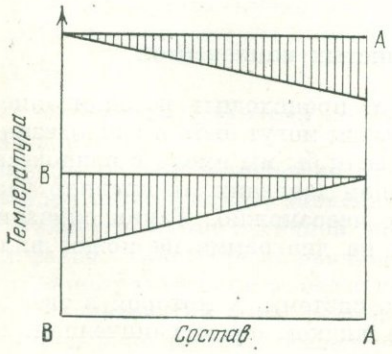


Рис. XII.3. Диаграмма конденсированного состояния двойной системы при полном отсутствии растворимости как в твердом, так и в жидком состоянии

N и M, и находится выше бинодальной кривой, то при охлаждении до температуры, изображенной соответствующей точкой бинодальной кривой, жидкая фаза распадается на две жидкие фазы. При дальнейшем охлаждении состав жидких фаз изменяется в соответствии с бинодальной кривой. Когда температура опустится до значения, изображенного прямой NM, начинается монотектический процесс: кристаллизация одного из компонентов (в нашем случае компонента А) из жидкости $Ж_1$, уменьшение количества жидкости $Ж_1$, состава, отвечающего точке M, и увеличение количества жидкости $Ж_2$ состава, отвечающего точке N. Когда жидкость $Ж_1$ окажется целиком исчерпанной, продолжается кристаллизация компонента А из жидкости $Ж_2$, а затем кристаллизация эвтектики (А и В).

Если фигуративная точка исходного расплава попадает в вертикальную полосу, заключенную между точкой M и ординатой, соответствующей компоненту А, процесс кристаллизации начинается выделением компонента А. Когда фигуративная точка жидкости $Ж_1$ достигает точки M, начинается монотектический процесс. Дальнейший ход кристаллизации происходит так, как уже было описано.

При уменьшении взаимной растворимости жидких фаз $Ж_1$ и $Ж_2$ ширина области гетерогенного жидкого состояния, ограниченная бинодальной кривой, увеличивается, а части ликвидуса $B'EN$ и MA' уменьшаются до полного исчезновения при полном отсутствии взаимной растворимости (или, как говорят, при полном отсутствии смешиваемости жидкостей расплавленных компонентов — $Ж_1$ и $Ж_2$). В этом случае на диаграмме имеются всего две прямые, параллельные оси состава. Одна из этих прямых соответствует температуре плавления одного компонента, а другая — температуре плавления другого. На рис. XII.3 нанесены также треугольники Таммана, указывающие продолжительности кристаллизации или плавления. Ясно, что из-за полной нерастворимости компонентов и в жидком и в твердом состоянии присутствие одного из них не влияет на температуру плавления другого. Строго говоря, два таких вещества не образуют физико-химическую систему, так как у их смеси отсутствует один из признаков такой системы — возможность обмена веществом между ее частями (см. раздел II.1).

Если на диаграмме состояния поле расслаивания ограничено замкнутой бинодальной кривой и эта кривая лежит значительно выше кривой ликвидуса системы, то это поле на диаграмме плавкости никак не проявляется. Если бинодальная кривая в своей критической точке касается одной из ветвей кривой ликвидуса, то эта точка на последней кривой будет точкой перегиба с касательной, параллельной оси состава. Если бинодальная кривая и не касается кривой ликвидуса, но находится близко к ней, то на кривой ликвидуса в этом месте будем иметь точку перегиба, но с касательной, наклонной к оси состава.

Если поле гетерогенности жидкого состояния пересекается линией ликвидуса в двух точках (см. рис. XII.2, точки N и M), то соответствующая часть кривой ликвидуса является прямой, параллельной оси состава. Наконец, принципиально возможно, что все поле гетерогенных жидких состояний находится ниже кривой ликвидуса (область метастабильных состояний). В этом случае, если верхняя критическая точка лежит вблизи линии ликвидуса, то на последней может быть точка перегиба.

Следовательно, если на кривой ликвидуса имеется точка перегиба, то можно ожидать где-то вблизи линию ликвидуса поля расслаивания. Однако это заключение не обязательно, так как при рассмотрении уравнения Шредера—Ле-Шателье было указано, что в некоторых случаях точка перегиба возможна даже на кривой ликвидуса идеальных систем (см. раздел VI.5), когда, конечно, расслаивание жидкости невозможно. Представление о близости области расслаивания к кривой ликвидуса как единственно возможной причине появления точки перегиба на кривой ликвидуса настолько укоре-

нилось, что несмотря на ряд появившихся ранее работ, указывающих на возможность другой причины появления точки перегиба (см. раздел VI.5), выводы последних пришлось повторить в 1965 г. Превращение второго рода одного из компонентов также может вызвать точку перегиба (см. гл. VII).

XII.3. Кристаллизация твердых растворов

Для систем, в которых происходит кристаллизация твердых растворов и имеется область расслаивания, возможны различные типы диаграмм.

На рис. XII.4,*а* представлена диаграмма состояния двойной системы типа V Розебома, но усложненная наличием поля расслаивания, которое сверху ограничено бинодальной кривой NKM, а снизу отрезком NM, параллельным оси состава. Это находится в полном соответствии со сказанным выше относительно кристаллизации компонентов одновременно с образованием второй жидкости $Ж_2$. Поля, соответствующие различным фазам системы, обозначены на рисунке буквами. Кристаллизация отдельных фаз системы происходит так же, как было рассмотрено выше (см. рис. XII.2), с той лишь разницей, что если фигуративная точка исходного расплава находится выше отрезка NM, то при отведении теплоты от системы по достижении фигуративной точкой прямой NM произойдет условно-нонвариантный процесс — монотектическая кристаллизация: из жидкости $Ж_1$ состава M выделяется жидкость $Ж_2$ состава N и кристаллы α_1 твердого раствора.

Данный процесс будет продолжаться до полного исчезновения жидкости $Ж_1$.

Если фигуративная точка исходного раствора находится над отрезком MA', то процесс затвердевания начинается кристаллизацией твердого раствора α. По достижении этой точкой отрезка NM наступит процесс монотектической кристаллизации; из жидкости состава M одновременно будут выделяться жидкость состава N и твердый раствор α_1. Этот процесс закончится при полном исчезновении жидкости состава N. При дальнейшем отводе теплоты от системы произойдет процесс, аналогичный процессу, рассмотренному на рис. XII.2, с той лишь разницей, что вместо компонента A будет выделяться твердый раствор α.

Как отметил А. А. Бочвар, линия, отделяющая область $Ж_1 + \alpha$ от области α, должна опускаться, отклоняясь влево (сплошная линия), а не вправо (штриховая линия), так как в последнем случае, например, твердый раствор α_2 (на рисунке не указан) при охлаждении должен выделять жидкость $Ж_2$: точка α_2 при опускании попадает в область $Ж_2 + \alpha$, а такое явление не наблюдалось.

На рис. XII.4, *б* представлена диаграмма типа IV Розебома (перитектическая кристаллизация). Соответствующие поля диаграммы обозначены буквами. Само собой разумеется, что поле расслаивания ($Ж_1 + Ж_2$) может пересекать не кривую выделения твердого раствора β, а кривую выделения твердого раствора α.

Отметим, что на диаграммах (см. рис. XII.4 и XII.5) фигуративные точки твердых растворов, находящихся в равновесии с обеими жидкими фазами, расположены вне отрезка NM, соединяющего фигуративные точки соответствующих жидких фаз (монотектическое равновесие).

На рис. XII.5,*а* дана диаграмма системы с непрерывным рядом твердых растворов. Ликвидус этой диаграммы состоит из трех частей. $B'N$ соответствует кристаллизации твердого раствора из жидкости $Ж_2$, MA' — из жидкости $Ж_1$ и отрезка прямой NM, соответствующего равновесию двух жидких фаз $Ж_2$ и $Ж_1$ (состава N и M). Кроме того, на диаграмме имеется еще отрезок MO, соответствующий монотектическому процессу, следующему за кристаллизацией твердого раствора из $Ж_1$.

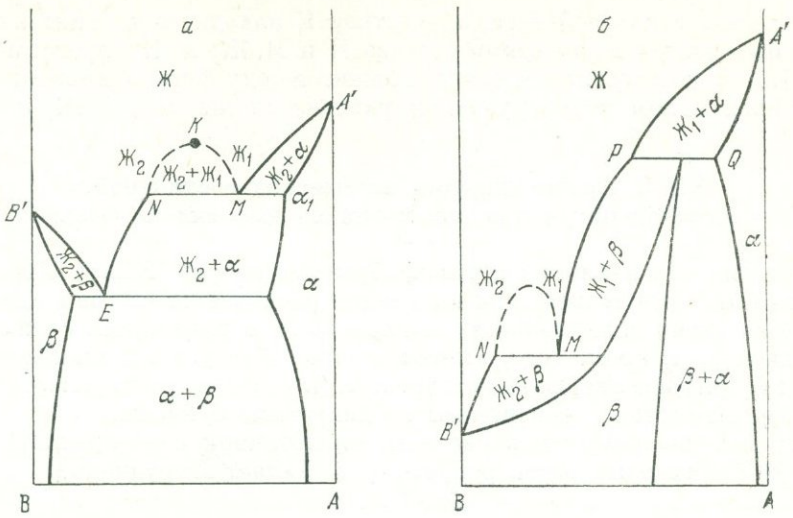


Рис. XII.4. Диаграммы состояния двойной системы с кристаллизацией твердого раствора типа V (*а*) и IV (*б*) Розебома и с расслаиванием в жидком состоянии

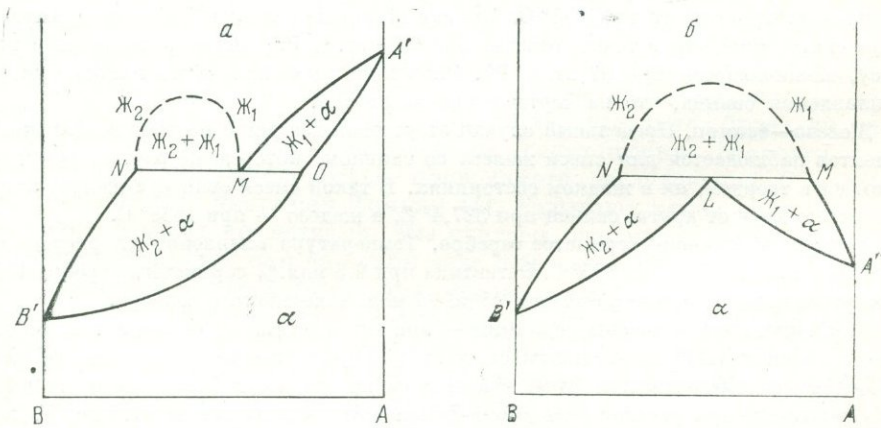


Рис. XII.5. Диаграммы состояния двойной системы с кристаллизацией твердых растворов типа I (*а*) и IV (*б*) Розебома и расслаиванием в жидком состоянии

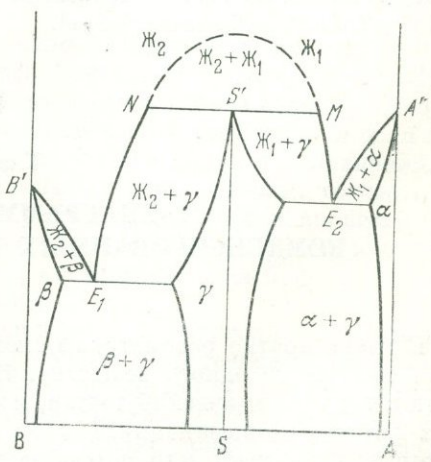


Рис. XII.6. Диаграмма состояния двойной системы с образованием химического соединения твердых растворов и с распадом в жидком состоянии

Диаграмма, в которой твердый раствор L находится в синтектическом равновесии с двумя жидкостями состава N и M, $Ж_1$ и $Ж_2$, представлена на рис. XII.5, *б*. Фигуративная точка L лежит между фигуративными точками находящихся с ним в конгруэнтном равновесии жидкостей $Ж_1$ и $Ж_2$.

XII.4. Кристаллизация химических соединений, распадающихся при плавлении на две жидкие фазы

Диаграмма для данного случая изображена на рис. XII.6. Как следует из диаграммы, соединение S при плавлении распадается на две жидкие фазы N и M (синтектический процесс), находящиеся в равновесии с химическим соединением S, и, кроме того, это соединение образует с компонентами системы B и A три вида твердых растворов: α, β, γ. Поля, соответствующие различным фазам системы, обозначены на диаграмме буквами.

Построить диаграмму для системы, аналогичной изображенной на рис. XII.6 , но без твердых растворов, не представляет затруднений.

XII.5. Примеры диаграмм состояния

1. **Медь—свинец.** Температура плавления меди 1023° С, свинца 327° С. Монотектический процесс происходит при 954° С. Кривая выделения меди пересекает прямую монотектического процесса в точке, отвечающей 14,7 ат.% Pb; прямая, отвечающая этому процессу, заканчивается при 67 ат.% Pb. Эвтектика расположена настолько близко к точке плавления свинца, что на чертеже она незаметна.

2. **Железо—свинец.** Предельный случай отсутствия взаимной растворимости жидких компонентов наблюдается для смеси железа со свинцом, которые не растворяются один в другом ни в твердом, ни в жидком состояниях. В такой смеси свинец и железо плавятся независимо друг от друга: свинец при 327,4° С, а железо — при 1539° С.

3. **Хлористый свинец—сернистое серебро.** Температура плавления хлористого свинца 501° С, сернистого серебра 825° С. Эвтектика при 9,5 мол.% сернистого серебра 455° С. Область расслаивания простирается от 25 до 94 мол.% сернистого серебра.

4. **Трифенилметан—*м*-фенилендиамин** — пример системы с синтектикой [соответственно уравнению (II)]. Компоненты системы образуют химическое соединение состава 1 : 1. Соединение плавится при 83° С, распадаясь на две несмешивающиеся жидкости. Область распада в присутствии твердого *м*-фенилендиамина лежит от 11,5 до 77 вес.% *м*-фенилендиамина. Критическая температура 97—98° С. Ветвь химического соединения образует две эвтектики: с трифенилметаном (10 вес.% *м*-фенилендиамина) 80° С и 58,5°С (97 вес.% *м*-фенилендиамина).

Глава XIII

ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ КОНДЕНСИРОВАННЫХ ПСЕВДОБИНАРНЫХ СИСТЕМ

В главе кратко рассмотрены системы, которые ведут себя как бинарные, хотя состоят из одного вещества. Известно немало веществ, которые, имея один и тот же химический состав, могут находиться в двух (или более) изомерных формах (модификациях), т. е. образовывать различные виды молекул, которые в расплаве или парообразном состоянии могут быть в равновесии друг с другом (динамические изомеры). Такие системы следует рассматри-

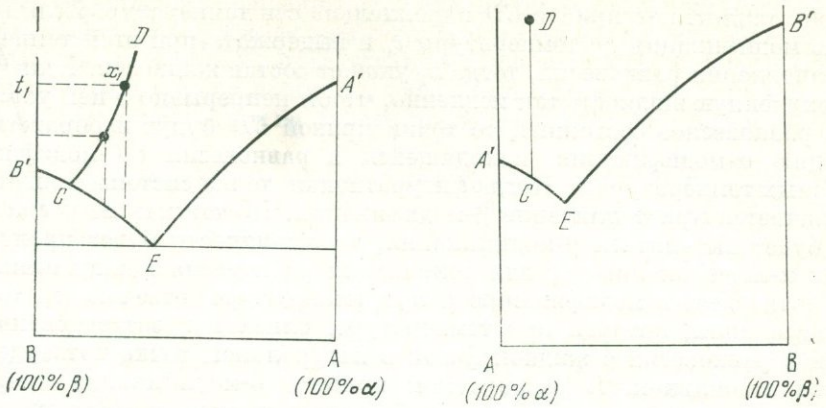


Рис. XIII.1. Диаграмма ликвидус псевдобинарной системы

Рис. XIII.2. Диаграмма ликвидус псевдобинарной системы, образуемой двумя формами бензальдоксима

вать и как однокомпонентные, и как двухкомпонентные, в зависимости от условий проведения исследования. Если равновесие между различными молекулярными формами веществ по сравнению с временем, необходимым для его исследования, устанавливается быстро, то система будет вести себя как однокомпонентная; если равновесие устанавливается медленно, то система будет вести себя как двухкомпонентная. Следовательно, будет ли система псевдобинарной или нет,— зависит от соотношения скорости установления равновесия со скоростью проводимого исследования. Отметим, что некоторые авторы, например Тамман [1], называют такие системы псевдооднокомпонентными веществами. Мы считаем, что правильнее называть их псевдобинарными, так как на самом деле они однокомпонентны, но ведут себя как двойные системы благодаря медленности наступления равновесия.

На рис. XIII.1 изображена диаграмма состояния псевдобинарной системы. Если превращение одной изомерной формы в другую вблизи температуры плавления совершается достаточно медленно, то вещество — смесь двух форм — будет вести себя как двухкомпонентная система с простой эвтектикой, так как при этом одна изомерная форма не будет успевать переходить в другую. Роль компонентов в этом случае будут выполнять две изомерные формы.

На рис. XIII.1 вдоль кривой EA' выделяется одна модификация (α-форма); вдоль кривой EB' — другая (β-форма). Точка E (эвтектика) изображает состояние системы, в которой жидкость находится в равновесии с обеими формами. Если превращение совершается с измеримой скоростью и если нагреть β-модификацию до температуры t_1, т. е. выше точки ее плавления, и выдержать при этой температуре до установления равновесия, то часть ее перейдет в α-модификацию и в жидкости будут находиться в равновесии обе модификации. Температуре t_1 будет отвечать равновесная концентрация x_1 модификации α. К той же концентрации x_1 мы придем, если будем исходить не из β-модификации, а из α-модификации.

Кривая CD дает концентрацию находящихся в равновесии α- и β-модификаций в жидкости при разных температурах. Пересечение кривой CD с кривой ликвидуса $B'E$ (точка C) называется натуральной точкой затвердевания системы. Согласно правилу Ле-Шателье, линия CD будет иметь наклон вправо, если превращение β-модификации в α-модификацию сопровождается поглощением теплоты, и влево, если превращение сопровождается выделением ее. Если превращение (практически) происходит без выделения и по-

глощения теплоты, то кривая CD параллельна оси температур. Если нагреть одну из модификаций до температуры t_1 и выдержать при этой температуре до установления равновесия, тогда x_1 укажет состав жидкости. Если охлаждать полученную жидкость так медленно, чтобы непрерывно в ней устанавливалось равновесное состояние, то точки кривой CD будут изображать концентрацию α-модификации, находящейся в равновесии с β-модификацией при разных температурах. Когда фигуративная точка системы придет в точку C, начнется кристаллизация β-модификации. Но так как из расплава все время будет выделяться β-модификация, то в жидкости будет происходить переход α-модификации в β для сохранения равновесия между ними, пока все не затвердеет в модификацию β при температуре, отвечающей точке C. Та модификация, которая при температуре, близкой к затвердеванию, находится в равновесии с жидкой фазой в натуральной точке затвердевания, является стабильной. В разбираемом примере β-модификация стабильна. В эту модификацию превращается любая смесь изомеров, если их довести в жидком состоянии до равновесия и достаточно медленно закристаллизовать.

Рисунок XIII.1 дает возможность проследить процессы, протекающие в системе при кристаллизации. Например, если кристаллы чистой α-модификации расплавить без перегрева, то первые кристаллы выделяются из расплава при той же температуре, при которой произошло расплавление. Но дальнейшая кристаллизация α произойдет при непрерывно понижающейся температуре, так как в жидкости α-форма будет переходить в β-форму, чтобы приблизить их концентрацию к равновесным, отвечающим кривой CD. Наконец, в расплаве накопится столько β-формы, что он будет насыщен и ею; это произойдет при достижении эвтектического состава E. Однако этот состав не останется неизменным, так как в расплаве по-прежнему α-форма будет переходить в β-форму. Состав расплава будет сдвигаться по эвтектической линии влево. Из него будет кристаллизоваться β-форма с одновременным образованием жидкой эвтектики. Но состав этой жидкости также будет сдвигаться влево и выделять β-модификацию (температуры выделения первых кристаллов растворов, образующихся при этом процессе, отвечают точкам отрезка CE). В конце концов жидкость затвердеет в β-модификацию; α-модификация останется лишь в том количестве, которое выделилось при кристаллизации вдоль линии $A'E$.

В качестве примера псевдобинарной системы укажем бензальдоксим, для которого известны две изомерные формы:

$$\begin{array}{c} C_6H_5C{-}H \\ \| \\ HO\cdot N \end{array} \qquad\qquad \begin{array}{c} C_6H_5C{-}H \\ \| \\ N\cdot OH \end{array}$$

анти-бензальдоксим α-модификация — *син*-бензальдоксим β-модификация

Диаграмма состояния этой системы представлена на рис. XIII.2. Точка плавления α-модификации 34,35° С, а β-модификации 130° С. Точки ликвидуса системы были определены по точкам затвердевания смесей известного состава. Эвтектической точке E соответствует 25,25° С; натуральной точке затвердевания C 27,7° С. Кривая равновесия в жидкости CD была определена выдерживанием жидкостей до достижения равновесия и быстрым охлаждением (закалкой). Как видно из диаграммы, стабильной является α-модификация. В данном случае мы имеем пример перехода одной изомерной формы в другую без теплового эффекта, поэтому линия CD вертикальна.

Если в жидкости переход одной формы в другую происходит значительно медленнее, чем требуется для измерения температур кристаллизации, то диаграмма не будет отличаться от обычных диаграмм с эвтектикой. Приготовив из твердых изомеров смесь и расплавив ее, можно найти разные тем-

пературы фазовых превращений в зависимости от соотношения скорости перехода в жидкости одной формы в другую и скорости измерения.

С помощью диаграммы, представленной на рис. XIII.1, могут быть поняты и некоторые другие процессы, связанные с динамическими изомерами. Мы на них останавливаться не будем, но рекомендуем обратиться к литературе [1—3].

Псевдобинарные, так же как и псевдотройные и более сложные псевдосистемы, имеют значение в химии полимеров, в расплавах которых существуют динамические равновесия.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Г. Тамман.* Руководство по гетерогенным равновесиям. Л., ОНТИ—Химтеорет, 1935.
2. *А. Фин длей.* Правило фаз и его применение. Изд. 2-е. Под ред. *А. В. Раковского.* М.— Л., ГОНТИ, 1932.
3. *A. Findley.* The Phase Rule and its Applications. New York—Dover, 1951.

Глава XIV

ДИАГРАММЫ РАСТВОРИМОСТИ ДВОЙНЫХ СИСТЕМ

XIV.1. Диаграммы растворимости как частный случай диаграмм плавкости

В предыдущих главах были рассмотрены диаграммы плавкости двойных конденсированных систем.

Переходя к диаграммам растворимости двойных систем, укажем прежде всего, что диаграммы растворимости по существу являются диаграммами плавкости конденсированных систем, если (как это делается чаще всего) не считаться с давлением пара и строить их как изобары при атмосферном давлении. Те и другие выражают связь концентрации насыщенных растворов с температурой. Диаграммы растворимости могут быть выведены тем же способом, что и диаграммы плавкости, из кривых изобарных потенциалов. Обычно термин «диаграмма растворимости» применяется для диаграмм таких систем, в которых один из компонентов при обыкновенных условиях — жидкость; это, конечно, не принципиально.

Если сказано, что растворимость вещества А в растворителе В при температуре 25 °С равна 10%, то это означает, что при данной температуре концентрация насыщенного раствора равна 10%. Если приготовить при некоторой другой температуре более концентрированный раствор и затем изменять его температуру вплоть до 25° С, то будет выделяться вещество А до тех пор, пока концентрация не станет равной 10%. Аналогично этому при охлаждении более разбавленного раствора ниже температуры плавления растворителя будет выделяться последний. Повторяя рассуждения, приведенные в разделах VI.1 и VI. 2, приходим к выводу, что и здесь должен существовать эвтектический раствор, из которого при охлаждении выделяются одновременно в виде тонкой механической смеси растворитель и растворенное вещество, причем это выделение происходит при постоянной температуре. Постоянство температуры при выделении эвтектики дало повод (см. раздел VI.2) в свое время считать эвтектику химическим соединением. В частности, эвтектикам, образованным льдом и солью или ее гидратом, было дано название криогидратов. Однако даже наблюдение под микроскопом криогидратов, выделив-

шихся из раствора окрашенной соли, приводит к заключению, что они представляют собой механические смеси. Термин «криогидрат» и теперь иногда применяется для обозначения эвтектики водных систем. Таким образом, кривая растворимости является кривой ликвидус на диаграмме конденсированных систем. Нередко располагают элементы диаграммы растворимости иначе, чем на обычных диаграммах плавкости. Дело в том, что при решении тех или иных вопросов, связанных с плавкостью, обычно удобно считать за независимую переменную состав смеси; поэтому состав откладывают на оси абсцисс. При решении же вопросов, связанных с растворимостью, часто удобнее принимать за независимую переменную температуру и откладывать ее на оси абсцисс. Однако в последнее время большинство авторов строят диаграммы растворимости так же, как и диаграммы плавкости, т. е. откладывают по оси абсцисс состав, а по оси ординат — температуру. В этой главе будут использованы оба способа изображения.

При изучении плавкости концентрацию обычно дают в весовых и мольных долях или процентах. При изучении же растворимости, кроме того, часто выражают концентрацию (см. раздел IV.1) числом граммов или молей вещества, растворенных в 100 или 1000 *г* или молях растворителя, числом граммов или молей вещества в 1 *л* раствора; в случае водных растворов — также числом молей вещества, растворенных в 1000 *г* (55,5 молях) воды. (Выраженная таким образом концентрация называется моляльностью.)

Введем следующие обозначения: c_1 — весовые проценты, c_2 — число граммов вещества, растворенных в 100 *г* растворителя; c_3 — число граммов вещества в 1 *л* раствора; c_4 — число молей вещества, растворенных в 1000 молях растворителя; d — удельный вес раствора; M — молекулярный вес растворенного вещества. Тогда можно написать

$$c_1 = 100c_1/(100 + c_2) = c_3/10d \qquad \text{(XIV.1)}$$

и

$$c_4 = 180 \cdot 2c_2/M \quad \text{(растворитель—вода)}. \qquad \text{(XIV.2)}$$

Я. Г. Вант-Гофф для выражения состава водного раствора предложил символы, в которых указывается число молей соли, растворенной в 1000 молях воды (c_4). Например, для водного раствора сульфата натрия символ Вант-Гоффа будет иметь вид: $[c_4Na_2SO_4 + 1000\ H_2O]$. Эти символы могут быть применены и к растворам с несколькими растворенными веществами. Так, символ $[a\ MgCl_2 + b\ MgSO_4 + cNa_2SO_4 + 1000\ H_2O]$ означает, что в 1000 молях воды растворены a молей хлорида магния, b сульфата магния и c молей сульфата натрия.

Однако отличие способов выражения концентрации, применяемых иногда при изучении растворимости, от способов ее выражения при изучении плавкости тоже не является принципиальным. Итак, диаграмма растворимости при принятом условии постоянства давления представляет собой диаграмму плавкости. (Экспериментальные методы определения растворимости описаны в разделе V.4.)

Перейдем к некоторым реальным диаграммам растворимости, причем ограничимся лишь их кратким описанием. Рассмотрим диаграммы нескольких водно-солевых систем как объекта, наиболее важного в практическом отношении. Эти системы нельзя считать конденсированными вследствие летучести воды. Однако при исследованиях водно-солевых равновесий, даже проводимых в герметической аппаратуре (при температурах, близких к 100° или превышающих 100° С), в большинстве случаев с давлением не считаются и присутствие пара как фазы не учитывается. Поэтому к этим равновесиям правило фаз применимо в той же форме, как и к конденсированным системам при постоянном давлении.

В качестве простейшей рассмотрим диаграмму растворимости нитрата натрия, изображенную на рис. XIV.1. На оси абсцисс рис. XIV.1,*а* нанесена

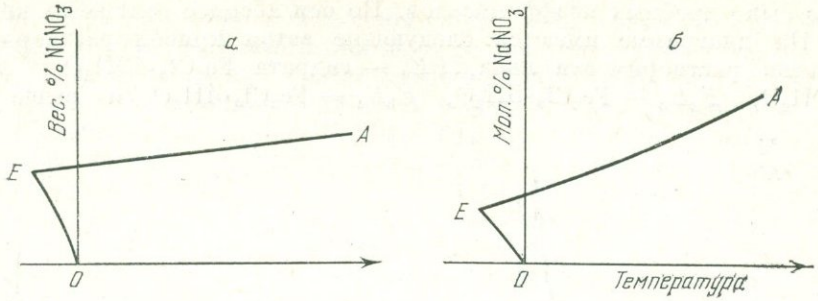


Рис. XIV.1. Диаграммы растворимости $NaNO_3$

а — вес.%; *б* — в молях $NaNO_3$ на 1000 молей H_2O

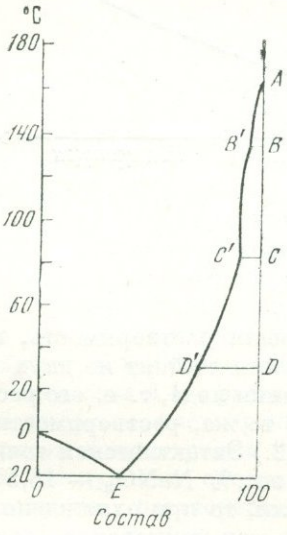
температура, на оси ординат — соответствующая растворимость, выраженная в весовых процентах. Кривая растворимости состоит из двух ветвей — *OE* и *AE*. Ветвь *OE* соответствует кристаллизации льда, т. е. его растворимости, а *AE* — ветвь кристаллизации, или, что то же, растворимости нитрата натрия; точка *E* — эвтектика (см. раздел VI.2.) Эвтектическая точка характеризуется следующими координатами: 36,9 вес.% $NaNO_3$ — 18,5° С. Если взять раствор, содержащий меньше 36,9% соли, то при охлаждении его фигуративная точка, передвигаясь параллельно оси температур, попадает на ветвь *OE*. Когда она дойдет до этой ветви, начнется выделение льда, причем фигуративная точка раствора, находящегося с ним в равновесии, будет двигаться по линии *OE*, приближаясь к эвтектической точке *E*. По достижении этой точки весь оставшийся раствор закристаллизуется в смесь льда и соли при постоянной температуре (—18,5° С). Если взять раствор, содержащий более 36,9% соли, и охлаждать, то вначале будет выделяться соль $NaNO_3$, а затем по достижении эвтектической температуры будет происходить кристаллизация эвтектического раствора. Таким образом, видно, что кристаллизация из раствора происходит так же, как и из расплава.

На рис. XIV.1,*б* изображена диаграмма растворимости той же соли при другом способе выражения концентрации. Здесь по оси ординат отложено количество молей $NaNO_3$, приходящихся на 1000 молей H_2O. Общий характер диаграммы на рис. XIV.1 один и тот же, хотя форма отдельных ее частей не совсем одинакова: например, ветвь *AE* на рис. XIV,1, *а* прямолинейна, а на рис. XIV.1,*б* — искривлена.

На рис. XIV.2 изображена диаграмма растворимости нитрата аммония — вещества, претерпевающего при повышении температуры нескольких полиморфных превращений. Точка *A* отвечает плавлению чистого NH_4NO_3 (169,6° С). Из расплава при этой температуре выделяются кристаллы NH_4NO_3, принадлежащие к кубической сингонии. При понижении температуры до 125,5° С начинается переход этой кристаллической модификации в ромбоэдрическую. Ниже 82,7° С устойчивой является α-ромбическая модификация, а ниже 32° С — β-ромбический NH_4NO_3. Точка *E* — эвтектическая (—16,17° С). Каждой модификации отвечает своя ветвь растворимости: *AB′* — кубической, *B′C′* — ромбоэдрической, *C′D′* — α-ромбической, *D′E* — β-ромбической. Наконец *OE* представляет собой ветвь выделения, или, что то же самое, ветвь растворимости льда.

На рис. XIV.3 изображена диаграмма растворимости хлорного железа как пример диаграммы системы, в которой образуется несколько соединений (гидратов), плавящихся конгруэнтно. Состав выражен в весовых процентах. Хлорное железо дает следующие стабильные гидраты: $Fe_2Cl_6 \cdot 4H_2O$; $Fe_2Cl_6 \cdot 5H_2O$, $Fe_2Cl_6 \cdot 7H_2O$, $Fe_2Cl_6 \cdot 12H_2O$.

Мы пишем для хлорного железа Fe_2Cl_6, а не $FeCl_3$, чтобы в формулах гидратов не было дробных коэффициентов. По оси абсцисс отложены концентрации. На диаграмме имеются следующие ветви кривой растворимости: OE — ветвь растворимости льда, EE_1 — гидрата $Fe_2Cl_6 \cdot 12H_2O$, E_1E_2 — $Fe_2Cl_6 \cdot 7H_2O$, E_2E_3 — $Fe_2Cl_6 \cdot 5H_2O$, E_3E_4 — $Fe_2Cl_6 \cdot 4H_2O$ и выше E_4 —



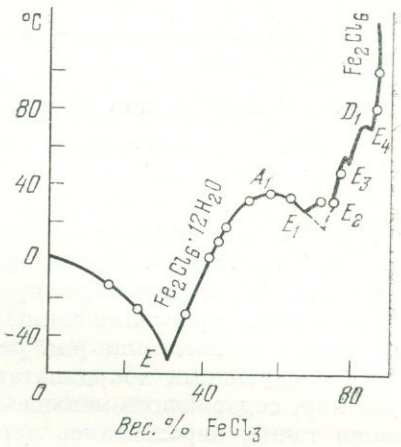


Рис. XIV.2. Диаграмма растворимости NH_4NO_3

Рис. XIV.3. Диаграмма растворимости в системе $FeCl_3$—H_2O

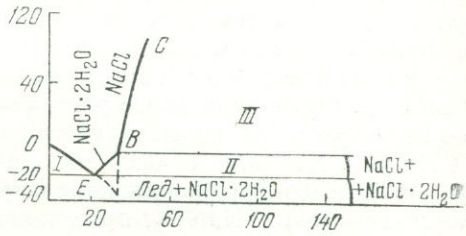
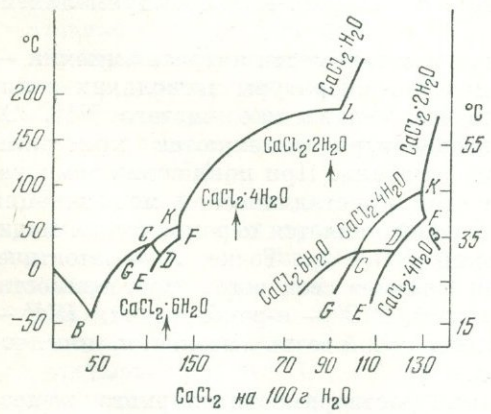


Рис. XIV.4. Диаграмма растворимости в системе $NaCl$—H_2O



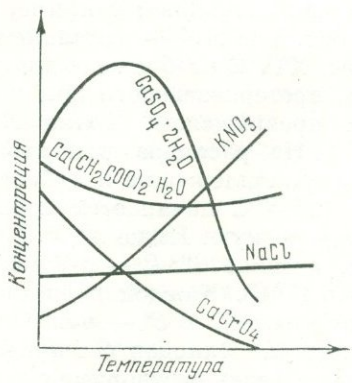


Рис. XIV.5. Диаграмма растворимости в системе $CaCl_2$—H_2O

Рис. XIV.6. Диаграмма растворимости в нескольких системах соль —H_2O без ветви льда

часть ветви растворимости безводной соли Fe_2Cl_6. Точки $A_1 - D_1$ являются максимумами (дистектиками), они дают состав указанных четырех гидратов. Точки E, E_1, E_2, E_3 и E_4 — эвтектические. Пунктирной линией изображены метастабильные состояния: если взять растворы с концентрациями, отвечающими растворимости гидрата $Fe_2Cl_6 \cdot 7H_2O$, и охлаждать, тщательно избегая заражения их этим гидратом и, наоборот, заражая их гидратом $Fe_2Cl_6 \cdot 12H_2O$ (или соответственно гидратом $Fe_2Cl_6 \cdot 5H_2O$), то можно осуществить эти метастабильные состояния. На рисунке видна точка B_1, отвечающая равновесию жидкости с гидратами $Fe_2Cl_6 \cdot 12H_2O$ и $Fe_2Cl_6 \cdot 5H_2O$.

На рис. XIV.4 показана диаграмма растворимости хлорида натрия как пример диаграммы растворимости вещества, образующего с водой гидрат ($NaCl \cdot 2H_2O$) с инконгруэнтной точкой плавления; концентрация выражена в граммах NaCl на 100 *г* H_2O. Кривая OE — ветвь льда, EB — гидрата $NaCl \cdot 2H_2O$, BC — безводной соли NaCl. Пунктиром показано продолжение ветвей OE и BC в неустойчивую область.

На рис. XIV.5 изображена диаграмма растворимости хлористого кальция, образующего с водой гидраты с различным характером плавления; концентрация дана в граммах $CaCl_2$ на 100 *г* воды. Часть диаграммы, отвечающая растворимости тетрагидрата $CaCl_2 \cdot 4H_2O$, представлена в правой части диаграммы в увеличенном масштабе (значение букв то же, что и на общей диаграмме). Составы гидратов указаны короткими стрелками, над которыми написано число молекул воды в соответствующем кристаллогидрате. Гидрат $CaCl_2 \cdot 4H_2O$ β-метастабилен и благодаря этому более растворим, чем гидрат α-$CaCl_2 \cdot 4H_2O$. Кривая растворимости безводного $CaCl_2$ начинается лишь при 260° С. На диаграмме имеются только эвтектики и переходные (перитектические) точки.

Часто дают диаграмму растворимости без ветви выделения льда, т. е. без указания растворимости льда. На рис. XIV.6 приведены такие диаграммы для хлорида натрия NaCl, нитрата калия KNO_3, пропионата кальция $Ca(CH_3CH_2COO)_2 \cdot H_2O$, гипса $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ и хромата калия $CaCrO_4$. Растворимость солей дана в разных масштабах.

Из рассмотрения этих диаграмм очевидно разнообразие влияния температуры на растворимость. В некоторых случаях изменение температуры (в известных, конечно, пределах) почти не оказывает влияния на растворимость. Например, растворимость хлорида натрия при повышении температуры возрастает очень мало. Растворимость других веществ сильно возрастает с повышением температуры, например в случае нитрата калия. Иногда повышение температуры может вызывать уменьшение растворимости, как в случае $CaCrO_4$. Наконец, влияние температуры может быть и более сложным. Так, растворимость гипса с повышением температуры сначала возрастает, проходит через максимум, а затем уменьшается; растворимость же пропионата кальция с повышением температуры проходит через минимум. Влияние температуры (и давления) на растворимость в общей форме было рассмотрено ранее (см. разделы VI.5 и VI.6).

Из приведенных диаграмм растворимости систем $FeCl_3 - H_2O$ и $CaCl_2 - H_2O$ очевидно, что, если вещество, о растворимости которого при той или иной температуре идет речь, образует с растворителем соединение, то необходимо указывать, какое соединение находится в равновесии с раствором, так как при одной и той же температуре растворимость может иметь различные значения в зависимости от твердой фазы.

На рис. XIV.7 представлена диаграмма растворимости Na_2SO_4 [1, 2]. Эти диаграммы могут быть названы полными, так как в отличие от диаграмм, представленных выше, они охватывают всю область существования растворов соли. Хотя на этих диаграммах отмечено присутствие пара только при высоких температурах, его присутствие не игнорируется и при других температурах, что составляет принципиальное отличие диаграммы от приве-

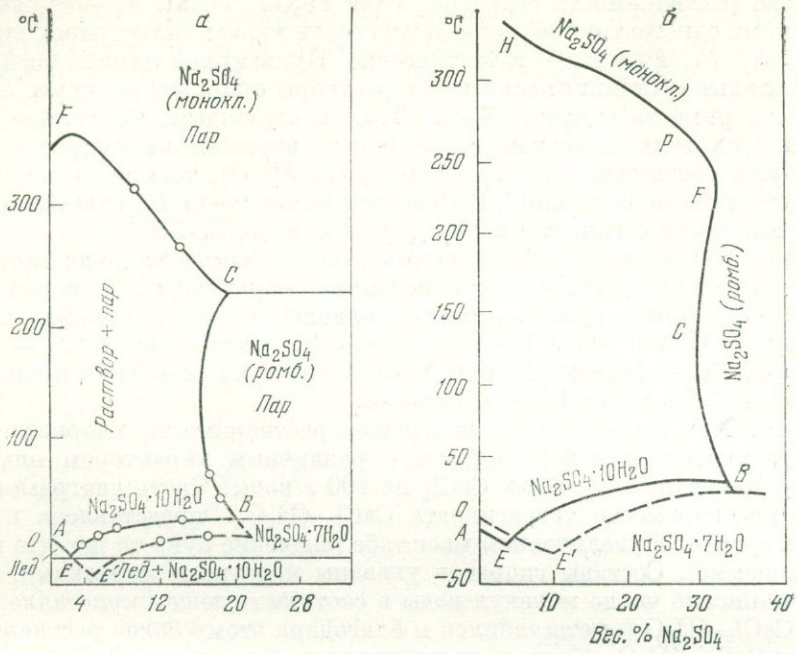


Рис. XIV.7. Диаграммы растворимости в системе Na_2SO_4—H_2O
а — по [1]; *б* — [2]

денных выше диаграмм вода—соль. Она представляет собой диаграмму плавкости неконденсированной системы. К изображенной системе правило фаз следует применять в его полной форме. Линии моновариантных равновесий соответствуют сосуществованию трех фаз, одна из которых — пар. Точки соответствуют нонвариантным равновесиям четырех фаз, включая пар.

По существу, на рис. XIV.7 изображена проекция трехмерной фигуры (вертикальная ось которой — ось давления пара) на плоскость, перпендикулярную к этой оси. Давление на такой проекции отмечают цифрами; точки, отвечающие равным давлениям, могут быть соединены линиями (изобарами). На диаграммах рис. XIV.7 характеристики давлений даны менее полно.

Диаграммы *а* и *б* различаются в верхней части. На диаграмме *а* отмечена отсутствующая на диаграмме *б* точка *F*, называемая критической точкой растворения. В ней две фазы — насыщенный водный жидкий раствор и раствор соли и пара, точнее, во флюиде, неотличимы. Температура (365° С), соответствующая этой точке, практически совпадает с температурой критической точки воды, что понятно, так как содержание соли в растворе (флюиде) практически равно нулю. На рисунке точка *F* для ясности сдвинута вправо.

Обе диаграммы в нижней части качественно сходны.

При 125° С и давлении 27 *атм* (точка *C* рис. XIV.7,*б*) в равновесии находятся ромбическая и моноклинная модификации, раствор и пар. Растворимость проходит через минимум. В нижней части диаграммы отмечены ветви Na_2SO_4 и $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, пересекающиеся при 32,38° С. Другой гидрат — $Na_2SO_4 \cdot 7H_2O$ выделяется как метастабильная фаза и переходит в безводную соль в той же метастабильной области кристаллизации. Растворимость метастабильных фаз (конечно, при одинаковой температуре) неизменно больше,

чем стабильных. Диаграмма демонстрирует изменения растворимости одной и той же фазы Na_2SO_4 с изменением условий — температуры и давления (которые диаграммой не отражаются), она резко возрастает с повышением температуры [1].

XIV.2. Давление пара и испарение растворителя из растворов нелетучего вещества в летучем

Обычно растворитель обладает большей или меньшей летучестью, и при изучении растворов приходится сталкиваться с целым рядом явлений, вызванных этим свойством. Обратимся к вопросу о давлении пара растворов нелетучих веществ в летучих растворителях. Рассмотрим прежде всего диаграмму зависимости давления пара насыщенных растворов от температуры, т. е. диаграмму давления пара системы твердое вещество—раствор—пар. Такая диаграмма представлена на рис. XIV.8 для системы вода—соль. На том же рисунке нанесено давление пара и льда. В применении к таким растворам, как и к чистой воде, правило фаз должно быть использовано в своей полной форме, так как давление переменно (см. раздел II.4). Моновариантное равновесие в двойной системе осуществляется при наличии трех фаз. При наличии двух фаз равновесие будет дивариантным. Напомним еще, что моновариантное равновесие изображается линией, а дивариантное — участком поверхности. На диаграмме же воды число фаз, соответствующее тем же геометрическим образам, на единицу меньше (см. раздел III.2).

На рис. XIV.8 *AC* — кривая давления пара чистой воды, *AD* — кривая плавления льда, *HA* — кривая давления пара льда, *BMF* — кривая давления пара насыщенных растворов (равновесие пар—насыщенный раствор—соль) и *BE* — кривая равновесия системы лед—соль—насыщенный раствор. Как известно, при растворении в воде нелетучей соли понижается давление пара воды и поэтому кривые давления пара растворов лежат ниже аналогичной кривой воды (тем ниже, чем больше концентрация раствора) (см. раздел IX.2). При повышении температуры давление пара, как правило, возрастает, но у насыщенных растворов имеют место более сложные отношения. Если концентрация насыщенного раствора при повышении температуры возрастает, то происходит конкуренция двух факторов: само по себе повышение температуры содействует увеличению давления пара, а связанное с повышением температуры увеличение концентрации стремится уменьшить это давление. При низких температурах, когда растворимость соли не очень велика, преобладает влияние первого фактора. При высоких же температурах по мере приближения к точке плавления соли вследствие сильно возросшей растворимости влияние второго фактора становится все более сильным, и, наконец, он получает преобладание. Таким образом, при повышении температуры давление пара насыщенного раствора сначала возрастает, проходит через максимум, а затем убывает, и кривая давления пара будет действительно иметь вид, изображенный на рис. XIV.8 (кривая *BMF*). К такому же выводу можно прийти исходя из термодинамических соображений.

Кроме уже указанных выше кривых моновариантных равновесий — кривой *BMF* давления пара насыщенных растворов (в равновесии участвуют соль, насыщенный раствор и пар) и кривой равновесия лед—соль—насыщенный раствор *BE*, на диаграмме имеются еще две линии: линия *HB* представляет собой кривую моновариантного равновесия лед—соль—пар, а *AB* — кривую моновариантного равновесия лед—ненасыщенный раствор—

[1] Пользуемся случаем, чтобы обратить внимание читателя на недоразумение, допущенное в книге [3]. В ней представлена диаграмма (XIV,7,*б*), а описание дано для диаграммы (XIV,7,*а*).

пар. Эти две кривые (*AB* и *HB*) совпадают с кривой давления пара чистого льда, если лед не образует с солью твердого раствора, и поэтому давление пара льда не зависит от того, находится ли он в соприкосновении с солью. Кроме того, отметим, что на рис. XIV.8 имеются линии моновариантных равновесий (см. раздел III.2): *AC* (жидкая вода—пар) и *AD* (лед—жидкая вода). Легко понять, что кривые давления пара ненасыщенных растворов расположатся между кривыми *AC* и *BMF*[1].

На диаграмме рис. XIV.8 имеются следующие кратные точки: *A* — тройная нонвариантного равновесия лед—жидкая вода—пар и *B* — четверная,

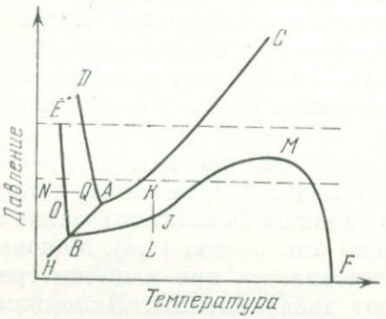


Рис. XIV.8. Диаграмма системы твердое вещество—вода в сопоставлении с аналогичной диаграммой воды

тоже нонвариантного равновесия лед—раствор—соль—пар. Обращаем внимание, что точка *A* относится к однокомпонентной системе, а точка *B* — к двухкомпонентной. Наконец, имеются следующие поля дивариантных равновесий: *HBMF* (соль—пар), *CABMF* (раствор—пар или соль—раствор), *HBE* (лед—соль) и *EBAD* (соль—раствор или лед—раствор). Пусть состояние рассматриваемой системы задано точкой *J*, лежащей на кривой *BMF*, изображающей равновесие соль—раствор—пар. Если уменьшить давление, то весь растворитель из раствора перейдет в пар, а соль выделится; теперь система будет состоять из двух фаз — соли и пара, и ее фигуративная точка при этом опустится и придет, например, в точку *L*. Таким образом, точки, лежащие ниже кривой *BMF*, изображают равновесие между солью и паром.

Будем снова исходить из состояния, изображаемого точкой *J*, и увеличим давление так, чтобы фигуративная точка системы пришла бы в точку *K*, лежащую в поле *CABMF*. Тогда пар будет конденсироваться, а соль растворяться. При этом могут представиться два случая: либо вся соль растворится и останется некоторое количество пара, либо весь пар сконденсируется, а некоторое количество твердой соли останется. В первом случае мы будем иметь систему раствор—пар, во втором — соль—раствор.

Будем теперь исходить из состояния, изображаемого точкой *N*, лежащей на кривой *BE*, т. е. будем иметь систему, состоящую из трех фаз — соль, лед и раствор, находящихся в равновесии. Если несколько понизить температуру, то фигуративная точка системы перейдет в точку *O*. При этом раствор замерзнет, и система станет двухфазной — лед и соль. Если же, исходя опять из состояния, изображенного точкой *N*, несколько повысить температуру, т. е. перейти в точку *Q*, то лед будет плавиться, а соль растворяться. Здесь опять могут представиться два случая: либо лед весь расплавится, и рассматриваемая система будет состоять из двух фаз — соли и раствора, либо же вся соль растворится, а лед не весь расплавится. В этом случае система будет состоять также из двух фаз — льда и раствора.

Таким образом, поле *CABMF* может отвечать как системе соль—раствор, так и системе раствор—пар. Равным образом, поле *EBAD* может отвечать

[1] В дальнейшем мы не будем указывать, какой раствор участвует в равновесии: если среди равновесных фаз есть соль, то раствор, очевидно, насыщенный, если ее нет,—то ненасыщенный.

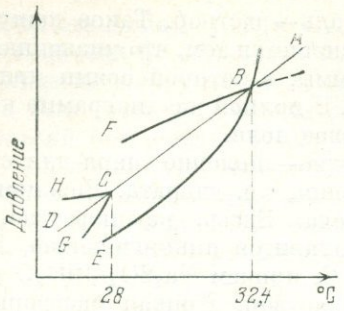
как системе лед—раствор, так и системе соль—раствор. Такое кажущееся противоречие с принципом соответствия объясняется тем, что указанная диаграмма является проекцией полной диаграммы, в которой осями являются оси температуры, давления и концентрации. В полной же диаграмме каждой такой двухфазной системе будет отвечать свое поле.

Рассмотрим теперь диаграмму температура—давление пара для систем, в которых имеет место образование соединения, т.е. гидрата. Возьмем в качестве примера систему сульфат натрия—вода. Здесь, как известно, образуется соединение $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, которое плавится инконгруэнтно. В данном случае плавление наступает при 32,38° С, причем $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ разлагается на безводную соль и насыщенный раствор. Кривая растворимости этой системы показана на рис. XIV.7.

На рис. XIV.9 изображена зависимость давления пара от температуры для системы сульфат натрия—вода. Кривая *DCBA* дает эту зависимость для системы Na_2SO_4—раствор—пар, *EB* — для системы $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$—Na_2SO_4—пар, *FB*— для системы $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$—раствор—пар; точка *B*, отвечающая температуре 32,38° С, является четверной точкой, изображающей состояние равновесия между фазами Na_2SO_4, $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, раствор—пар. Растворимость декагидрата $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ до температуры 32,38° С меньше растворимости безводной соли (см. рис. XIV.7). Поэтому система $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$—раствор—пар обладает до этой температуры большим давлением, чем система Na_2SO_4—раствор—пар, и кривая *FB* проходит над кривой *CB*. Наименьшее давление имеет до этой температуры система Na_2SO_4 —$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$—пар, сообразно с чем кривая ее давления пара *EB* проходит под кривой *CD*. Все три кривые пересекаются в точке *B*,так как эта точка отвечает, как сказано выше, равновесию четырех фаз Na_2SO_4—$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$—раствор—пар. При температурах выше 32,38° С расположение кривых обратное.

Обращаем внимание читателя на следующее обстоятельство: до температуры 32,38° С давление пара раствора, насыщенного декагидратом, больше, чем раствора, насыщенного безводной солью, так как первый раствор менее концентрирован. Однако система $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$—раствор—пар до этой температуры более устойчива, чем система Na_2SO_4—раствор—пар. Эти системы отличаются от однокомпонентных систем, у которых более устойчивая система обладает меньшим давлением пара. Для разъяснения этого различия вообразим замкнутое пространство с находящимися в нем двумя открытыми сосудами: один — с декагидратом и насыщенным им раствором, другой — с безводной солью и насыщенным ею раствором. Так как первый раствор будет менее концентрирован, чем второй, то давление его пара будет больше, и поэтому вода из него будет испаряться и конденсироваться во втором растворе. При этом из первого раствора будет выкристаллизовываться декагидрат, а второй раствор будет разбавляться, и лежащая на дне его безводная соль будет переходить в декагидрат. Если в первом сосуде достаточно много раствора, то равновесие наступит тогда, когда вся безводная соль во втором сосуде перейдет в декагидрат, и находящийся над ней раствор окажется в равновесии с ним. Таким образом, система безводная соль—раствор перейдет в систему декагидрат—раствор.

Очевидно, что при температуре выше 32,38° С процесс пойдет в противоположном направлении; выше 32,38° насыщенный раствор Na_2SO_4 менее концентрирован, чем насыщенный раствор $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, и давление пара первого раствора больше, чем второго. Вода будет перегоняться из первого раствора во второй с выделением Na_2SO_4, а находящийся на дне второго сосуда декагидрат будет растворяться. Равновесие наступит тогда, когда весь декагидрат растворится, концентрация второго раствора уменьшится до концентрации первого и, таким образом, система декагидрат—раствор перейдет в раствор, насыщенный относительно безводной соли. Как видно,



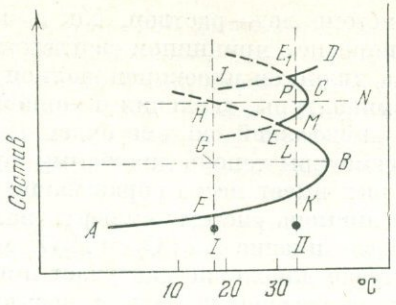


Рис. XIV.9. p—T-Диаграмма системы Na_2SO_4—H_2O

Рис. XIV.10. Диаграмма, поясняющая процесс изотермического испарения в системе H_2O—$FeCl_3$

известный критерий для определения устойчивости фаз однокомпонентных систем, заключающийся в том, что более устойчивой фазе отвечает меньшее давление пара, неприменим к двойным системам. Однако и у двойных систем, находящихся в равновесии, давление пара одинаково.

На диаграмме рис. XIV.9 имеется кривая CG равновесия системы гептагидрат $Na_2SO_4 \cdot 7H_2O$—безводная соль—пар и кривая CH равновесия системы $Na_2SO_4 \cdot 7H_2O$ —раствор—пар. Об этой части диаграммы можно сказать то же, что и о части диаграммы, рассмотренной выше. Точка C, как и точка B, является точкой превращения, четверной точкой в метастабильной области.

Остановимся на явлении, наблюдающемся у некоторых систем с конгруэнтно плавящимся соединением, когда эти системы подвергаются выпариванию при постоянной температуре. На рис. XIV.10 изображена часть диаграммы растворимости $FeCl_3$. (Более полная диаграмма, представленная на рис. XIV.3, отличается не только масштабом, но и расположением осей координат.) Ветвь ABE отвечает растворимости $Fe_2Cl_6 \cdot 12H_2O$, ветвь ECE_1 — растворимости $Fe_2Cl_6 \cdot 7H_2O$ и E_1D — растворимости $Fe_2Cl_6 \cdot 5H_2O$. Возьмем раствор, состав которого изображается точкой I, и подвергнем его выпариванию при постоянной температуре (17—18° С). Фигуративная точка такого раствора будет двигаться из точки I вертикально вверх, что отвечает удалению воды из системы. Когда фигуративная точка придет в точку F, то начнется выделение гидрата $Fe_2Cl_6 \cdot 12H_2O$, пока, наконец, останется один этот гидрат, и вся система будет находиться в твердом состоянии (точка G). При дальнейшем удалении воды гидрат $Fe_2Cl_6 \cdot 12H_2O$ может постепенно перейти в гидрат $Fe_2Cl_6 \cdot 7H_2O$. Однако может быть и другой случай: при удалении воды из гидрата $Fe_2Cl_6 \cdot 12H_2O$ происходит плавление, которое заканчивается тем, что твердая фаза совсем исчезает (в это время фигуративная точка системы будет в H). Далее при продолжающейся потере воды система некоторое время останется жидкой, но когда фигуративная точка придет в J, то начнется выделение твердой фазы $Fe_2Cl_6 \cdot 5H_2O$, и наконец, вся система закристаллизуется в этот гидрат.

Если вести выпаривание того же раствора при 31—32° С (точка II), то сначала система будет жидкой: когда фигуративная точка системы придет в точку K, начнется выделение гидрата $Fe_2Cl_6 \cdot 12H_2O$, и, наконец, система закристаллизуется целиком (фигуративная точка L). При дальнейшей потере воды снова наступит расплавление, и вся система станет жидкой, когда ее фигуративная точка придет в точку M. Жидкое состояние будет сохраняться, пока система не придет в точку P, где начнется выделение гидрата $Fe_2Cl_6 \cdot 7H_2O$. По достижении точки, лежащей на ординате N, вся система

будет твердой (гидрат $Fe_2Cl_6 \cdot 7H_2O$), но при дальнейшей потере воды опять наступит расплавление, и, наконец, система затвердеет в гидрат $Fe_2Cl_6 \cdot 5H_2O$. Приведенные результаты можно было получить и по диаграмме, изображенной на рис. XIV.3, не изменяя расположения осей координат.

Итак, при выпаривании аналогичных растворов наблюдается то полная кристаллизация раствора, то плавление кристаллов гидрата.

Не будем останавливаться на дальнейшем изучении этих явлений, составляющих предмет курса соляных равновесий. Здесь же мы только ограничимся указанием на относящуюся к этому вопросу литературу [2, 3—8].

XIV.3. Понятие о p—T-диаграммах

В главе III, а также в предыдущем разделе уже были представлены диаграммы равновесий в координатах давление—температура, причем под давлением понималось давление собственных насыщенных паров системы, а в равновесиях, где пар отсутствует,— внешнее давление. В настоящем разделе остановимся на некоторых простых термодинамических связях, имеющихся в этих диаграммах, и рассмотрим пример двойной системы, разработанной минералогами и петрографами, которые широко пользуются p—T-диаграммами с участием в качестве летучего компонента не только H_2O, но и CO_2, HF, B_2O_3 [9] и т. д. Они же расширили p—T-диаграммы на системы с большим числом компонентов.

К моновариантным равновесиям, в которых участвует $k + 1$ фаза, применимо известное уравнение Клаузиуса—Клапейрона

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}, \qquad \text{(XIV.3)}$$

где p — давление; T — температура в градусах Кельвина; ΔH — теплота перехода; $\Delta V = V_{кон} - V_{нач}$ — изменение объема в процессе происходящего превращения.

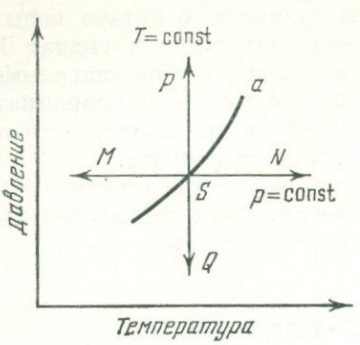
Будем считать, как обычно, ΔH положительной, если она соответствует поглощению теплоты, тогда ΔV будет представлять собой изменение объема при переходе от фазы, менее богатой энергией, к фазе, более богатой ею. Напомним отношения, существующие в процессах с одним постоянным параметром.

1) При постоянной температуре при повышении давления устойчивее те продукты реакции, которые образуются с уменьшением объема; при уменьшении же давления (температура постоянна) устойчивее те продукты, которые образуются с увеличением объема.

2) При постоянном давлении при повышении температуры устойчивы те продукты реакции, которые образуются с поглощением теплоты; при понижении температуры (давление постоянно) устойчивы продукты реакции, которые образуются с выделением теплоты.

Легко видеть, что эти отношения являются следствием принципа Ле-Шателье. Они наглядно иллюстрируются так называемым правилом креста.

Пусть кривая a (рис. XIV.11) — моновариантная кривая некоторой системы, состояние которой изображается точкой S. Если при $p = \text{const}$ повысим температуру, то фигуративная точка, изображающая состояние системы, передвинется вправо (точка N). При понижении температуры она сдвинется влево (точка M). Если при постоянной температуре увеличим давление, то фигуративная точка системы поднимется в вертикальном направлении (точка P), а при понижении давления опустится (точка Q). Таким образом, комплекс фаз, фигуративная точка которых N, образуется из комплекса S с поглощением теплоты, а комплекс фаз, изображаемый точкой M,—



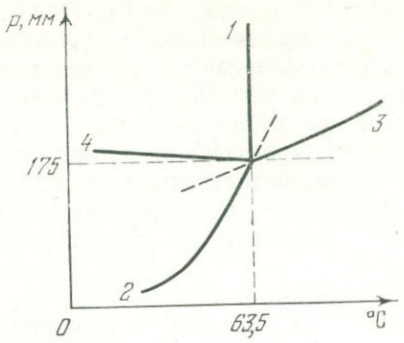


Рис. XIV.11. «Крест», иллюстрирующий закономерности превращений в системе с одним постоянным параметром

Рис. XIV.12. p—T-Диаграмма системы $CaSO_4$—H_2O

с выделением теплоты; то и другое, конечно, при постоянном давлении. Точка P — комплекс фаз, образующихся при повышенном давлении, а точка Q — комплекс фаз, образующихся с понижением давления. То и другое при постоянной температуре. Таким образом, вопрос о появлении новых фаз легко решается при помощи двух взаимных перпендикулярных линий MN и PQ. Это и есть правило креста.

Нонвариантному равновесию на p—T-диаграмме отвечает точка, так как при таком равновесии все термодинамические параметры: температура, давление, концентрации всех фаз имеют определенные значения.

Пусть дана система, содержащая k компонентов; нонвариантному равновесию в этом случае, согласно правилу фаз в его полной форме, будет соответствовать совокупность $k+2$ фаз, или, как иногда говорят, равновесная ассоциация из $k+2$ фаз. При этом напомним, что нельзя рассматривать термодинамическое равновесие как нечто застывшее; напротив, при нем возможны равновесные процессы. Например, если к системе, состоящей из воды и льда, бесконечно медленно подводить теплоту, то система будет лишь бесконечно мало отличаться по температуре от окружающей среды; тогда возможно равновесное плавление льда даже до полного его исчезновения.

Таким образом, и в равновесных системах возможны процессы, которые поведут к исчезновению той или иной фазы.

После исчезновения одной из фаз система будет иметь $k+1$ фазу, находящуюся в моновариантном равновесии. Моновариантному равновесию на диаграмме соответствует линия. Следовательно, на p—T-диаграмме из нонвариантной точки будет исходить пучок из $k+2$ линий, причем в нонвариантной точке эти линии будут разделяться на части, отвечающие одна — стабильному, а другая — метастабильному состоянию. Обычно сплошными линиями изображают только части, отвечающие стабильным состояниям; части же, отвечающие метастабильным состояниям, изображают или пунктирной линией, или не изображают совсем.

На p—T-диаграмме будем иметь нонвариантную точку с выходящими из нее $k+2$ моновариантными кривыми (пучок). В системе, находящейся в моновариантном состоянии, также возможны равновесные процессы, которые могут привести к исчезновению одной из фаз, и таким образом останется k фаз, которые находятся в равновесии, после чего система окажется в дивариантном состоянии. Для последнего характерны две независимые переменные, являющиеся координатами точек, совокупность которых называется полем.

Число полей можно определить следующим образом. Из моновариантной точки исходит $k + 2$ моновариантных кривых, а из каждой моновариантной кривой соответственно $k + 1$ поле. Казалось бы, на диаграмме должно было быть $(k + 2)(k + 1)$ поле. Но каждое поле принадлежит двум моновариантным линиям. Следовательно, получим $^1/_2 (k + 2)(k + 1)$ дивариантных полей, каждое из которых заключено между моновариантными линиями (лучами), исходящими из нонвариантной точки.

Как к примеру однокомпонентной системы обратимся к воде, $p—T$-диаграмма которой представлена на рис. III.2 и XIV.8. Нонвариантной точке на диаграмме воды отвечают три фазы: лед, жидкая вода и пар. Поэтому на этой диаграмме нонвариантная точка называется тройной точкой. Из нее исходят три линии моновариантных равновесий. Между ними имеется $^1/_2 (k + 2) \cdot (k + 1)$ полей. Так как в данном случае $k = 1$, то $^1/_2 (k + 2) \cdot (k + 1) = 3$, т. е. на диаграмме имеется три поля; каждое поле перекрывает метастабильное продолжение линии моновариантных превращений.

Если три фазы однокомпонентной системы обозначить символами F_1, F_2, F_3, то в моновариантных состояниях будут участвовать следующие фазы: (F_1F_2), (F_2F_3), (F_1F_3). По Схрейнемакерсу [15], моновариантные комплексы (или ассоциации) обозначают недостающими фазами. Таким образом, комплекс (F_1F_2) обозначают символом F_3, комплекс (F_2F_3) — символом F_1 и комплекс (F_1F_3) — символом F_2. Такое упрощение существенно для систем с числом компонентов больше одного и широко используется в минералого-петрографической литературе.

В двойных системах $k = 2$, следовательно, число фаз, соответствующее нонвариантному равновесию, равно четырем. Это значит, что из нонвариантной точки выходят четыре линии, каждой из которых соответствуют три фазы. Как и в двухкомпонентных системах, линии моновариантных равновесий делятся нонвариантной точкой на две части, одна из которых отвечает стабильным, другая метастабильным равновесиям. На рис. XIV.8 из нонвариантной точки двойной водной системы (точка B) действительно исходят четыре линии моновариантных равновесий, каждая из которых может быть продолжена в метастабильную область. Число полей, отвечающих дивариантным равновесиям, как следует из сказанного ранее, в двойной системе должно быть равно шести. На рис. XIV.8 их только четыре, так как два из них соответствуют не одной, а двум парам сосуществующих фаз, как было разъяснено в предыдущем разделе. Только на диаграмме p, T, x, где x — концентрация, полей дивариантных равновесий будет шесть. Рассматриваемые же нами диаграммы являются проекциями этих диаграмм на одну плоскость.

Рисунок XIV.9, изображающий $p—T$-диаграмму системы $Na_2SO_4—H_2O$, должен быть дополнен четвертой линией моновариантных равновесий, исходящей из нонвариантной точки B — именно линией равновесий раствор—$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O—Na_2SO_4$, т. е. относящихся к конденсированному состоянию (давление в этих равновесиях внешнее). Равным образом в метастабильной области из четверной точки C должна исходить, кроме указанных трех, еще линия моновариантных равновесий в отсутствие пара, т. е. раствор — $Na_2SO_4 \cdot 7H_2O—Na_2SO_4$.

Рассмотрим еще $p—T$-диаграмму системы $CaSO_4—H_2O$, которая является закрытой, т. е. не обменивающейся веществом с окружающим пространством. Система исследована Грубенманом [10] и Ниггли [11] ввиду ее важности для трактовки метаморфизма некоторых горных пород. Она является одной из наиболее изученных в широком интервале температур и давлений, почему имеет общий интерес. Диаграмма представлена на рис. XIV.12.

В этой системе при обыкновенном давлении ниже 63,5° С более устойчив гипс $(CaSO_4 \cdot 2H_2O)$, а выше — ангидрит $(CaSO_4)$. Нонвариантная точка лежит при 63,5° С и давлении 175 *мм*; ей соответствует комбинация фаз: пар, раствор, гипс и ангидрит. Введем следующие обозначения: *1* — пар

(вода), *2* — раствор, *3* — гипс и *4* — ангидрит. Моновариантные линии обозначены по Схрейнемакерсу [15], т. е. отсутствующими фазами. Таким образом, например, символом *1* будем обозначать моновариантную линию, которой соответствует комбинация (ассоциация) фаз раствор, гипс, ангидрит, отсутствует фаза пар. Этой линии соответствует равновесие

Гипс $\rightleftarrows$ раствор + ангидрит.

Система, состоящая из этих фаз, конденсированная, поэтому влияние давления (оно внешнее) на нее незначительно, и моновариантная кривая (прямая *1*) — почти вертикальная прямая. Так как образование ангидрита и раствора сопровождается увеличением объема, то моновариантная кривая смеси, состоящей из гипса, раствора, ангидрита (пар отсутствует), наклонена в сторону от оси давления. Наклон на рис. XIV.12 незаметен, так как при повышении температуры на 1° давление вдоль кривой *1* повысится почти на 72 *атм*. При подведении теплоты к системе эта реакция будет протекать вправо, поэтому комплексы (ассоциация) гипс—раствор и гипс—ангидрит устойчивее влево от линии *1*, т. е. при более низкой температуре. При более же высокой температуре вправо от линии *1* ассоциация раствор — ангидрит является более устойчивой. Кроме того, влево от кривой *1* может быть устойчива комбинация пар—раствор.

Моновариантная линия *2*, которой соответствует реакция

Гипс $\rightleftarrows$ водяной пар + ангидрит,

является более устойчивой. Эта кривая направляется от нонвариантной точки вниз и влево. При подведении теплоты к системе или при понижении давления реакция протекает вправо, т. е. устойчиво поле, идущее вправо от *2* водяной пар—ангидрит. Слева от этой линии устойчива комбинация водяной пар—гипс, а также ангидрит—гипс. Положение моновариантных линий *3* и *4* выводится из следующих соображений: линия *4* соответствует реакции между фазами пар—раствор—гипс, а линии *3* между фазами пар—раствор — ангидрит. Третьей линии отвечает реакция

Раствор $\rightleftarrows$ ангидрит + водяной пар,

и эта линия является кривой давления пара в системе, состоящей из раствора, насыщенного ангидритом. При подведении теплоты реакция и в данном случае будет протекать вправо.

Моновариантная линия *4* соответствует реакции

Раствор $\rightleftarrows$ гипс + пар.

При подведении теплоты эта реакция будет протекать вправо. Вправо от линий *1* и *2* гипс является неустойчивым. Незначительное повышение температуры (при параметрах нонвариантной точки) приводит к переходу гипса в ангидрит. При параметрах, лежащих слева от моновариантных кривых *1* и *2*, устойчивыми являются гипс—ангидрит или водяной пар—гипс. Комплекс гипс+ангидрит переходит в ангидрит только в закрытой системе. Если же система открыта и вода является вполне подвижным компонентом (т. е. обмен ее с окружающей средой вполне свободен), то ангидрит переходит в гипс.

Кроме фаз, указанных на диаграмме рис. XIV.12, в системе образуется еще две фазы — полугидрат сульфата кальция $CaSO_4 \cdot {}^1/_2H_2O$ и твердый раствор окиси кальция в ангидрите. Этот твердый раствор получается при сильном прокаливании (до 1300° С) гипса или ангидрита. На приведенной диаграмме эти фазы не отражены.

В книгах [9—12] приводятся p—T-диаграммы тройных и более сложных систем. М. И. Равичем с сотрудниками исследован ряд водно-солевых систем при высоких температурах и давлениях [13]. Коржинский [14] предло-

жил диаграммы, содержащие в качестве координат вместо p и T химические потенциалы двух вполне подвижных компонентов. Благодаря этой легкости обмена их химические потенциалы в системе и в окружающей среде можно считать соответственно равными.

XIV.4. Диаграммы состояния двойных систем, содержащих летучие компоненты

В предыдущих разделах нами рассматривались системы, в которых только один компонент (вода) летуч. Второй же (соль) переходит в пар лишь в условиях, приближающихся к критическому состоянию воды. В настоящем разделе будут рассмотрены простейшие диаграммы состояния систем, в которых компоненты не столь резко различаются по своей летучести, т.е. по давлению пара. Рассмотрим изобарные процессы, т. е. такие, к которым правило фаз применимо в форме $\varphi + v = k + 1$. Так как давление равно 1 *атм*, то расплавы, давление пара которых достигло 1 *атм*, кипят.

Вначале рассмотрим систему, в которой переход от газообразной фазы к жидкой для всех смесей происходит выше температуры начала кристаллизации твердых компонентов из соответствующей жидкой фазы. Другими словами, газообразная фаза, какого бы состава она ни была, не может находиться в равновесии с твердой фазой. Такая диаграмма представлена на рис. XIV.13, *а*. Поля на диаграмме обозначены буквами, где Г — газ, Ж — жидкость, А и В — твердые компоненты, причем считаем, что компонент А труднолетучий, а компонент В — легколетучий. Посмотрим, что будет происходить в газообразной системе, фигуративная точка которой обозначена цифрой *I*. Если будем отнимать теплоту от этой системы, то фигуративная точка будет опускаться, пока не достигнет кривой газа (точка *II*); при дальнейшем отнятии теплоты газ будет переходить в жидкость, и этот процесс будет продолжаться до тех пор, пока фигуративная точка исходной смеси не придет на кривую жидкости (точка *III*). Дальнейшее отнятие теплоты от системы приведет к тому, что фигуративная точка *I* (теперь система целиком жидкая) будет опускаться, пока не достигнет температуры, при которой начнется кристаллизация А из жидкости (точка *IV*). Затвердевание жидкости будет происходить так же, как и в системах с простой эвтектикой.

Может быть и такой случай (рис. XIV.13,*б*), когда при охлаждении газообразной системы линия жидкости (диаграмма Ж —Г) пересечет линию ликвидуса CA'' (в точке C). В момент пересечения линии жидкости и линии ликвидуса системы наступит равновесие трех фаз: газа, жидкости и твердого А. Равновесие в точке C условно-нонвариантное и ему соответствует процесс $C_{ж} = A_{тв} + P$ (на диаграмме отрезок горизонтальной прямой PA''). Соответственно на диаграмме будут поля фаз Г, Г + Ж, Ж и Ж + А.

Когда при дальнейшем отнятии теплоты условно-нонвариантный процесс окончится, жидкость С полностью израсходуется, в равновесии будут две фазы Г и А. При отнятии теплоты из парообразной фазы будет выделяться твердый А (моновариантный процесс). При дальнейшем охлаждении системы снова появится жидкая фаза (R), благодаря чему процесс вновь станет условно-нонвариантным [три фазы: Г, Ж и твердый А, отрезок QA^{IV}]. Процесс $Q_{г} + A_{тв} = R$ может закончиться или исчерпанием всей твердой фазы (останется смесь, отвечающая отрезку QR), или исчезновением газообразной фазы (останутся смеси, изображаемые отрезком $A^{IV}R$). Если процесс закончится исчезновением твердой фазы, то при дальнейшем охлаждении газ будет переходить в жидкость (линия газа $B'Q$, линия жидкости $B'R$) до полного исчезновения газа. Если же условно-нонвариантный процесс окончится исчезновением газа [отрезок RA^{IV}], то в последующем процессе

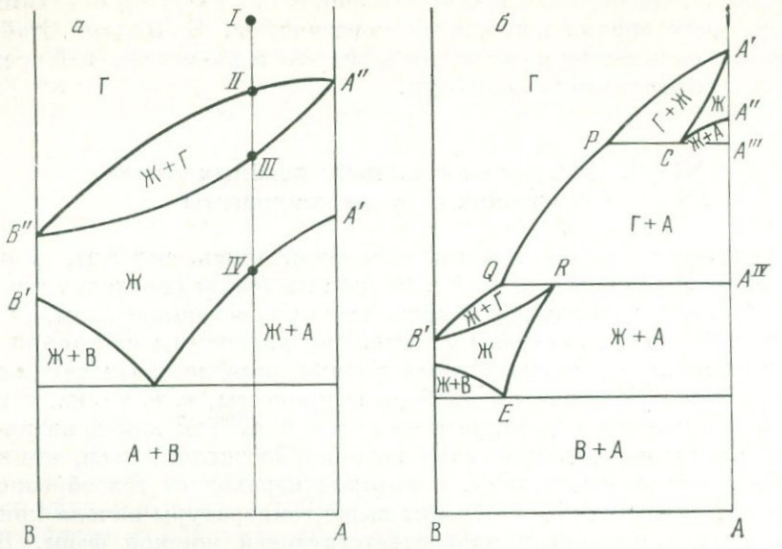


Рис. XIV.13. Диаграммы состояния двойных систем с двумя летучими компонентами

а — кривая кипения расплавов при всех составах находится выше кривой ликвидуса;

б — кривая кипения расплава пересекает кривую ликвидуса

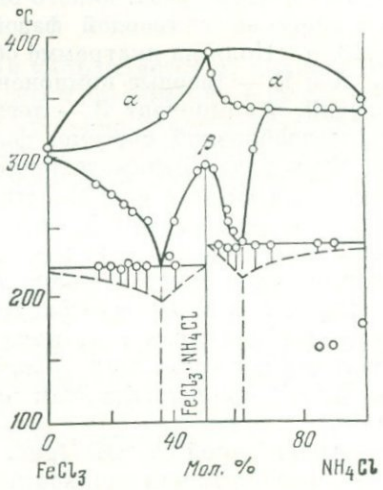


Рис. XIV.14. Диаграмма состояния системы $FeCl_3$—NH_4Cl

произойдет выделение твердого А из жидкости. Процесс закончится эвтектической кристаллизацией (точка *E*).

При очень высоких давлениях различие между газом (паром) и жидкостью в значительной степени стирается. В таких случаях говорят не о жидком и газообразном, а о флюидном состоянии. Если давление настолько велико, что кристаллизация твердого компонента происходит из флюида, то процесс кристаллизации ничем не отличается от кристаллизации в обычной системе с простой эвтектикой (см. разделы VI.1, VI.2).

Изображенная на рис. XIV.14 диаграмма состояния $FeCl_3$—NH_4Cl (левая половина рисунка) иллюстрирует первый из разобранных случаев (см. рис. 13, *а*). В системе образуется конгруэнтно плавящееся соединение $FeCl_3 \cdot NH_4Cl$. Левая половина диаграммы соответствует вторичной системе $FeCl_3$—$FeCl_3 \cdot NH_4Cl$. Расплавленные смеси $FeCl_3$ и соединения $FeCl_3 \cdot NH_4Cl$ кипят при температурах, превышающих температуры кристаллизации. α — поле смеси жидкостей с паром, нижняя кривая указывает состав кипящих расплавов, верхняя — состав пара. Кристаллизация расплавов происходит как обычно. Правая половина диаграммы соответствует вторичной системе

$FeCl_3 \cdot NH_4Cl$—NH_4Cl. Линия кипящих жидкостей пересекает ветвь кристаллизации NH_4Cl, оканчивающуюся в эвтектике. Пар в нонвариантной точке состоит из практически чистого NH_4Cl. Отличие от диаграммы, изображенной на рис. XIV.13,*б*, состоит в отсутствии поля жидкости, примыкающего к ординате NH_4Cl, вследствие возгонки NH_4Cl из смесей, содержащих больше 70 мол.% NH_4Cl.

ЛИТЕРАТУРА

1. *А. Б. Здановский, Е. И. Ляховская, Г. Э. Шлеймович.* Справочник экспериментальных данных по растворимости солевых систем, т. 3. Л., Госхимиздат, 1961, стр. 1639.
2. *А. Финдлей.* Правило фаз и его применение. Изд. 2-е. Под ред. *А. В. Раковского.* М., ГОНТИ, 1932.
3. *В. Я. Аносов, М. И. Озерова, Н. П. Бурмистрова, А. П. Щедрина.* Пособие к практическим занятиям по физико-химическому анализу. Растворимость. Изд. Казанского гос. ун-та, 1969.
4. *Г. Тамман.* Руководство по гетерогенным равновесиям. Л., ОНТИ— Химтеорет, 1935.
5. *A. Findlay.* The Phase Rule and its Applications. New York—Dover, 1951.
6. *И. А. Каблуков.* Правило фаз в применении к насыщенным растворам солей. Л., Госхимтехиздат, 1933.
7. *В. Е. Грушвицкий.* Физико-химический анализ в галургии. Л., ОНТИ, 1937.
8. *В. Альтгаммер.* Расчеты и графика соляных растворов. Л., Госхимтехиздат, 1932.
9. *А. Н. Заварницина, В. С. Соболев.* Физико-химические основы петрографии изверженных горных пород. М., Госгеолтехиздат, 1961.
10. *Ц. И. Грубенман, П. Н. Ниггли.* Метаморфизм горных пород. Л.— М., Гидроразведиздат, 1933.
11. *П. Ниггли.* Магма и ее продукты. М.— Л., Госхимиздат, 1946.
12. *М. Н. Годлевский.* Методика составления физико-химических диаграмм. М.— Л., «Недра», 1965.
13. *М. И. Равич.* Водно-солевые системы при повышенных температурах и давлениях. М., «Наука», 1974.
14. *Д. С. Коржинский.* Физико-химические основы анализа парагенезисов минералов. М., Изд-во АН СССР, 1957.
15. *Ф. А. Скрейнемакерс.* Нонвариантные, моновариантные и дивариантные равновесия. М., ИЛ, 1948.

Глава XV

ДВОЙНЫЕ СИСТЕМЫ, ОБРАЗОВАННЫЕ ТВЕРДОЙ И ГАЗООБРАЗНОЙ ФАЗАМИ

XV.1. Системы с образованием химических соединений без твердых растворов

При рассмотрении этого вопроса сначала примем, что в нашей системе не образуются твердые растворы и газ не адсорбируется твердыми фазами.

Если при постоянной температуре в равновесии находятся три фазы: газообразная A, твердая B и твердое соединение S, которое образовалось по уравнению $mA_г + nB_{тв} \rightleftarrows sS_{тв}$, то равновесие в системе будет условно-нонвариантно (два компонента, три фазы, температура постоянная). Следовательно, для этой температуры будем иметь вполне определенное давление газа, при котором возможно сосуществование двух твердых фаз B и S вместе с газообразной. Если попытаться несколько увеличить давление газа, то это удастся лишь после того, как компонент B полностью перейдет в соединение S. С другой стороны, попытка уменьшить давление газа приведет к разложению соединения S. Следовательно, давление газа при данной температуре будет вполне определенным в присутствии двух твердых фаз B и S. Это давление называется давлением диссоциации соединения.

В качестве примера рассмотрим образование гидратов сульфата меди. Известно, что в этой системе реакция взаимодействия сульфата меди и водяного пара протекает по уравнениям

$$CuSO_4 + H_2O \rightleftarrows CuSO_4 \cdot H_2O,$$

$$CuSO_4 \cdot H_2O + 2H_2O \rightleftarrows CuSO_4 \cdot 3H_2O,$$

$$CuSO_4 \cdot 3H_2O + 2H_2O \rightleftarrows CuSO_4 \cdot 5H_2O.$$

На рис. XV.1 дана диаграмма давления диссоциации как функция температуры для каждого гидрата этой системы. Кривые моновариантных равновесий будут *OA* для системы пар—$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ — $CuSO_4 \cdot 3H_2O$, *OB* — для системы пар—$CuSO_4 \cdot 3H_2O$—$CuSO_4 \cdot H_2O$, *OC* — для системы пар—$CuSO_4 \cdot H_2O$—$CuSO_4$. Между этими кривыми расположены поля дивариантных равновесий систем, образованных паром и одной из твердых фаз, а именно: поле между кривой *OC* и осью температур отвечает равновесию пар—$CuSO_4$, между кривыми *OC* и *OB* — пар—$CuSO_4 \cdot H_2O$, между *OB* и *OA* — пар—$CuSO_4 \cdot 3H_2O$, выше кривой *OA* — пар—$CuSO_4 \cdot 5H_2O$. Это последнее поле будет ограничено сверху кривой моновариантных равновесий (на рисунке не показано) пар—насыщенный раствор—$CuSO_4 \cdot 5H_2O$. Выше этой кривой расположится поле, отвечающее дивариантным равновесиям пар—ненасыщенные растворы; это поле, в свою очередь, будет сверху ограничено кривой давления пара воды.

Диаграмма рис. XV.1 позволяет определить температуру моновариантного равновесия в любой точке системы. Для этого следует отметить на оси температур соответствующую точку, например отвечающую температуре 50° С, и провести через нее вертикальную линию (линия температур 50° С). Она пересечет кривые моновариантных равновесий в точках *E*, *F* и *G*. Точке *E* будет отвечать давление пара 4,5 *мм* рт. ст.; *F* — давление пара 30,9 *мм* и *G* — 45,4 *мм* рт. ст.

На рис. XV.2 представлена изотермическая диаграмма (50° С) для той же системы, где на оси ординат отложено давление газа (водяного пара), а на оси абсцисс — валовой состав конденсированной части системы. Начало координат (точка *a*) отвечает безводному сульфату меди, помещенному в вакуум. При впускании в эту систему небольшими порциями водяного пара давление будет расти, причем точка, изображающая давление пара, будет подниматься, не сходя с оси ординат, до достижения давления 4,5 *мм* рт. ст. (точка *b*), при котором одновременно могут находиться в равновесии $CuSO_4$, $CuSO_4 \cdot H_2O$ и пар. При дальнейшем впускании пара безводный $CuSO_4$ переходит в $CuSO_4 \cdot H_2O$, давление при этом остается постоянным. Точка, изображающая его, будет двигаться по прямой *bc*, параллельной оси состава. Как только исходный $CuSO_4$ полностью перейдет в $CuSO_4 \cdot H_2O$, конденсированная часть системы будет состоять из одного твердого моногидрата сульфата меди (точка *c*). При дальнейшем введении водяного пара давление вновь будет повышаться при неизменном составе конденсированной фазы $CuSO_4 \cdot H_2O$.

По достижении давления пара 30,9 *мм* рт. ст. начнется образование $CuSO_4 \cdot 3H_2O$, а точка, изображающая давление пара, будет двигаться по горизонтальной прямой *de*.

Аналогичное явление будет наблюдаться при образовании и последующего гидрата. Таким образом, изотерма давления пара нашей системы ступенчатая и изображается на диаграмме ломаной линией *abcdeqh*. Индивидуальным веществам $CuSO_4$, $CuSO_4 \cdot H_2O$, $CuSO_4 \cdot 3H_2O$, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ соответствуют вертикальные участки *ab*, *cd*, *eg*, *gh*. Каждый вертикальный участок указывает тот интервал давлений пара, в котором соответствующий гидрат может существовать, не разлагаясь и не оводняясь. Горизонтальные участки соответствуют давлениям пара, при которых могут сосуществовать два гид-

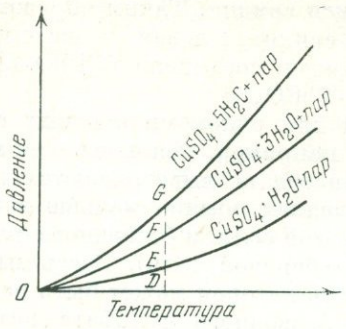


Рис. XV.1. Кривая давления пара гидратов сульфата меди

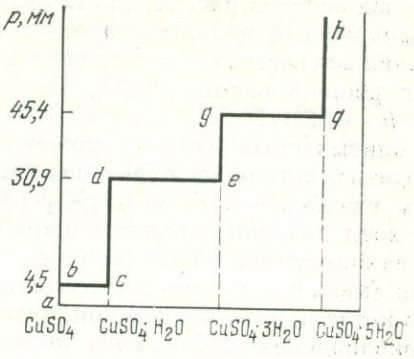


Рис. XV.2. Изотермическая диаграмма (50° С) давления пара системы $CuSO_4$—H_2O

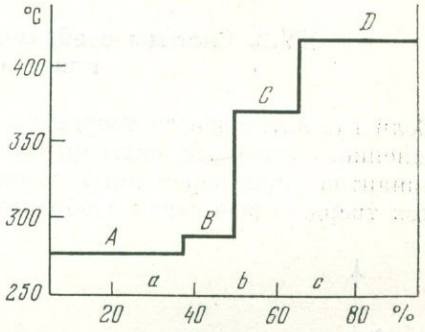


Рис. XV.3. Изобарная диаграмма (1 *атм*) системы PbO—CO_2

рата. Эти давления равны давлениям диссоциации высшего из этих двух гидратов. Если продолжить диаграмму (см. рис. XV.2) дальше, то увидим следующее: вертикальная линия, проходящая через точку *h*, продолжается до точки, отвечающей давлению пара системы пар—насыщенный раствор $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, далее пойдет вправо горизонтальная линия до точки, отвечающей составу насыщенного раствора. Затем следует область равновесий пар——ненасыщенный раствор, условно-моновариантных при постоянной температуре, сообразно с чем кривая давления пара будет идти далее вправо, повышаясь и достигая значения давления пара чистой воды лишь в бесконечности, так как при принятом способе выражения концентрации значением таковой для чистой воды будет бесконечность.

Рассмотренная диаграмма была изотермической. Совершенно так же можно построить аналогичную изобарическую диаграмму, т. е. диаграмму, отвечающую некоторому постоянному давлению. В этом случае на оси ординат откладывают температуру, при которой давление диссоциации становится равным заданному постоянному давлению. На рис. XV.3 изображена изобарическая диаграмма системы окись свинца—двуокись углерода для давления 1 *атм*. В этой системе возможны следующие реакции:

Реакция	Температура (°С), при которой упругость диссоциации равна 1 *атм*	Соответствующая линия на рис. XV.3
$3PbO \cdot 5PbCO_3 + 3CO_2 \rightleftarrows 8PbCO_3$	274	*A*
$4(PbO \cdot PbCO_3) + CO_2 \rightleftarrows 3PbO \cdot 5PbCO_3$	286	*B*
$2(2PbO \cdot PbCO_3) + CO_2 \rightleftarrows 3(PbO \cdot PbCO_3)$	360	*C*
$3PbO + CO_2 \rightleftarrows 2PbO \cdot PbCO_3$	412	*D*

На оси абсцисс рис. XV.3 отложен состав конденсированной части системы, выраженный мольными процентами окиси свинца. Таким образом, правая точка оси состава отвечает чистой окиси свинца, а левая — чистому среднему карбонату свинца $PbCO_3$. Точка a отвечает соединению $3PbO \cdot 5PbCO_3$, точка b — $PbO \cdot PbCO_3$ и точка c — $2PbO \cdot PbCO_3$.

В описываемых случаях может, как и для однокомпонентных систем, наблюдаться задержка превращения. Так, например, неповрежденные кристаллы глауберовой соли $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ иногда не выветриваются на воздухе, хотя давление водяного пара в последнем обычно меньше давления пара, находящегося в равновесии со смесью этой соли и безводного сульфата натрия (меньше давления диссоциации глауберовой соли). Здесь мы имеем дело с метастабильной системой, устойчивость которой может быть разрушена прибавлением небольшого количества безводного сульфата натрия.

XV.2. Системы с образованием твердых растворов или с адсорбцией

Если газ поглощается твердым веществом, но образуется не химическое соединение, а твердый раствор, то имеется равновесие двух фаз, система дивариантна (при переменных температуре и давлении). Если газ поглощается твердым веществом с образованием твердого раствора или без него

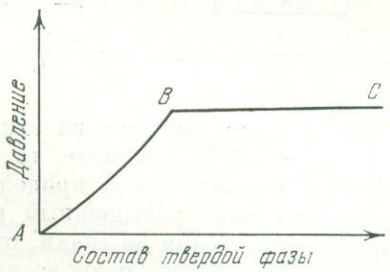


Рис. XV.4. Изотермическая диаграмма давления газа системы, образованной газом и поглощающим его твердым веществом, в которой образуется химическое соединение

(адсорбируется), причем образуется химическое соединение, то на изотермической диаграмме будет повышающаяся кривая, пока давление газа не станет равным давлению диссоциации (точка B на диаграмме). При этом давлении начнет образовываться химическое соединение, и в системе окажутся три фазы, вследствие чего давление перестанет увеличиваться. На рис. XV.4 изображена изотермическая диаграмма давления газа для этого случая: кривая AB отвечает области адсорбции, а прямая BC — образованию соединения.

Рассмотрим теперь случай, когда газ поглощается твердым компонентом с образованием твердого раствора и последний при некоторой концентрации распадается на два твердых раствора. При распаде твердого раствора мы будем иметь трехфазную систему: газ, твердый раствор I—твердый раствор II. Поэтому давление газа останется постоянным. Вид изотермической диаграммы будет такой же, как в предыдущем случае (см. рис. XV.4), но горизонтальный участок BC будет отвечать не образованию химического соединения, а переходу твердого раствора I в твердый раствор II.

XV.3. Системы с образованием твердого соединения из двух газов

В заключение рассмотрим случай, когда два газа образуют твердое несколько диссоциированное соединение. В этом случае система будет дивариантной, если она образована смешением произвольных количеств газообразных компонентов или диссоциацией твердого соединения в присутствии одного из газообразных компонентов. Если же она образована диссоциацией соединения в вакууме, то равновесие будет моновариантным (гл. II). Подробно см. [1—3].

ЛИТЕРАТУРА

1. *А. Финдлей.* Правило фаз и его применение. Изд 2-е. Под ред. *А.В. Раковского.* ГОНТИ, 1932.
2. *A. Findley.* The Phase Rule and its Applications. New York—Dover, 1951.
3. *Г. Тамман.* Руководство по гетерогенным равновесиям. Л., ОНТИ—Химтеорет, 1935.

IV

Глава XVI

ТРЕХКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ. ОБЩИЕ СВОЙСТВА ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ

XVI.1. Методы изображения состава

Для изображения состава систем из трех компонентов (трехкомпонентных или тройных систем) чаще всего применяют так называемые треугольные диаграммы, введенные Дж. Гиббсом (1876 г.), Стоксом (1891 г.) и Б. Розебомом (1894 г.).

Для построения треугольной диаграммы состава по Гиббсу выражают состав в долях или процентах (весовых, молекулярных, атомных) и используют то положение, что сумма длин перпендикуляров, опущенных из точки, взятой внутри равностороннего треугольника, на его стороны, есть величина постоянная и равная его высоте (рис. XVI.1).

Это положение можно доказать следующим образом. Пусть даны равносторонний треугольник ABC (см. рис. XVI.1) и точка G внутри него. Опустим из этой точки на стороны треугольника перпендикуляры GD, GE, GF; обозначим их буквой h с индексами, указывающими вершину, противолежащую той стороне, на которую опущен данный перпендикуляр, т. е. обозначим GF через h_C, GD через h_A и GE через h_B. Соединив точку G с вершинами треугольника прямыми GA, GB, GC, разобьем его на три треугольника AGB, BGC, AGC. Площадь S треугольника ABC равна сумме площадей полученных треугольников (S_{AGB}, S_{BGC}, S_{AGC}):

$$S = S_{AGB} + S_{BGC} + S_{AGC}. \qquad \text{(XVI.1)}$$

Обозначив сторону исходного равностороннего треугольника через a, а высоту его через H, получим для его площади выражение $S = {}^1/_2\, aH$.

Аналогично площади треугольников AGB, BGC и AGC равны $S_{AGB} = {}^1/_2 aH_C$; $S_{BGC} = {}^1/_2 aH_A$; $S_{AGC} = {}^1/_2 aH_B$.

Подставив эти выражения в формулу (XVI.1), получаем

$${}^1/_2 aH = {}^1/_2 aH_C + {}^1/_2 aH_A + {}^1/_2 aH_B,$$

или

$$H = h_A + h_B + h_C,$$

что и требовалось доказать.

Рассмотрим теперь тройную систему, содержащую a % компонента A, b % компонента B и c % компонента C: $a + b + c = 100$.

Возьмем равносторонний треугольник (рис. XVI.2) и разделим его высоту на 100 частей. Длина каждой полученной таким образом части $H/100$ будет изображать 1%. Восставим к двум сторонам треугольника (например, AB и BC) в произвольных точках (хотя бы даже вне треугольника) перпендикуляры и отложим на них отрезки, изображающие в выбранном нами масштабе ($H/100 = 1\%$) концентрации двух соответствующих компонентов (в нашем случае $DE = c$ и $CF = a$). Проведем через полученные таким образом точки E и F прямые EG и FG, параллельные соответствующим сторонам треугольника. Точка пересечения G этих прямых и будет изображать состав системы, или, иными словами, будет фигуративной точкой состава. Если надо, наоборот, по точке G (см. рис. XVI.1) в треугольной диаграмме

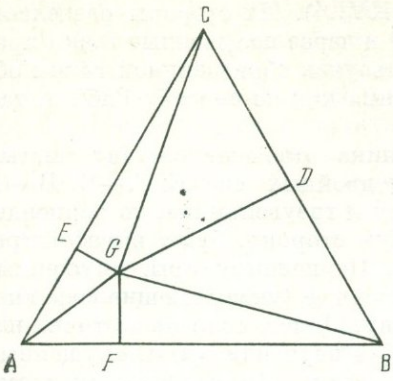


Рис. XVI.1. Общая схема диаграммы состава тройной системы по Гиббсу

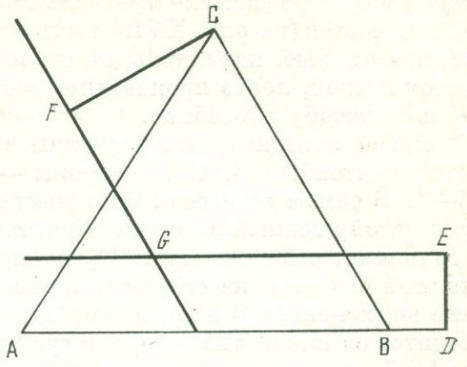


Рис. XVI.2. Построение фигуративной точки состава тройной системы по Гиббсу

Гиббса определить состав отвечающей ей системы, то из этой точки опускают перпендикуляры GD, GE и GF на стороны треугольника. Длина этих перпендикуляров в выбранном нами масштабе показывает процентное содержание соответствующих компонентов.

При построении треугольной диаграммы по так называемому второму способу Розебома (рис. XVI.3) (о первом способе Розебома см. ниже) сторону равностороннего треугольника делят на 100 частей и полученный таким образом отрезок $a/100$ принимают за 1 % (масштаб: $a/100 = 1$ %). Затем на одной из сторон треугольника, например AB, откладывают от точки A по направлению к B отрезок AF, равный b, и от точки B по направлению к A отрезок BF', равный a. Тогда отрезок FF' будет равен c. Теперь через точки F и F' проводят прямые FD' и $F'E$, параллельные соответствующим сторонам; точка их пересечения G и изобразит состав системы.

Если, наоборот, дана точка G внутри треугольника, то для определения отвечающего ей состава проводят через нее прямые $F'E$, FD' и $E'D$, параллельные сторонам. Тогда отрезок GD дает процентное содержание компонента A (a %), GE — компонента B (b %) и GF — компонента C (c %). В самом деле, $GD = BF'$, так как фигура $GDBF'$ — параллелограмм; $GE = GE'$, так как треугольник EGE' — равносторонний, а $GE' = AF$, так как фигура $AE'GF$ — параллелограмм, наконец, $FG = FF'$, так как треугольник FGF' — равносторонний. Можно было вместо отрезков GD, GE и GF взять отрезок GD', GE' и GF', поскольку последние соответственно равны первым отрезкам. Это легко доказать, убедившись, что треугольники GDD', GEE' и GFF' равносторонние. Проще рассматривать точку G как заданную в системе координат BAC с вершиной A, углом BAC, равным 60°. Тогда B и C будут косоугольными координатами точки G. Наконец, можно из точки G провести прямые, параллельные двум сторонам, например прямые GF и GF', и прочитать состав по полученным таким образом на одной стороне отрезкам BF', AF и FF'.

Если в одном и том же равностороннем треугольнике ABC изобразить состав системы по описанным способам Розебома и Гиббса, то получится одна и та же точка. Это легко объяснить, если обратить внимание на то, что по способу Розебома состав может быть прочитан по отрезкам, которые являются сторонами равносторонних треугольников DGD', EGE' и FGF' (см. рис. XVI.3), а по способу Гиббса — по высотам этих же треугольников; высоты равносторонних треугольников пропорциональны их сторонам.

Для более простого построения описанных треугольных диаграмм Гиббса и Розебома и более удобного пользования ими имеются соответствующим

образом разграфленные треугольники (рис. XVI.4). Их стороны разделены на 100 частей (на рис. XVI.4 всего на четыре) и через полученные точки проведены прямые, параллельные сторонам. Пользуясь образованной таким образом сеткой, легко производить все построения как по способу Гиббса, так и по способу Розебома.

Легко заметить, что вершины треугольника отвечают составу чистых компонентов A, B, C, а стороны — составу двойных систем A—B, B—C, C—A. В самом деле, если мы возьмем вершину A треугольника, то перпендикуляр, опущенный на нее на противоположную сторону, будет высотой треугольника, что отвечает 100% компонента A. Перпендикуляры, опущенные из этой вершины на стороны, проходящие через нее (указывающие содержание компонентов B и C), имеют нулевую длину. Далее, если наша точка находится на какой-либо стороне треугольника, то перпендикуляр, опущенный из этой точки на эту сторону, имеет нулевую длину. Это отвечает нулевому содержанию компонента, изображаемого вершиной треугольника, противолежащей этой стороне. При всех указанных построениях вместо процентов можно брать доли (доля — сотая часть процента).

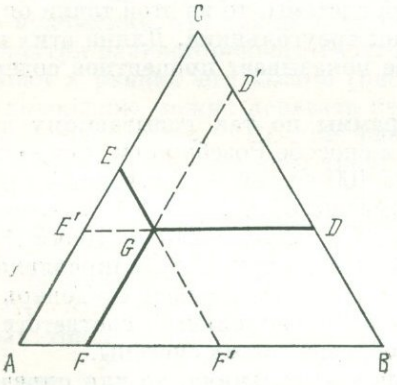


Рис. XVI.3. Общая схема диаграммы состава тройной системы по Розебому

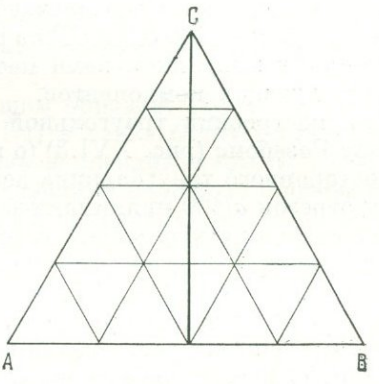


Рис. XVI.4. Разграфленный треугольник для построения диаграммы состава тройной системы

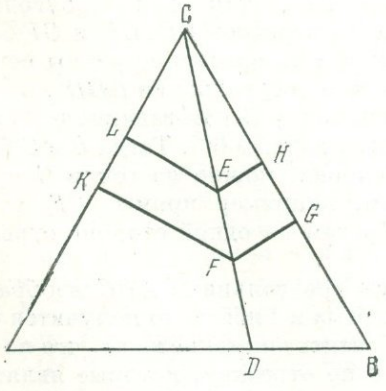


Рис. XVI.5. Диаграмма к доказательству того, что точки, лежащие на прямой, проходящей через вершину C треугольника, изображают системы, у которых соотношение концентраций соединений A и B постоянно

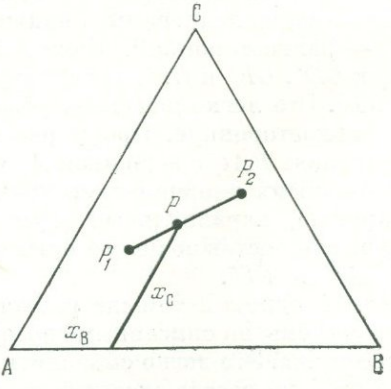


Рис. XVI.6. Диаграмма для вывода правила рычага

Познакомимся с некоторыми свойствами треугольных диаграмм.

1. Все точки, лежащие на прямой, параллельной одной из сторон треугольной диаграммы, отвечают системам с постоянным содержанием того компонента, который соответствует противоположной вершине треугольника. В самом деле, перпендикуляр, опущенный из любой точки этой прямой на параллельную ей сторону треугольника, имеет одну и ту же длину, а эта длина и указывает содержание соответствующего компонента.

2. Все точки, лежащие на прямой, проходящей через вершину треугольника, изображают системы с постоянным отношением концентраций двух компонентов, отвечающих остальным вершинам треугольника (через которые указанная прямая не проходит). Пусть через вершину C треугольника ABC (рис. XVI.5) проведена прямая CD, а E и F — две лежащие на ней точки. Докажем, что в системах, отвечающих этим точкам, отношение концентраций компонентов A и B одинаково. Опускаем из точек E и F перпендикуляры на сторону CB (EH и FG) и на сторону AC (EL и FK). Первые два перпендикуляра показывают концентрацию компонента A, а вторые два — концентрацию компонента B. Так как треугольник FGC подобен треугольнику EHC, а треугольник FKC подобен треугольнику ELC, то

$$\frac{FG}{EH} = \frac{FC}{EC} \quad \text{и} \quad \frac{KF}{LE} = \frac{FC}{EC},$$

а из этих двух равенств следует

$$\frac{FG}{EH} = \frac{FK}{EL},$$

или, после перестановки средних членов,

$$\frac{FG}{FK} = \frac{EH}{EL},$$

что доказывает положение 2.

3. При смешении двух систем P_1 и P_2 (рис. XVI.6) получается система, фигуративная точка состава которой P лежит на прямой, соединяющей фигуративные точки состава смешиваемых систем; причем отрезки, отсекаемые точкой P на этой прямой, обратно пропорциональны количествам смешиваемых систем. Это — так называемое правило рычага, или отрезков, или центра тяжести, аналогичное соответствующему правилу для двойных систем (см. раздел VI.2). Пусть смешиваются p_1 весовых частей системы P_1 и p_2 частей системы P_2, причем образуются p весовых частей системы P. Выразим весовые доли компонентов следующими символами: x'_A, x'_B и x'_C для первой системы P_1; x''_A, x''_B и x''_C — для второй P_2; x_A, x_B, x_C — для системы P, полученной смешением систем P_1 и P_2. Тогда будем иметь

$$p = p_1 + p_2. \tag{XVI.2}$$

Применяя рассуждения, аналогичные тем, которые были применены при выводе правила рычага для двойных систем, получим

$$p_1 x'_B + p_2 x''_B = p x_B. \tag{XVI.3}$$

Из формул (XVI.2) и (XVI.3), как и для двойных систем, вытекает равенство

$$p_2 (x''_B - x_B) = p_1 (x_B - x'_B). \tag{XVI.4}$$

Таким же образом можно получить формулу

$$p_2 (x''_C - x_C) = p_1 (x_C - x'_C). \tag{XVI.5}$$

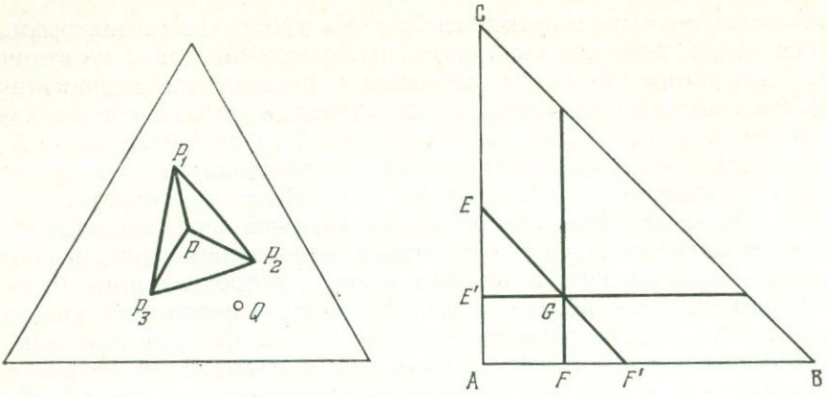


Рис. XVI.7. Диаграмма для вывода центра тяжести

Рис. XVI.8. Первый способ Розебома для изображения состава тройных систем

Из формул (XVI.3) и (XVI.4) получаем

$$x_B = \frac{p_1 x'_B + p_2 x''_B}{p_1 + p_2}, \qquad (XVI.6)$$

$$x_C = \frac{p_1 x'_C + p_2 x''_C}{p_1 + p_2}.$$

Примем во внимание, что x'_B, x''_B, x_B и x'_C, x''_C, x_C — абсциссы и ординаты точек P_1, P_2, P в косоугольной системе координат BAC [на рис. (XVI.6) обозначены координаты точки P (x_B, x_C)]. Тогда формулы (XVI.6) указывают на то, что точка P делит отрезок P_1P_2 на два отрезка P_1P и PP_2, отношение которых равно[1] p_2/p_1, т. е.

$$\frac{P_1P}{PP_2} = \frac{p_2}{p_1}. \qquad (XVI.7)$$

Из формулы (XVI.7) можно вывести следующие равенства:

$$\frac{p_1}{p} = \frac{PP_2}{P_1P_2}, \qquad (XVI.8)$$

$$\frac{p_2}{p} = \frac{P_1P}{P_1P_2}. \qquad (XVI.9)$$

Вывод этих формул вполне аналогичен соответствующему выводу для двойных систем. Формулы (XVI.7) — (XVI.9) выражают два правила. 1. Правило соединительной прямой, согласно которому фигуративная точка смеси находится на отрезке прямой, соединяющей фигуративные точки исходных смесей, между фигуративными точками смешивающихся веществ. 2. Собственно правило рычага, которое дает количественные соотношения, указанные этими формулами.

Правило центра тяжести легко распространить на смесь трех систем; только в этом случае его уже нельзя будет называть правилом рычага или правилом отрезков. Пусть даны три системы P_1, P_2 и P_3 (рис. XVI.7) в количествах p_1, p_2, p_3; пусть составы их выражаются следующим образом: x'_A, x'_B, x'_C — весовые доли компонентов в системе P_1; x''_A, x''_B, x''_C — в системе P_2; x'''_A, x'''_B, x'''_C — в системе P_3.

Докажем, что смешением этих трех систем получается система с весовыми долями компонентов x_A, x_B, x_C, фигуративная точка состава которой P

[1] См. в курсах аналитической геометрии: деление отрезка в данном отношении.

совпадает с центром тяжести трех точек P_1, P_2 и P_3, которым соответствуют весовые количества p_1, p_2, p_3.

При смешении p_1 весовых частей системы P_1 с p_2 весовыми частями P_2 и p_3 весовыми частями P_3 получается смесь с $p_1x'_A + p_2x''_A + p_3x'''_A$ весовыми частями компонента А. С другой стороны, при этом образуется p весовых частей системы Р, в которых содержится px_A весовых частей компонента А. Приравнивая эти выражения друг к другу, получаем

$$px_A = p_1x'_A + p_2x''_A + p_3x'''_A.$$

Приняв во внимание, что

$$p = p_1 + p_2 + p_4,$$

имеем

$$x_A = \frac{p_1x'_A + p_2x''_A + p_3x'''_A}{p_1 + p_2 + p_3}. \qquad \text{(XVI.10)}$$

Аналогичным образом получаем

$$x_B = \frac{p_1x'_B + p_2x''_B + p_3x'''_B}{p_1 + p_2 + p_3}, \qquad \text{(XVI.11)}$$

$$x_C = \frac{p_1x'_C + p_2x''_C + p_3x'''_C}{p_1 + p_2 + p_3}. \qquad \text{(XVI.12)}$$

Формулы (XVI.10) — (XVI.12) дают координаты центра тяжести трех точек P_1, P_2 и P_3 с массами p_1, p_2 и p_3, что и доказывает правило центра тяжести. Из этого правила следует, что система только тогда может разлагаться на три системы P_1, P_2, P_3 (см. рис. XVI.7), когда фигуративная точка ее состава лежит в треугольнике, образованном соединением точек P_1, P_2 и P_3 друг с другом. Таким образом, система Р (см. рис. XVI.7) является смесью систем P_1, P_2, P_3 и может быть разложена на них. Система же Q не является смесью систем P_1, P_2, P_3, и разложение ее на эти три системы невозможно. Можно, конечно, разложить систему Q на четыре или более систем, в числе которых будут и системы P_1, P_2, P_3.

Если соединить на рис. XVI.7 точки P_1, P_2 и P_3 прямыми с точкой P, то будут иметь место соотношения

$$p_1 = \frac{S_{PP_2P_3}}{S_{P_1P_2P_3}}; \qquad p_2 = \frac{S_{PP_1P_3}}{S_{P_1P_2P_3}}; \qquad p_3 = \frac{S_{PP_1P_2}}{S_{P_1P_2P_3}}, \qquad \text{(XVI.13)}$$

где S с соответствующими индексами означает площади треугольников PP_2P_3, PP_1P_3, PP_1P_2 и $P_1P_2P_3$.

Это легко доказать, если воспользоваться формулой для площадей треугольников, выраженных через координаты их вершин, и произвести соответствующий подсчет (см. [1, 2]).

Оба изложенных здесь правила (рычага и центра тяжести) действительны и в том случае, когда концентрация выражена не в весовых долях, а в весовых процентах. Эти правила остаются действительными и при выражении концентрации в мольных долях или процентах, только в этом случае следует количества взятых систем (величины p_1, p_2, p_3) измерять не весовыми единицами, а числом молей. Эти правила вообще действительны при построении диаграмм, когда концентрация выражена таким образом, что сумма их равна постоянной величине [3].

Иногда для изображения состава тройной системы может оказаться полезным применение не равностороннего, а прямоугольного треугольника, что дает возможность производить все построения на простой миллиметровой бумаге. Этот способ, называемый первым способом Розебома, состоит

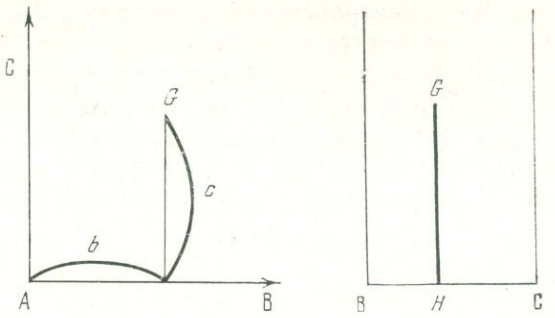


Рис. XVI.9. Способ Схрейнемакерса для изображения состава тройных систем

Рис. XVI.10. Способ Ван Рейна—Ван Алкемаде для изображения состава тройных систем (так называемый способ Иенеке)

в следующем. Пусть в прямоугольном равнобедренном треугольнике (рис. XVI.8) вершины ABC — фигуративные точки компонентов. Если дана система с a% компонента A, b% компонента B и c% компонента C, то, приняв один катет нашего треугольника AB за ось абсцисс, другой катет AC — за ось ординат, а вершину A — за начало прямоугольной системы координат, откладывают b как абсциссу, а c как ординату. Таким образом, при этом способе две концентрации принимаются за координаты фигуративной точки G состава нашей системы. Наоборот, если дана эта точка G, то две концентрации находятся, как ее координаты.

Но можно прочитать состав и иначе: проведя через G прямые, параллельные сторонам треугольника, и измерив отрезки AF, FF' и $F'B$ (или соответственно $E'E$, AE' и EC), получим b, c и a. Этот способ аналогичен способу с равносторонним треугольником, но, как уже было указано выше, его преимущество — допустимость применения миллиметровой бумаги. Однако он имеет и существенный недостаток, заключающийся в том, что если мы пожелаем прочитать составы двойных систем A—B, B—C и C—A, то придется иметь в виду, что масштаб для последней системы отличен от масштаба для первых двух, так как гипотенуза по длине не равна катетам.

Описанную диаграмму (см. рис. XVI.8) можно получить из представленной на рис. XVI.3 увеличением угла A до прямого. При этом стороны AB и AC не изменяют своей длины и становятся катетами, а сторона CB удлиняется и становится гипотенузой.

Когда имеют дело с растворами, то часто выражают концентрации растворенных веществ B и C, относя количества их к определенному количеству растворителя A; например, указывают концентрацию так: b *г* вещества B и c *г* вещества C, растворенных в 100 *г* вещества A, или b молей B и c молей C на 1000 молей A и т. д. В этом случае, по предложению Схрейнемакерса, пользуются прямоугольной системой координат (рис. XVI.9). За начало ее берут фигуративную точку растворителя A и выраженные указанным способом растворимости принимают за координаты фигуративной точки G состава данной системы. Этот способ очень прост, но имеет одно неудобство: фигуративные точки компонентов B и C и двойной системы B—C лежат в бесконечности (в этом случае концентрация чистого компонента выразится так: бесконечное его количество в определенном количестве растворителя).

Описываемый способ (см. рис. XVI.9) удобен для изображения растворимости двух солей с общим ионом и воды, так как в этом случае обычно имеют дело с растворами, содержащими небольшое количество солей по сравнению с количеством воды.

Наконец, опишем способ, предложенный Ван Рейном и Ван Алкемаде для изображения состава растворов (рис. XVI.10). Этот способ применяют иногда, хотя и значительно реже, чем предыдущий, для изображения состава раствора, образованного двумя солями с общим ионом и водой. На отрезке BC наносят состав солевой массы раствора в мольных процентах. Из по-

лученной точки H восставляют перпендикуляр и на нем откладывают отрезок HG, изображающий число молей воды, приходящихся на 100 молей солевой массы данного раствора. Таким образом, состав, отвечающий точке G на рис. XVI.10, читается так: в 100 молях солевой массы раствора находится CH молей B и BH молей C и на 100 молей этой массы приходится HG молей воды.

Этот способ более известен под названием способа Иенеке, который широко применял его в своих работах. Недостаток этого способа заключается в том, что фигуративная точка чистой воды лежит в бесконечности, а фигуративная точка состава разбавленных растворов — очень высоко. Если вместо числа молей воды M, приходящихся на 100 молей солевой массы, откладывать величину N, связанную с M соотношением $N = 100\,M/(100 + M)$ (величина N представляет собой мольный процент воды в растворах), то для чистой воды получаем не бесконечность, а 100, что устраняет указанный выше недостаток, но усложняет пользование диаграммой.

Дадим формулы для перехода от одних способов выражения концентрации к другим. Пусть в системе A—B—C концентрация компонентов выражена следующими символами: x_A, x_B и x_C — весовые доли соответствующих компонентов; X_A, X_B, X_C — мольные доли тех же компонентов; N_A, N_B молей A и B на D молей C — мольные отношения компонента A и B; n_A, n_B весовых единиц на d весовых единиц C — весовые отношения компонентов A и B. Тогда формулы перехода выразятся так:

$$X_A = \frac{M_B M_C x_A}{M_A M_B + M_B (M_C - M_A) x_A + M_A (M_C - M_B) x_B}, \qquad \text{(XVI.14а)}$$

$$X_B = \frac{M_A M_C x_B}{M_A M_B + M_B (M_C - M_A) x_A + M_A (M_C - M_B) x_B}, \qquad \text{(XVI.14б)}$$

$$x_A = \frac{M_A X_A}{M_C + (M_A - M_C) X_A + (M_B - M_C) X_B}, \qquad \text{(XVI.15а)}$$

$$x_B = \frac{M_B X_A}{M_C + (M_A - M_C) X_A + (M_B - M_C) X_B}, \qquad \text{(XVI.15б)}$$

$$N_A = \frac{M_C}{M_A} \frac{D}{d} n_A, \qquad \text{(XVI.16а)}$$

$$N_B = \frac{M_C}{M_B} \frac{D}{d} n_B, \qquad \text{(XVI.16б)}$$

$$n_A = \frac{M_A}{M_C} \frac{d}{D} N_A, \qquad \text{(XVI.17а)}$$

$$n_B = \frac{M_B}{M_C} \frac{d}{D} N_B, \qquad \text{(XVI.17б)}$$

$$n_A = \frac{x_A d}{1 - x_A - x_B}, \qquad \text{(XVI.18а)}$$

$$n_B = \frac{x_B d}{1 - x_A - x_B}, \qquad \text{(XVI.18б)}$$

$$x_A = \frac{n_A}{d + n_A + n_B}, \qquad \text{(XVI.19а)}$$

$$x_B = \frac{n_B}{d + n_A + n_B}, \qquad \text{(XVI.19б)}$$

$$N_A = \frac{DX_A}{1 - X_A - X_B}, \qquad \text{(XVI.20а)}$$

$$N_B = \frac{DX_B}{1 - X_A - X_B}, \qquad \text{(XVI.20б)}$$

$$X_A = \frac{N_A}{D + N_A + N_B}, \qquad \text{(XVI.21а)}$$

$$X_B = \frac{N_B}{D + N_A + N_B}. \qquad \text{(XVI.21б)}$$

Первые четыре формулы выводятся так же, как и аналогичные формулы для двойных систем.

Более подробно дадим вывод для формул (XVI.16) и (XVI.20). Пусть в некотором растворе на n_A весовых частей компонента А приходится d весовых частей компонента С. Тогда в этом растворе на d/M_C молей С приходится n_A/M_A молей А, а на D молей С приходится $(M_C/M_A)\,(D/d)n_A$ мольных долей А, т. е.

$$N_A = \frac{M_C}{M_A}\,\frac{D}{d}\,n_A. \qquad \text{(XVI.16а)}$$

Пусть в некотором растворе мольные доли компонентов А, В и С будут X_A, X_B и $1 - X_A - X_B$, тогда на один моль X_C будет приходиться $X_A/(1 - X_A - X_B)$ компонента X_A, а на D молей $X_C - DX_A/(1 - X_A - X_C)$, т.е.

$$N_A = \frac{DX_A}{1 - X_A - X_C}. \qquad \text{(XVI.20а)}$$

Остальные формулы выводятся аналогично.

XVI.2. Общий метод построения диаграммы состав—свойство

Получив диаграмму состава, восставив к ее плоскости перпендикуляры, отложив на них значения данного свойства и соединив полученные точки поверхностью, получим так называемую поверхность свойства. Для изображения ее на плоскости применяют ортогональную проекцию с числовыми отметками, т. е. ту же проекцию, при помощи которой изображают земную поверхность на картах. В этом последнем случае говорят об изображении при помощи изогипс или горизонталей — линий равных высот. Сущность этого метода заключается в том, что изображаемую точку проектируют ортогонально, т. е. опускают перпендикуляр на заранее выбранную плоскость и на полученной проекции (на основании опущенных перпендикуляров) указывают число, выражающее длину этого перпендикуляра (другими словами, число, измеряющее высоту этой точки над плоскостью). Легко видеть, что проекция с числовой отметкой однозначно определяется заданной точкой и в свою очередь однозначно ее определяет. Если надо изобразить по изложенному методу прямую линию, то достаточно задать на ней две точки и получить их проекции с числовыми отметками: эти две проекции вполне определяют прямую.

Плоскость, параллельная плану, называется плоскостью уровня. Отметки всех точек такой плоскости одинаковы.

Произвольная поверхность может быть изображена по описываемому способу следующим образом: проводят ряд поверхностей уровня таким образом, чтобы разность высот их была постоянной. Эти плоскости пересекут заданную поверхность по линиям, называемым линиями разных уровней. Легко видеть, что у всех точек одной и той же линии равного уровня одна

и та же отметка. Далее ортогонально проектируют эти линии на плоскость плана и получают линии, называемые горизонталями. Можно довольно просто показать, что горизонтали плоскости — прямые, параллельные друг другу, и, кроме того, две соседние с данной и находящиеся по разные стороны от нее горизонтали находятся от нее на равных расстояниях. Таким образом, если пересечь горизонтали плоскости какой-либо прямой, то последняя разделится указанными горизонталями на равные отрезки.

Выше уже было указано, что поверхность свойства тройной системы изображают при помощи ортогональных проекций с числовыми отметками. При этом горизонтали являются проекциями линий с определенными значениями данного свойства и называются поэтому изолиниями, например изотермами — линии одинаковых температур, изобарами — линии одинаковых давлений, изовискозами (изокамами) — линии одинаковых вязкостей и т. д.

На рис. XVI.11 приведен пример диаграммы, изображенной при помощи изотерм. На ней представлена поверхность ликвидуса, т. е. поверхность температур, при которых начинается затвердевание сплавов цинка с кадмием и оловом. Вся диаграмма разделяется тремя жирными линиями EE_1, EE_2, EE_3 на три поля: поле цинка, поле кадмия и поле олова. Если фигуративная точка сплава попадает, например, в поле цинка, то это значит, что при охлаждении жидкого сплава из него первым начинает выделяться цинк. На каждом поле проведены изотермы, у которых сбоку на сторонах треугольника поставлены соответствующие им температуры. Возьмем, например, изотерму 380° С, находящуюся в верхней части нашей диаграммы: если фигуративная точка состава попадает на нее, то при охлаждении жидкого сплава при 380° С начинает кристаллизоваться цинк.

Всматриваясь в ход изотерм, мы видим, что поверхность ликвидуса в поле цинка понижается от цинка; таким же образом соответствующие части ее понижаются от олова и от кадмия. Итак, ликвидус нашей диаграммы состоит из трех участков (полей), пересекающихся друг с другом по линиям, называемым пограничными.

Рассмотрим способ построения таких поверхностей. С этой целью изучают ряд разрезов или сечений на диаграмме. Под этим подразумевают сечение пространственной диаграммы плоскостью, перпендикулярной к треугольной диаграмме состава. Сечением также называют прямую, являющуюся пересечением этой плоскости с диаграммой состава.

Диаграмма, изображенная на рис. XVI.11, построена при помощи девяти сечений, проходящих через вершину, отвечающую цинку. Прежде всего были изучены диаграммы двойных систем, а затем и указанные разрезы. Для этого к сплавам системы Sn—Cd прибавляли переменные количества цинка и получали таким образом сплавы, точки которых лежат на указанных выше сечениях. Рассмотрим для примера детальнее сечение № 4.

Был приготовлен сплав олова с кадмием, отвечающий разрезу (точке) № 4 (см. рис. XVI.11) на стороне треугольника Sn—Cd. Вертикальное сечение № 4 диаграммы изображено на рис. XVI.12. По оси абсцисс отложен состав, а по оси ординат — температуры начала кристаллизации. Состав выражается содержанием цинка в сплаве. Сечение № 4 проходит через вершину треугольника, отвечающую цинку,— это значит, что во всех сплавах этого разреза отношение концентрации олова к концентрации кадмия постоянно. Постоянство отношений концентраций олова и кадмия дает возможность рассматривать исходный двойной сплав Sn—Cd как бы в качестве компонента для сплавов нашего сечения.

Получив таким образом диаграммы сечения (значение пунктирных линий в правой части этого разреза будет разъяснено в гл. XVII), находим на них точки, отвечающие температурам тех изотерм, которые следует провести на треугольной диаграмме (в данном случае 380°, 360°, 340° С и т. д.), переносят

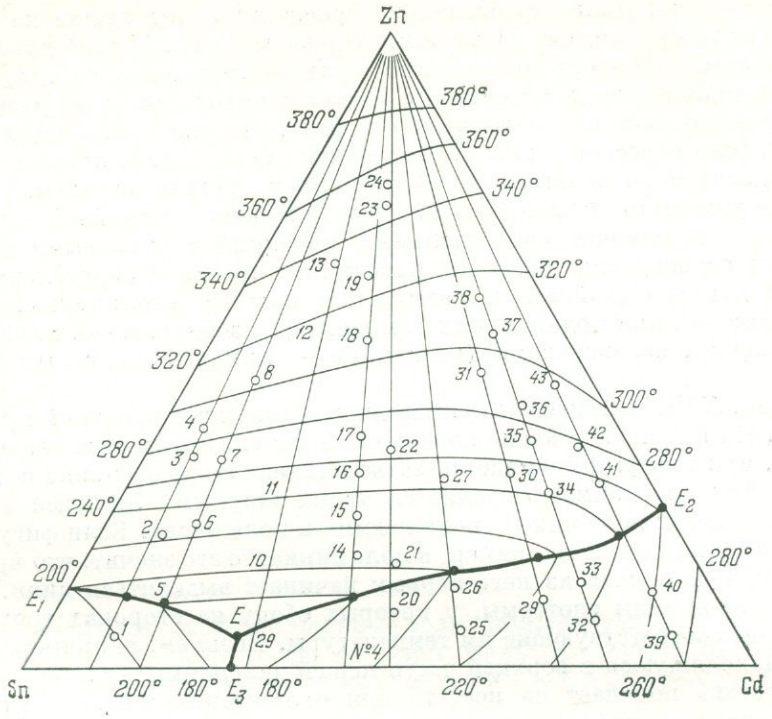


Рис. XVI.11. Изображение поверхности ликвидуса системы Zn—Cd—Sn с указанием изученных в ней сечений

○ — экспериментальные точки

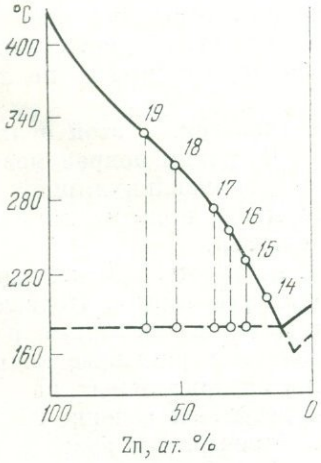


Рис. XVI.12. Сечение, соответствующее разрезу № 4 диаграммы XVI.11

их на последнюю и ставят рядом с ними их числовые отметки. Соединяя соответствующие точки с одинаковыми отметками непрерывной линией, получают изотермы. На пограничных линиях изотермы имеют изломы.

Отметим, что нижняя прямая (см. рис. XVI.12) имеет для разных разрезов разную длину, т. е. каждый разрез имеет соответствующую длину, которую можно взять из треугольника (см. рис. XVI.11).

Легко видеть, что таким же образом можно построить изолинии на поверхности любого свойства. Добавим еще, что, кроме сечений, проходящих через вершину треугольника, часто применяют и другие, например параллельные его сторонам.

Само собой разумеется, что, имея треугольную диаграмму с изолиниями какого-либо свойства, легко построить диаграмму любого сечения, а имея

достаточное число последних,— пространственную модель диаграммы тройной системы. Для этой цели укрепляют диаграммы разрезов на треугольной диаграмме перпендикулярно к плоскости последней и через верхние линии диаграмм сечений проводят соответствующие поверхности.

Другие способы, применяющиеся для изображения состава тройных систем, приведены Лодочниковым [3]. Кроме того, рекомендуем ознакомиться со статьей Радищева «О методах изображений, применяемых в физико-химическом анализе», напечатанной в книге [4], статьей Уразова [5], а также монографиями Кашкарова [6] и Викторова [9].

Мы подробно описали свойства диаграммы «равносторонний треугольник» как наиболее универсальной и наиболее употребительной. Некоторые свойства других диаграмм будут указаны в соответствующих разделах книги.

Подобно тому как при изменении способа выражения концентрации в двойных системах кривая соответственно изменяет свой вид, так и в случае тройных систем при изменении способа выражения концентрации поверхность системы изменяет свой вид. Подробнее об этом см. в работах [7, 8].

XVI.3. Применение правила фаз

Перейдем к применению правила фаз к тройным системам. В данном случае число компонентов $k = 3$; подставив это значение в формулу (II.28), получим для числа степеней свободы

$$v = k + 2 - \varphi = 3 + 2 - \varphi = 5 - \varphi. \qquad \text{(XVI.22)}$$

Аналогичным образом для случая, когда один из параметров (чаще всего температура или давление) принят постоянным, по формуле (II.29) получим

$$v = 4 - \varphi. \qquad \text{(XVI.23)}$$

Пользуясь формулами (XVI.22) и (XVI.23), напишем число степеней свободы для того или иного числа фаз:

φ	1	2	3	4	5
v (XVI.22)	4	3	2	1	0
v (XVI.23)	3	2	1	0	—

Мы видим, что равновесие является нонвариантным, когда существуют пять соответствующих фаз. Тогда все параметры имеют строго определенное значение. Если один из параметров задан заранее и если ему не дано то значение, которое соответствует нонвариантному равновесию, сосуществование пяти фаз невозможно. Если один из параметров заранее задан (обычно давление, равное 1 *атм*, или температура), то вариантность можно найти в третьей строке. Например, при четырех фазах будем иметь условно-нонвариантное равновесие.

ЛИТЕРАТУРА

1. *А. И. Островский.* Начертательная геометрия в популярном изложении. Изд. 2-е. М., Физматгиз, 1963.
2. *В. Я. Аносов.* Начертательная геометрия в применении к химическим диаграммам тройных и четверных систем. М.— Л., Изд-во АН СССР, 1949.
3. *В. Лодочников.* Изв. ИФХА, 2, вып. 2, 255 (1924).
4. *В. П. Радищев.* Статья в кн.: *Н. С. Курнаков.* Введение в физико-химический анализ. Изд. 4-е. М.— Л., Изд-во АН СССР, 1940.
5. *Г. Г. Уразов.* Изв. ИФХА, 2, вып. 1, 97 (1922).
6. *О. Д. Кашкаров.* Графические расчеты солевых систем. Л., Госхимиздат, 1960.
7. *С. М. Дубровский.* ЖНХ, 6, 2782 (1961).
8. *С. М. Дубровский.* ЖНХ, 9, 1250 (1964).
9. *М. М. Викторов.* Графики и расчеты в технологии неорганических веществ. Л., «Химия», 1972.

Глава XVII

ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ ТРОЙНЫХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ С КРИСТАЛЛИЗАЦИЕЙ ЧИСТЫХ КОМПОНЕНТОВ

XVII.1. Общие взаимоотношения компонентов

Приступая к изучению основных типов диаграмм конденсированных тройных систем, укажем, прежде всего, на необходимость учета взаимных отношений компонентов, образующих эти системы. Как известно, взаимная растворимость компонентов в жидком состоянии может быть неограниченной, ограниченной или, наконец, как предельный случай, совсем отсутствовать. Во всех разделах, за исключением специально посвященных системам с ограниченной растворимостью в жидком состоянии (см. гл. XXI), имеются в виду системы с полной взаимной смешиваемостью в жидком состоянии.

При затвердевании тройных систем могут выделяться компоненты, как и при затвердевании двойных систем, в индивидуальном состоянии, в виде твердых растворов и, наконец, в виде соединений. Как и для двойных систем, случай кристаллизации компонентов в индивидуальном состоянии является предельным, так как способность к образованию твердых растворов — общее свойство твердого вещества, и отсутствие этой способности является на самом деле лишь весьма слабым ее проявлением. Однако в этом последнем случае, т. е. при очень незначительной растворимости в твердом состоянии, можно нередко считать, что практически оно совсем отсутствует.

Что касается кристаллизации химического соединения, то здесь прежде всего следует указать, что такое соединение может, как и в двойных системах, плавиться конгруэнтно или инконгруэнтно. Но если в двойных системах конгруэнтное и инконгруэнтное плавление взаимно исключают друг друга, то в тройных системах возможен переход одного типа плавления и кристаллизации в другой. Например, кристаллизация соединения из жидкости начинается по конгруэнтному типу, но с некоторого момента при кристаллизации переходит в инконгруэнтный (см. раздел XVIII.7).

Поведение тройной системы при кристаллизации в значительной мере, хотя и не исключительно, определяется образующими ее двойными системами. Если имеет место кристаллизация твердых растворов, то они могут быть двойными, т. е. образованными двумя компонентами, или тройными, т. е. образованными тремя компонентами. Аналогично этому и химическое соединение может быть двойным или тройным.

В настоящей главе рассматриваются диаграммы систем с полным отсутствием растворимости в твердом состоянии без образования соединения. Будем считать внешнее давление постоянным.

Диаграммы состояния конденсированных тройных систем были выведены строго термодинамически с помощью поверхностей удельного изобарного потенциала [1]. Принцип вывода указан в работах [2, 3].

XVII.2. Пространственные и плоскостные диаграммы состояния; поверхность ликвидуса

Рассмотрим систему A—B—C, образованную тремя компонентами A, B и C, которые, как сказано ранее, обладают полной смешиваемостью в жидком состоянии и совершенно не образуют твердых растворов. Состав системы будем изображать по способу Гиббса—Розебома с помощью равностороннего

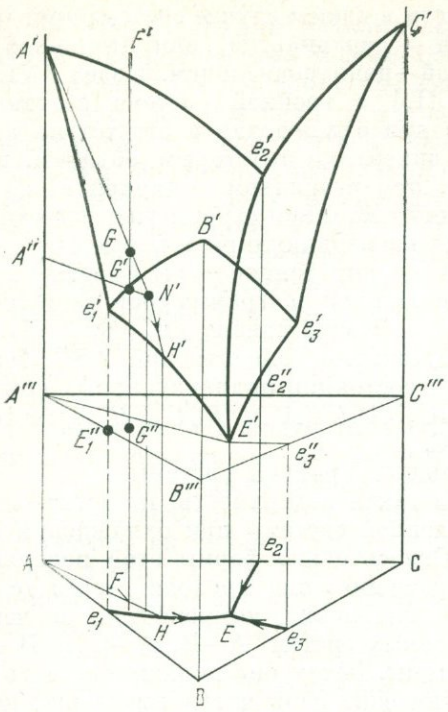
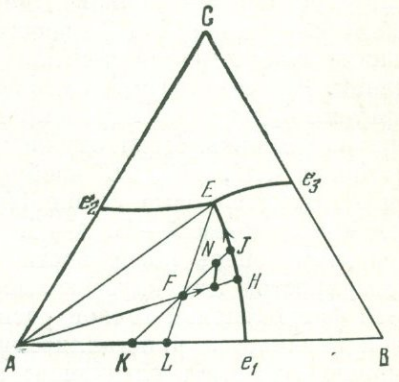


Рис. XVII.1. Пространственная диаграмма состава тройной системы с простой эвтектикой

Рис. XVII.2. Плоская диаграмма состояния тройной системы с простой эвтектикой



треугольника ABC. На рис. XVII.1 изображена пространственная диаграмма, частью которой является треугольник состава. На рис. XVII.2 этот треугольник дан в истинном виде.

Если мы имеем расплавленную тройную смесь, то при охлаждении из нее сначала, как правило, начинается кристаллизация одного из компонентов. (При охлаждении расплавов определенных составов может начаться сразу кристаллизация двух и даже трех компонентов; об этом см. ниже.) Затем к продолжающейся кристаллизации первого компонента присоединяется кристаллизация второго, а еще позднее и третьего. Когда в равновесии с жидкостью находится одна твердая фаза, эта жидкость называется однократно насыщенным раствором. Чаще называют ее просто насыщенным раствором. Если в равновесии с жидкостью находятся две твердые фазы, она называется двояконасыщенным раствором и, наконец, если три — то трояконасыщенным. Будем называть кристаллизацию насыщенного раствора, когда выделяется одна твердая фаза, первичной кристаллизацией, или первичным выделением; кристаллизацию двояконасыщенного раствора — вторичной кристаллизацией, или вторичным выделением, а кристаллизацию трояконасыщенного раствора — третичной кристаллизацией, или третичным выделением [1].

При первичной кристаллизации может выделяться компонент A, или компонент B, или, наконец, компонент C, при вторичной — любая комбинация компонентов по два: A + B, A + C, B + C; наконец, при третичной происходит совместная кристаллизация всех трех компонентов A + B + C.

[1] Обращаем внимание на то, что, применяя эти термины, мы, однако, не имеем в виду последовательность кристаллизаций, а исключительно число фаз, находящихся в равновесии с жидкостью. Заметим, что могут быть случаи, когда при вторичной кристаллизации происходит растворение одной фазы и выделение другой, а при третичной кристаллизации — растворение не только одной, а даже двух фаз при одновременном выделении третьей. Однако эти так называемые инкогруэнтные процессы отсутствуют при затвердевании рассматриваемой здесь системы. Мы встретимся с ними позднее (см. раздел XVIII.4).

При охлаждении расплавленной жидкости в нашем случае система тривариантна, при первичной кристаллизации — дивариантна, при вторичной — моновариантна и, наконец, при третичной—нонвариантна (см. раздел XVI.3). Сообразно со сказанным в разделе II.4 в тройной системе состояние расплавленной жидкости или раствора при охлаждении и отсутствии кристаллизации должно изображаться на диаграмме некоторым объемом, при первичном выделении — поверхностью, при вторичном — линией и, наконец, при третичном — точкой. Диаграмму состояния строим уже известным способом (см. раздел XVI.2), восставляя перпендикуляры к плоскости треугольника концентраций и откладывая на них температуры фазовых превращений. Таким образом, вся пространственная диаграмма состояния тройной системы будет заключена в прямой трехфазной призме (см. рис. XVII.1). Основанием призмы будет служить треугольник концентраций ABC, боковые ребра ее AA', BB', CC' изображают состояния индивидуальных компонентов А, В, С; боковые грани $ABB'e_1'A'$, $ACC'e_2'A'$ и $BCC'e_3'B'$ — состояния двойных систем А—В, А—С, В—С.

Построим теперь поверхность ликвидуса тройной системы.

Поверхностью ликвидуса называется такая поверхность, по достижении которой фигуративной точкой расплавленной системы при охлаждении последней начинается кристаллизация. Относительно формы этой поверхности можно высказать следующие соображения: она проходит через точки A', B', C', отвечающие температурам плавления компонентов, и через ликвидусы $A'e_1'B'$, $A'e_2'C'$ и $B'e_3'C'$ двойных систем А—В, А—С и В—С, входящих в состав нашей тройной системы. Затем она должна состоять из трех отдельных поверхностей, соответствующих первичному выделению компонентов А, В, С, т. е. полей компонентов А, В, С.

Фигуративные точки компонентов называются иногда полюсами соответствующих полей. Термин этот, однако, сравнительно малоупотребителен, и иногда ему придают несколько иной смысл (см. ниже). Легко видеть, что эти поля имеют самые высокие точки на ребрах призмы, т. е. в точках плавления компонентов, и идут, понижаясь к средним частям поверхности ликвидуса. В самом деле, рассмотрим детально, например, поле компонента А. Системы, при охлаждении которых этот компонент начинает выделяться первым, можно считать растворами двух других компонентов В и С в А. Чем богаче наш раствор компонентами В и С, тем при более низкой температуре должна начинаться кристаллизация А и, с другой стороны, тем дальше лежит его фигуративная точка от ребра призмы AA'. Отсюда следует, что поверхность его первичного выделения имеет наивысшую точку на ребре AA' — это точка плавления чистого А; чем дальше точки поверхности находятся от этого ребра, тем они расположены ниже. Ясно, что то же самое можно сказать и о полях соединений В и С. На рис. XVII.1 изображены эти три поля: $A'e_1'E'e_2'$ — поле А; $B'e_1'E'e_3'$ — поле В и $C'e_2'E'e_3'$ — поле С. Кроме того, поля должны пересекаться попарно. Линии этих пересечений отвечают вторичным выделениям. На рис. XVII.1 эти линии обозначены следующим образом: $e_1'E'$ — линия вторичного выделения А + В; $e_2'E'$ — А + С; $e_3'E'$ — В + С. Линии вторичных выделений начинаются на гранях призмы в эвтектических точках двойных систем и, понижаясь, отходят от них внутрь призмы.

Так как линии вторичных выделений являются пересечением отдельных частей поверхности ликвидуса и отделяют, таким образом, поля друг от друга, то их называют пограничными кривыми. Пограничная кривая называется срединной, если точки ее являются фигуративными точками жидкости, находящейся в равновесии с двумя такими твердыми фазами, которые обе вместе содержат все три компонента, что может быть в системах с кристаллизацией соединений или твердых растворов (см. раздел XVIII.1, а также гл. XIX). Пограничная кривая называется боковой, если точки ее яв-

ляются фигуративными точками жидкости, находящейся в равновесии с двумя такими твердыми фазами, которые вместе содержат лишь два компонента из трех (в рассматриваемых системах только так и может быть).

Наконец, все три поля, а также все три линии вторичных выделений пересекаются в одной точке E, обладающей некоторыми замечательными свойствами: во-первых, она является самой низкой точкой ликвидуса и поэтому отвечает самому низкоплавкому сплаву системы; во-вторых, она изображает третичную кристаллизацию, так как лежит одновременно во всех трех полях компонентов. Поэтому рассматриваемая точка, как отвечающая равновесию жидкости с тремя твердыми фазами, выражает некоторое условно-нонвариантное равновесие (см. раздел XVI.3). Отсюда следует, что во все время третичной кристаллизации до полного затвердевания температура системы и состав жидкой фазы должны оставаться постоянными, а твердые фазы должны выделяться количественно в тех же отношениях, в каких они присутствуют в жидкости. Таким образом, явления, происходящие при кристаллизации сплава, состав которого отвечает точке E, аналогичны явлениям, происходящим при кристаллизации эвтектических сплавов двойных систем, вследствие чего точка E носит название эвтектической, а соответствующие ей сплав и температура называются эвтектическими. Однако так как здесь мы имеем дело с эвтектикой тройной системы, то применяют термины тройная эвтектика, тройная эвтектическая точка, тройной эвтектический сплав; эвтектическую точку и эвтектический сплав называют также одним словом — эвтектика.

Эвтектические точки двойных систем A—B, B—C и A—C, входящих в состав тройной, можно назвать двойными эвтектическими точками, а отвечающие им сплавы — двойными эвтектическими сплавами. Под двойной эвтектикой следовало бы понимать двойную эвтектическую точку или двойной эвтектический сплав, однако часто этим термином обозначают смесь двух твердых фаз, выделяющихся при вторичной кристаллизации в тройной системе, так как эта смесь имеет некоторое сходство с двойным эвтектическим сплавом (об этом подробнее сказано ниже). Нельзя не признать, что такое употребление этого термина неправильно, так как смесь, кристаллизующаяся в тройной системе при вторичном выделении, отнюдь не является эвтектической, ибо кристаллизуется не при постоянной температуре. Линии вторичных выделений называют нередко линиями вторичных эвтектик; первое название более правильно.

Для изображения ликвидуса тройной системы на плоскости обычно проектируют его ортогонально на плоскость равностороннего треугольника — треугольной диаграммы составов, т. е. при помощи перпендикуляров, опущенных из его точек на указанную плоскость. На рис. XVII.1 внизу дана такая проекция, причем точки на ней обозначены теми же буквами, что и на поверхности ликвидуса, но без штрихов; на рис. XVII.2 эта проекция изображена в натуральном виде. На рисунках мы имеем следующие элементы: A, B, C — точки, отвечающие чистым компонентам; отрезки AB, AC и BC — отвечающие двойным системам; e_1, e_2 и e_3 — точки, отвечающие двойным эвтектическим точкам; площади Ae_1Ee_2, Be_1Ee_3 и Ce_2Ee_3 — поля компонентов A, B и C; кривые e_1E, e_2E и e_3E — проекции линий вторичных выделений; точка E — тройная эвтектика.

На полученной таким образом так называемой плоской диаграмме ликвидуса тройной системы тройная эвтектическая точка E является вершиной плоской звезды [1], образованной тремя полями компонентов и тремя проек-

[1] Звездой в геометрии называется совокупность геометрических элементов, имеющих одну общую точку, называемую вершиной звезды. Размерность звезды определяется размерностью наиболее высокомерного пространства, входящего в ее состав. В приведенном нами примере высшей размерностью (два) обладает плоскость, поэ ому указанная звезда является двумерной. Подробнее см. гл. XXIX.

циями линий вторичных выделений. Для упрощения (в тех случаях, когда это не может подать повода к недоразумению) можно проекции элементов диаграммы тройной системы называть именами самих этих элементов, что мы уже сделали, назвав, например, точку E тройной эвтектической точкой, вместо того чтобы назвать ее проекцией этой точки. Проекции линий вторичных выделений также часто называют этими линиями.

XVII.3. Процессы при охлаждении расплава; поверхность солидуса

Вернемся опять к пространственной диаграмме и определим форму поверхности солидуса, по достижении которой в процессе охлаждения фигуративной точки нашей системы заканчивается процесс кристаллизации. Попутно рассмотрим процессы, происходящие в расплавленной тройной системе при ее охлаждении до полного затвердевания.

Пусть дана расплавленная тройная система, состояние которой изображается точкой F' на рис. XVII.1. Состав дается ее проекцией F (см. рис. XVII.1 и XVII.2). Будем охлаждать систему и построим для нее кривые охлаждения (рис. XVII.3). Для этой цели, как нам уже известно (см. раздел V.3), следует по оси абсцисс отложить время τ, а по оси ординат — температуру t. Итак, в момент начала процесса состояние нашей системы изображается точкой F' на диаграмме (см. рис. XVII.1) и точкой F на кривой охлаждения (см. рис. XVII.3). При охлаждении фигуративная точка нашей системы будет опускаться, пока, наконец, не встретит поверхность ликвидуса в точке G. Этот процесс изобразится на кривой охлаждения отрезком FG. С этого момента начинается процесс первичной кристаллизации, причем выделяется компонент А, так как точка F лежит в его поле. Падение температуры в системе замедляется, так как потери теплоты в ней до некоторой степени возмещаются выделяющейся теплотой кристаллизации компонента А. Поэтому дальнейший процесс на кривой охлаждения изобразится отрезком линии GH, которая наклонена к оси времени слабее отрезка FG. На диаграмме состояния (см. рис. XVII.1) фигуративная точка нашей системы будет продолжать опускаться по прямой $F'F$. Фигуративная точка системы в целом не сходит с этой линии, так как при охлаждении ее состав не может измениться. Но теперь система состоит из двух фаз: твердого компонента А и находящегося в равновесии с ним раствора. Состояние твердой фазы изображается точкой, лежащей на ребре призмы AA' (кристаллы А при разной температуре), состояние жидкой фазы — точкой, лежащей на части $A'e_1'E'e_2'$ поверхности ликвидуса, т. е. на поле соединения А.

Пусть система охладилась настолько, что ее фигуративная точка опустилась до точки G'. Проведем через эту точку горизонтальную прямую $A''G'$ так, чтобы она пересекла ребро призмы, и продолжим ее (в другую сторону) до пересечения с поверхностью ликвидуса (в точке N'). Последняя точка и дает состояние жидкой фазы, находящейся при достигнутой температуре в равновесии с кристаллами А, причем отношение массы выпавших кристаллов к массе жидкой фазы, по правилу рычага, равно отношению $G'N'$: $A''G'$. При этом массы фаз выражаются в молях, если состав системы дается на диаграмме в мольных долях или процентах, и в весовых единицах, если указанный состав дан в весовых долях или процентах. Легко видеть, что, на какой бы высоте ни находилась точка G', проведенная через нее и пересекающая ребро AA' горизонтальная прямая $A''N'$ всегда лежит в плоскости $AA'N'H'$, проходящей через ребро AA' и точку G (или F'). Эта плоскость, как и все плоскости, проходящие через ребро AA', вертикальна, пересекает поверхность ликвидуса по кривой $A'N'H'$ и проектирует эту кривую ортогонально на диаграмму состава, причем получается прямая AH (см. рис. XVII.1 и XVII.2).

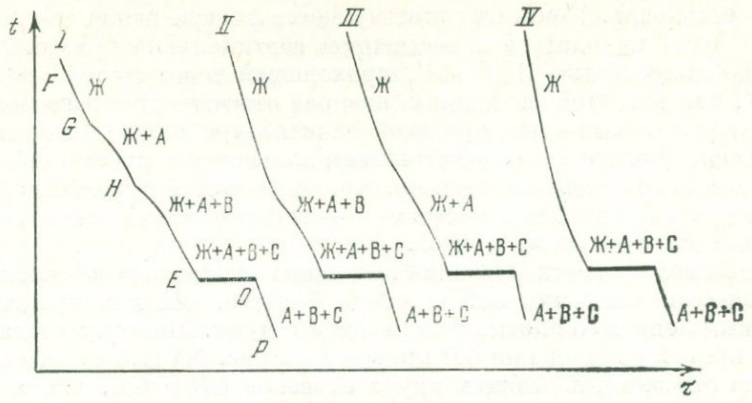


Рис. XVII.3. Кривые охлаждения тройной системы с простой эвтектикой

Таким образом, когда фигуративная точка системы, взятой в целом, идет вниз от точки G, то состояние жидкой фазы изображается точкой, опускающейся от G по кривой GH', а состав этой фазы — точкой, перемещающейся по прямой AH от F к H. Так как при кристаллизации А отношение между концентрациями В и С в жидкой фазе остается постоянным, то фигуративная точка состава последней должна двигаться по прямой, соединяющей точки F и A, удаляясь от этих точек. Когда фигуративная точка жидкой фазы придет на кривую вторичного выделения ($e_1'E'$ на рис. XVII.1, e_1E на рис. XVII.2), то начнется это выделение; в данном случае это будет процесс совместной кристаллизации А и В. На кривой охлаждения (см. рис. XVII.3) этому процессу соответствует криволинейный отрезок HE, наклоненный к оси времени слабее, чем отрезок GH. На пространственной диаграмме (см. рис. XVII.1) фигуративная точка системы в целом будет продолжать опускаться по прямой FF', а фигуративная точка жидкости будет теперь двигаться по кривой вторичного выделения А + В, т. е. по кривой $e_1'E'$, опускаясь от H' к E'.

Прямая, соединяющая фигуративную точку системы в целом с фигуративной точкой жидкой фазы, должна быть, конечно, горизонтальной, так как температура жидкой фазы та же, что и всей системы. При продолжении этой прямой по направлению к грани призмы $A'ABB'$ она пересечет последнюю в точке, изображающей состояние твердой части нашей системы, т. е. фазы А, выделившейся в процессе первичной и вторичной кристаллизации, и фазы В (конечно, до данного момента), так как состояния двойной системы А—В изображаются точками указанной грани. В проекции ликвидуса на диаграмму состава А—В—С (см. рис. XVII.1 и XVII.2) фигуративная точка состава жидкости будет двигаться по линии e_1E от точки H к точке E — по направлению, указанному стрелкой. Чтобы определить валовой состав твердой части нашей системы в момент, когда состав жидкости изображается, например, точкой J (см. рис. XVII.2), соединяем эту точку с исходной точкой F прямой и продолжаем ее до пересечения со стороной AB треугольника ABC. Точка пересечения K и даст искомый состав. Что же касается отношения количества жидкой и твердой частей системы, то оно в этот момент дается отношением $KF : FJ$ (правило рычага).

При продолжающемся охлаждении фигуративная точка жидкой фазы придет в конце концов в точку тройной эвтектики (E' на рис. XVII.1, ее проекция E на рис. XVII.2), и в этот момент начнется третичное выделение — одновременная кристаллизация трех твердых фаз А, В и С. Мы уже знаем, что этот процесс происходит при постоянной температуре, и поэтому на кривой охлаждения ему отвечает горизонтальный участок EO (см. рис.

XVII.3) — остановка. Пока идет этот процесс, фигуративная точка системы в целом G'' будет находиться пересечением вертикальной прямой FF' с горизонтальной плоскостью $A'''B'''C'''$, проходящей через точку тройной эвтектики E', так как этой плоскости как раз отвечает эвтектическая температура. Вследствие того что при этой температуре процесс затвердевания заканчивается, указанная горизонтальная плоскость и будет поверхностью солидуса, а ниже ее расположится пространство нашей призмы, изображающее систему в затвердевшем состоянии — состоянии механических смесей кристаллов всех трех компонентов.

Начиная с момента затвердевания последних капель эвтектической жидкости, процесс охлаждения пойдет опять быстрее, так как процессы, связанные с выделением теплоты, теперь отсутствуют. Поэтому соответствующая ветвь кривой охлаждения OP кривой I на рис. XVII.3 будет опять криволинейным отрезком, падающим круче отрезков GH и HE. Таким образом, на полной кривой охлаждения имеются два замедления (точки G и H) и одна остановка (отрезок EO). На кривой охлаждения (см. рис. XVII.3) рядом с отрезками кривой надписаны соответствующие фазы, причем жидкая фаза обозначена буквой Ж. О кривых II—IV сказано ниже (см. раздел XVII.4).

При построении кривой охлаждения мы не учитывали возможные и обычно имеющие место переохлаждения. Учесть их и соответствующим образом исправить кривую I не представляет затруднений (см. раздел VI.2).

При достижении фигуративной точкой жидкости тройной эвтектической точки E (см. рис. XVII.2) состав твердой части системы дается точкой L пересечения стороны AB треугольника ABC с прямой FE, соединяющей точку E с исходной точкой F. В этот момент твердая часть системы состоит из смеси A и B, а отношение количества твердой части к количеству жидкой равно $FE : FL$. В ближайший момент начинается третичное выделение или кристаллизация тройной эвтектики. Состав жидкости при этом не меняется, а изображается точкой E. Валовой состав системы все время соответствует исходной точке F. Поэтому в процессе третичной кристаллизации точка, изображающая полный состав твердой части системы, двигается по прямой LE от L к F и подходит к этой последней точке в тот момент, когда затвердевание полностью оканчивается.

Сделаем некоторые дополнительные замечания относительно проекции, изображенной на рис. XVII.2, т. е. на плоской диаграмме нашей тройной системы. Пользуясь такой диаграммой, легко рассчитать составы и количества фаз в разные моменты процесса охлаждения. Возьмем исходную систему в расплавленном состоянии, изображаемую точкой F, и будем охлаждать ее. До начала процесса первичной кристаллизации фигуративная точка жидкости будет F. Когда этот процесс начнется, фигуративная точка жидкости станет двигаться по прямой AF, от F по направлению к H. Полный же состав всей нашей системы все время, а не только в процессе первичного выделения, будет изображаться исходной точкой F. Пусть в некоторый момент фигуративная точка жидкости займет положение H. В это время отношение количества выделившегося вещества A к количеству жидкости определится, как мы уже указали, отношением $FH : AF$. Эти количества выражены в весовых единицах, если состав системы дан в весовых долях или процентах, или числом молей, если этот состав дан в мольных долях или процентах.

Определим количество x_1 твердого вещества A, выделенного в процессе первичной кристаллизации. В конце этого процесса фигуративная точка жидкой фазы придет в H; пусть y_1 будет количество жидкости в этот момент; тогда будем иметь

$$\frac{x_1}{y_1} = \frac{FH}{AF}. \qquad \text{(XVII.1)}$$

Зная общее количество взятого сплава (т. е. величину $x_1 + y_1$) и пользуясь формулой (XVII.1), можно определить x_1 и y_1.

Далее начинается процесс вторичной кристаллизации, причем фигуративная точка жидкости идет по пограничной кривой e_1E от точки H к точке тройной эвтектики E. Если в некоторый момент фигуративная точка жидкости займет положение J, то, соединив ее с исходной точкой F и продолжив полученную прямую до пересечения с прямой AB, получим точку K, которая, как нам уже известно, укажет состав твердой части системы в этот момент. Напомним, что эта часть состоит из кристаллов A и B, выделившихся во время протекшей части процесса вторичной кристаллизации, и кристаллов A, выделившихся в процессе первичной кристаллизации. Отношение количества твердой части нашей системы к ее жидкой части равно $FJ : KF$.

Определим количество x_2 твердой части к концу вторичного выделения. В этот момент фигуративная точка жидкой фазы придет в E. Поэтому, обозначив количество жидкой фазы y_2 и твердой x_2, мы можем написать

$$\frac{x_2}{y_2} = \frac{FE}{LF}. \qquad \text{(XVII.2)}$$

Зная количество взятого сплава $(x_2 + y_2)$ и пользуясь формулой (XVII.2), можно определить x_2 и y_2; взяв же разность $x_2 - x_1$, получим количество твердых соединений A и B, выделенных при вторичной кристаллизации. Наконец, y_2 указывает количество вещества, затвердевшего в процессе третичной кристаллизации в тройной эвтектике.

Для тех же величин можно дать и другие формулы. Обозначая общее количество взятого сплава через m и применяя правило рычага, получим

$$x_1 = \frac{FH}{AH} m, \qquad y_2 = \frac{LF}{LE} m. \qquad \text{(XVII.3)}$$

Если количество твердых веществ A и B, выпавших в процессе вторичной кристаллизации, обозначить буквой z, то будем иметь

$$z = m - x_1 - y_2 = m\left(1 - \frac{FH}{AH} - \frac{LF}{LE}\right). \qquad \text{(XVII.4)}$$

XVII.4. Строение пространственной диаграммы

Вернемся к пространственной диаграмме (см. рис. XVII.1) и рассмотрим строение пространства, заключенного между поверхностью ликвидуса и солидуса. Легко убедиться в том, что это пространство разбивается на шесть объемов. В самом деле, согласно принципу соответствия, мы должны иметь три объема первичных выделений, так как эти выделения представляют собой любой из трех компонентов и каждому из них должен соответствовать свой объем кристаллизации. Объемом кристаллизации, например, компонента A называется та часть объема призмы, во время пребывания в которой фигуративной точки системы происходит кристаллизация именно этого компонента. Кроме того, согласно тому же принципу, мы должны иметь еще три объема вторичных выделений, поскольку при этих выделениях происходит совместная кристаллизация пары компонентов, а таких пар три: A + B, A + C, B + C. Совершенно очевидно также, что три объема первичных кристаллизаций должны лежать под соответствующими частями (полями) поверхности ликвидуса и что объемы вторичных кристаллизаций должны располагаться еще глубже и ограничиваться снизу поверхностью солидуса, т. е. горизонтальной плоскостью, проходящей через точку тройной эвтектики.

Прежде всего составим себе представление о поверхностях, разделяющих все эти объемы. На рис. XVII.4 изображена часть призмы (см. рис. XVII.3), прилегающая к боковой грани $ACC'e_2'A'$. На ней $A'e_2'C'$ — линия ликвидуса двойной системы А—С, прямая $A_1'e_2'C_1'$ — линия ее солидуса. Кривая $e_2'E'$, выходящая из эвтектики e_2' системы А—С и доходящая до тройной эвтектики E', является линией вторичного выделения А + С; наконец, треугольник ABC — нижнее основание призмы, т. е. диаграмма состава.

Через любую точку линии вторичного выделения $e_2'E'$ проведем по две горизонтальные прямые так, чтобы одна из них пересекалась с ребром призмы AA', а другая — с ребром CC'. На рис. XVII.4 видны четыре пары таких линий: три из них выходят из точек *1*, *2*, *3* кривой вторичного выделения, а четвертая из конца ее, т. е. из тройной эвтектической точки. Эта четвертая пара — $E'A'''$ и $E'C'''$ — лежит в горизонтальной плоскости, проходящей через тройную эвтектическую точку, другими словами — в поверхности солидуса. Совокупность всех пар таких прямых дает пару линейчатых поверхностей [1] $A_1'e_2'E'A'''$ и $C_1'e_2'E'C'''$.

Можно считать, что каждая из поверхностей, разграничивающих эти объемы, образована движением горизонтальной прямой таким образом, что один конец ее скользит по кривой вторичного выделения, а другой — по соответствующему ребру нашей призмы. Укажем еще, что каждая такая линейчатая поверхность ограничена следующими линиями: частью ребра призмы, линией солидуса двойной системы, линией вторичного выделения и горизонтальной прямой, проходящей через точку тройной эвтектики и пересекающей ребро призмы. Легко получить на плоскости диаграммы состава проекцию этой горизонтальной прямой; для этого достаточно соединить точку тройной эвтектики с соответствующей вершиной треугольника. На рис. XVII.4 показаны две такие проекции EA и EC. На этом рисунке имеется еще несколько не описанных пока построений; о них будет сказано ниже.

Всего указанных линейчатых поверхностей шесть, и они примыкают попарно к граням призмы. Эти поверхности отделяют объемы первичных выделений от объемов вторичных. В самом деле, когда при понижении температуры фигуративная точка системы придет на указанную поверхность, то она окажется на горизонтальной прямой, проходящей через точку кривой вторичного выделения и пересекающей соответствующее ребро призмы, как раз в тот момент, когда начинается вторичное выделение. На рис. XVII.4 видно, как указанные линейчатые поверхности прилегают к грани призмы.

На рис. XVII.5 показано, как к ребру AA' примыкают две линейчатые поверхности: одна, только что описанная, получается скольжением прямой по ребру AA' и кривой вторичного выделения А + С и вторая, еще не упоминавшаяся, $A_2'e_1'E'A'''$, образуемая скольжением прямой по тому же ребру и кривой вторичных выделений А + В. Горизонтальная линия $A_1'e_2'$ — часть линии солидуса двойной системы А—С, линия $A_2'e_1'$ — аналогичная часть солидуса системы А—В; $E'A'''$ — упоминавшаяся горизонтальная прямая, соединяющая тройную эвтектику с ребром AA'.

Теперь можно ясно представить форму объемов первичной и вторичной кристаллизации. Первый объем для компонента А изображен на рис. XVII.6, причем значение букв то же, что и на рис. XVII.4 и XVII.5. Сверху он ограничен соответствующей частью поверхности ликвидуса $A'e_1'E'e_2'$, с боков — частями $A'A_2'e_1'$ и $A'A_1'e_2'$ двух граней нашей призмы и снизу — двумя линейчатыми поверхностями $A_1'e_2'E'A'''$ и $A_1'e_2'E'A'''$. Объем вторичных выделений компонентов А + С довольно хорошо вырисовывается

[1] Линейчатой поверхностью называется поверхность, описанная некоторой прямой (образующей) при скольжении ее по некоторой кривой (направляющей). Простейшими примерами линейчатой поверхности являются цилиндрическая и коническая.

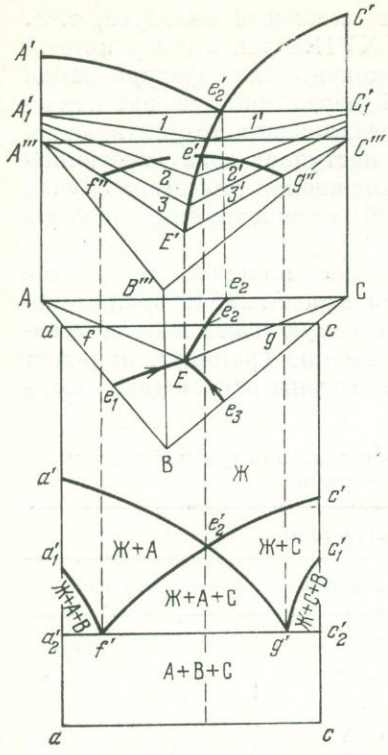
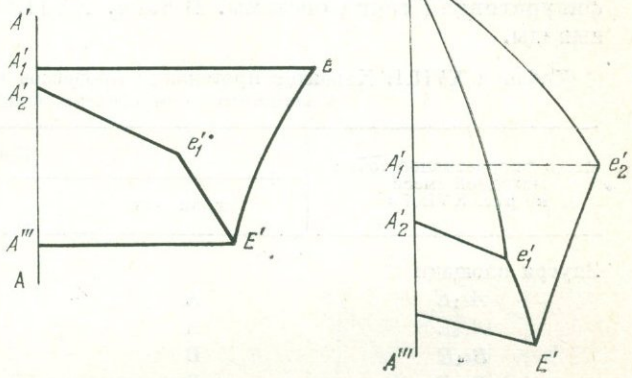


Рис. XVII.4. Политермическое сечение пространственной диаграммы состояния тройной системы с простой эвтектикой

Рис. XVII.5. Поверхности, отделяющие объемы первичных кристаллизаций от объемов вторичных в пространственной диаграмме тройной системы с простой эвтектикой

Рис. XVII.6. Объем кристаллизации компонента A



на рис. XVII.4: он ограничен сзади частью $A_1'C_1'C'''A'''$ задней грани нашей призмы, спереди двумя линейчатыми поверхностями $A_1'e_2'E'A'''$ и $C_1'e_2'E'C'''$ и снизу — треугольником $A'''C'''E'$, лежащим в плоскости солидуса тройной системы. Напомним, что всех объемов первичной кристаллизации — три и таково же число объемов вторичной кристаллизации. Добавим еще, что часть нашей призмы, лежащая выше поверхности ликвидуса, соответствует жидкому состоянию системы, а часть, лежащая ниже поверхности солидуса,— твердому состоянию,— смесям кристаллов A, B и C.

Теперь разберем разные случаи затвердевания нашей системы. Общий случай нами рассмотрен выше (см. раздел XVII.3); он характеризуется при охлаждении расплавленной системы первичной кристаллизацией, затем вторичной и, наконец, третичной — эвтектической. Соответствующая ему кривая охлаждения изображена кривой *I* на рис. XVII.3. Она состоит из пяти частей, отвечающих охлаждению жидкости, выделению одного компонента, совместному выделению двух, затем трех компонентов и, наконец, охлаждению затвердевшей системы и имеет два замедления и одну остановку, т. е. три критические точки. Если фигуративная точка взятого исходного сплава лежит на вертикали, проходящей через кривую вторичного выделения, то по достижении ею этой кривой сразу начинается вторичная кристаллизация, а первичная отсутствует. На рис. XVII.3 кривая *II* — пример кривой охлаждения для этого случая.

Если фигуративная точка системы лежит на вертикали, проходящей через нижнее ребро объема первичной кристаллизации, т. е. если ее проекция лежит на линии, соединяющей проекцию точки тройной эвтектики с вершиной треугольника диаграммы составов, то после первичной кристаллизации сразу наступает третичная, а вторичная отсутствует. Это объясняется тем, что при опускании фигуративной точки системы она в конце концов попадает на нижнее ребро объема первичной кристаллизации, не побывав

в объеме вторичной, а указанное ребро лежит в плоскости солидуса, т. е. плоскости третичной кристаллизации. На рис. XVII.3 дан пример кривой охлаждения для этого случая (кривая *III*). Наконец, если фигуративная точка системы лежит на вертикали, проходящей через тройную эвтектическую точку, то и первичная, и вторичная кристаллизация отсутствуют, и по достижении этой точкой тройной эвтектики наступает сразу третичная кристаллизация. На рис. XVII.3 дана кривая охлаждения для этого случая (кривая *IV*); мы видим, что она аналогична кривой охлаждения индивидуального вещества.

Таким образом, площадь треугольника на плоской диаграмме (рис. XVII.7, *а*) может быть разбита на шесть частей, причем характер протекания процессов кристаллизации зависит от того, в какую часть и куда именно, т. е. внутрь ее или на границу (и на какую именно границу), попадает фигуративная точка системы. В табл. XVII.1 приведены относящиеся сюда выводы.

Таблица XVII.1. Характер протекания процессов кристаллизации тройной системы в зависимости от состава исходной смеси *

Место фигуративной точки исходной смеси на рис. XVII.7,*а*	Кристаллизация		
	первичная	вторичная	третичная
Внутри площади			
Ae_1E	A	A + B	A + B + C
Ae_2E	A	A + C	
Be_1E	B	B + A	
Be_3E	B	B + C	
Ce_2E	C	C + A	
Ce_3E	C	C + B	
На кривой вторичного выделения			
Ee_1	Отсутствует	A + B	A + B + C
Ee_2	»	A + C	
Ee_3	»	B + C	
На прямой			
AE	A	Отсутствует	A + B + C
BE	B	»	A + B + C
CE	C	»	A + B + C
В точке E	Отсутствует	»	A + B + C
На отрезке			
Ae_1	A	A + B	Отсутствует
Ae_2	A	A + C	»
Be_1	B	B + A	»
Be_3	B	B + C	»
Ce_2	C	C + A	»
Ce_3	C	C + B	»
В точке			
e_1	Отсутствует	A + B	Отсутствует
e_2	»	A + C	»
e_3	»	B + C	»
A	A	Отсутствует	»
B	B	»	»
C	C	»	»

* См. рис. XVII.7, *а*.

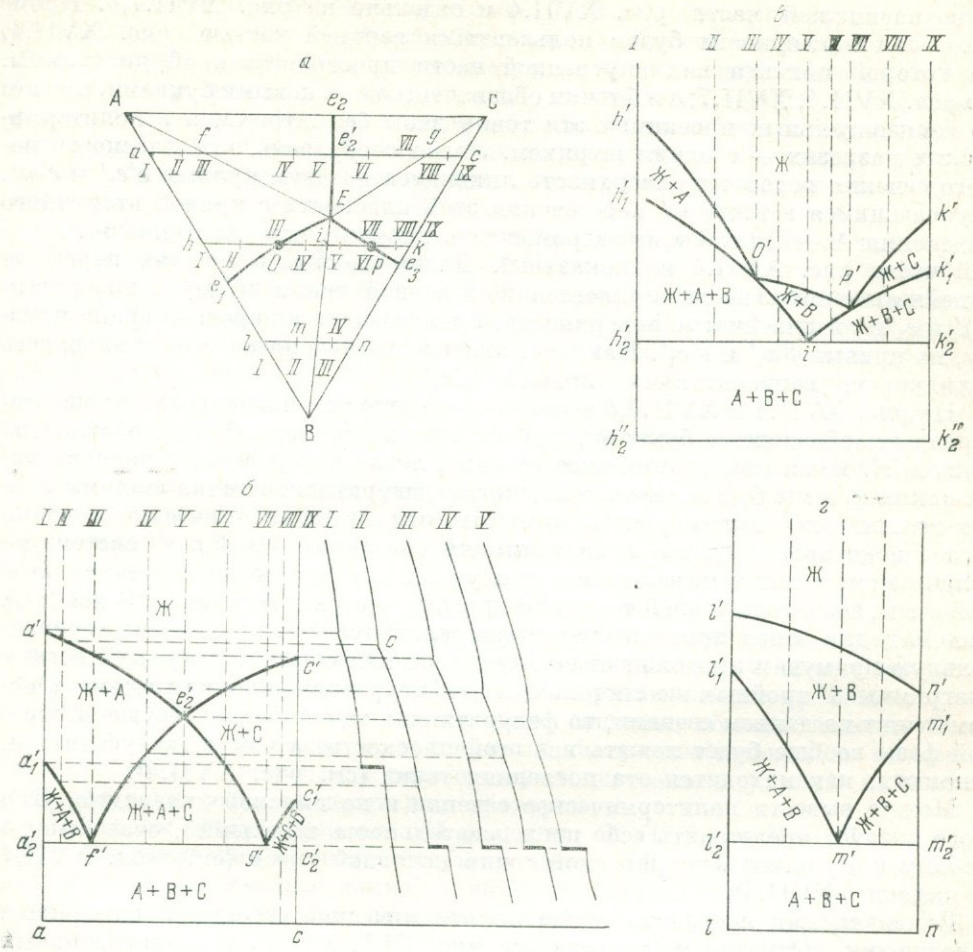


Рис. XVII.7. Плоская диаграмма состояния тройной системы с простой эвтектикой (*а*), с сечениями *ac* (*б*), *hk* (*в*), *ln* (*г*)

Путь, проходимый фигуративной точкой жидкой фазы, находящейся в равновесии с одной или несколькими твердыми фазами, называется путем кристаллизации. Путь кристаллизации на плоской диаграмме начинается в точке, изображающей состав исходного сплава, и сначала идет по прямой, соединяющей эту точку с фигуративной точкой выделяющейся фазы; далее он идет по пограничной кривой и кончается в нонвариантной точке — в точке тройной эвтектики.

XVII.5. Политермические и изотермические сечения (разрезы)

Переходим к изучению политермических сечений, т. е. сечений пространственной диаграммы вертикальными плоскостями. Проекции этих сечений получатся на плоской диаграмме в виде прямолинейных отрезков, также называемых сечениями или разрезами.

Прежде всего рассмотрим разрез *ac* (см. рис. XVII.7,*а*), параллельный стороне треугольника *AC* и проходящий между этой стороной и точкой тройной эвтектики. Получающееся при этом политермическое сечение изобра-

жено на нижней части рис. XVII.4 и отдельно на рис. XVII.7,*б*. Кроме того, для наглядности будем пользоваться верхней частью рис. XVII.4, на которой показан вид внутренней части пространственной диаграммы. На рис. XVII.4, XVII.7, *а* и *б* точки обозначены одинаковыми буквами, причем на горизонтальных проекциях эти точки даны без штриха, а в политермических разрезах — с одним штрихом. Легко сообразить, что плоскость нашего сечения пересечет поверхность ликвидуса по двум кривым $a'e_2'$ и $c'e_2'$, опускающимся в точке e_2' пересечения этой плоскости с кривой вторичного выделения A + C (чтобы не загромождать рисунка, эти две линии на верхней части рис. XVII.4 не показаны). Далее плоскость сечения пересечет линейчатые поверхности, прилегающие к задней грани призмы, по кривым $e_2'f'$ и $e_2'g'$, и линейчатые поверхности, прилегающие к передней грани призмы, по кривым $f'a_1'$ и $g'c_1'$. Наконец, плоскость сечения пересечет плоскость солидуса по горизонтальной прямой $a_2'c_2'$.

На рис. XVII.4 и XVII.7,*б* фазы, отвечающие тем или другим площадям в разрезе, обозначены буквами, причем жидкость, как обычно, обозначена буквой Ж. Имея политермическое сечение, легко определить, с равновесиями каких фаз мы будем иметь дело, когда фигуративная точка системы займет то или иное положение. В этом отношении политермические сечения имеют некоторое сходство с диаграммами состояния двойных систем, но отличаются от них тем, что не могут служить для определения состава жидкой фазы, соответствующей тому или другому состоянию системы. В двойных системах для этого проводят через фигуративную точку системы горизонтальную прямую и продолжают ее до пересечения с соответствующей ветвью диаграммы. В тройных же системах, если фигуративная точка системы в целом лежит на данном сечении, то фигуративная точка соответствующей жидкой фазы вообще будет лежать вне этой плоскости, в чем легко убедиться, вспомнив, как находится эта последняя точка (см. рис. XVII.4).

Можно вывести политермическое сечение и по плоской диаграмме. Для этого следует представить себе последовательность выделений, отвечающую любому положению фигуративной точки исходной смеси (см. табл. XVII.1 в разделе XVII.4).

Покажем, как построить те же политермические сечения и по кривым охлаждения. Отметим на разрезе (см. рис. XVII.7,*а*) девять фигуративных точек, включая точки пересечения разреза со сторонами треугольника (*I* и *IX*). Допустим, что среди них находятся также точки пересечения (разрез *ac*) с прямыми, соединяющими две вершины треугольника с точкой тройной эвтектики — точки *III* (*f*) и *VII* (*g*), и с линией вторичного выделения — точка *V* (e_2'). Кроме того, даны точки, лежащие между только что указанными (точки *II*, *IV* и *VIII*). На рис. XVII.7,*б* справа изображены кривые охлаждения для сплавов I—V (кривые охлаждения для сплавов VI—IX не показаны, так как они аналогичны соответствующим кривым для сплавов I—IV). Будем переносить температуру в этих кривых на сечение при помощи показанных на фигуре горизонтальных пунктирных прямых.

Возьмем сплав, соответствующий точке *I*,— это двойной сплав компонентов A и B. Мы знаем, что при охлаждении расплавленной системы I из нее сначала кристаллизуется компонент A, а затем эвтектическая смесь A + B. Отметим на разрезе рис. XVII.7, *б* на вертикали *I* (двойная система) температуру начала выделения A (точка a') и эвтектическую (точка a_1'). Возьмем теперь сплав V. Для него первичное выделение отсутствует, при вторичном выделении кристаллизуются совместно A и C, а затем следует третичная кристаллизация. Поэтому на вертикали *V* (см. рис. XVII.7,*б*) отметим температуру начала вторичного выделения e_2' и температуру тройной эвтектики. Далее через точку, отвечающую этой последней температуре, проводим горизонтальную прямую $a_2'c_2'$ — это будет пересечение нашего политермического разреза с плоскостью солидуса. Все остальные сплавы (II—IV и

VII—VIII) имеют первичное выделение. Наносим температуру начала этого выделения на соответствующие вертикали, соединяем полученные точки непрерывными линиями и получаем две ветви кривой пересечения нашего разреза с поверхностью ликвидуса: $a'e_2'$, отвечающую началу выделения A, и $c'e_2'$, отвечающую началу выделения C. Часть плоскости сечения, лежащая выше этой кривой, соответствует жидкому состоянию Ж, часть той же плоскости, лежащей ниже прямой $a_2'c_2'$,— твердому состоянию, т. е. смесям кристаллов компонентов A, B и C.

Перейдем к той части нашего сечения, которая лежит между кривой $a'e_2'c'$ и прямой $a_2'c_2'$. Возьмем сплав III; так как он лежит на прямой AE (см. рис. XVII.7,*а*), то у него после первичной кристаллизации следует третичная. Состояние, отвечающее третичной кристаллизации этого сплава, изображается точкой f'. Аналогично для сплава VII получим точку g'. Далее возьмем сплав II. У него при первичной кристаллизации происходит выделение A, а при вторичной — совместное выделение A и B. Отметим на вертикали *II* (см. рис. XVII.7,*б*) температуру начала этого вторичного выделения, соединим полученную точку непрерывной линией с точками a_1' и f' и получим кривую $a_1'f'$, отделяющую на нашем сечении область первичной кристаллизации компонента A от области вторичной кристаллизации компонентов A и B. Аналогичным образом при помощи сплавов IV, VI и VIII построим кривые $f'e_2'$, $e_2'g'$ и $g'c_1'$, отделяющие области первичных и вторичных выделений. При построении таких разрезов следует при помощи правила фаз (см. раздел XVI.3) проверить наклон вычерченных линий, помня, что нонвариантное равновесие протекает при постоянной температуре и поэтому ему обязательно соответствует горизонтальная прямая.

В действительности при исследовании системы обычно находят точки e_2', f', g' экстраполяцией ветвей кривых диаграммы сечения до их пересечения в точках, которые и соответствуют искомым, а кривую нагревания сплавов этих составов дают для проверки.

Построим теперь сечение hk (см. рис. XVII.7,*а* и XVII.7,*в*). Берем опять ряд сплавов (им соответствуют точки *I*—*IX*), причем среди них должны обязательно иметься такие, у которых фигуративные точки лежат над точками пересечения нашего разреза со сторонами треугольника *I* (*h*) и *IX* (*k*). Пусть среди сплавов есть такие, которые отвечают пересечению разреза с кривыми вторичных выделений — *III* (*o'*) и VII (*p'*) — и с прямой, соединяющей вершину треугольника *B* с тройной эвтектикой *V* (*i*). Остальные точки лежат между только что указанными (точки *II*, *IV*, *VI* и *VIII*). Кривые охлаждения не приводятся, так как полагаем, что после разбора способа построения предыдущего разреза в этом нет необходимости. Легко видеть, что наш разрез, проходящий через три поля плоской диаграммы (поля A, B и C), пересекает поверхность ликвидуса по кривой, состоящей из трех ветвей. Определив по кривым охлаждения для всех сплавов I—IX температуры начала первичных кристаллизаций, отметив их на вертикалях *I*—*IX* (см. рис. XVII.7,*в*) и соединив непрерывными линиями полученные точки, построим все три указанные ветви. Площадь разреза, лежащая выше их, отвечает жидкому состоянию. Также нетрудно построить линию пересечения плоскости этого сечения с плоскостью солидуса. Для этого достаточно отложить на рис. XVII.7,*в* по вертикали температуру третичной кристаллизации и провести через полученную точку горизонтальную прямую $h_2'k_2'$. Площадь сечения, расположенная ниже этой прямой, отвечает затвердевшим смесям компонентов A, B и C.

При затвердевании сплава V (точка *i*) после первичной кристаллизации сразу следует третичная — это позволит нанести точку i' на наш разрез (см. рис. XVII.7, *в*). Далее наносим на него точки o' и p', пользуясь тем обстоятельством, что у сплавов III и VII отсутствует первичная кристаллизация. Сплавы II, IV, VI и VIII дают возможность получить промежуточные

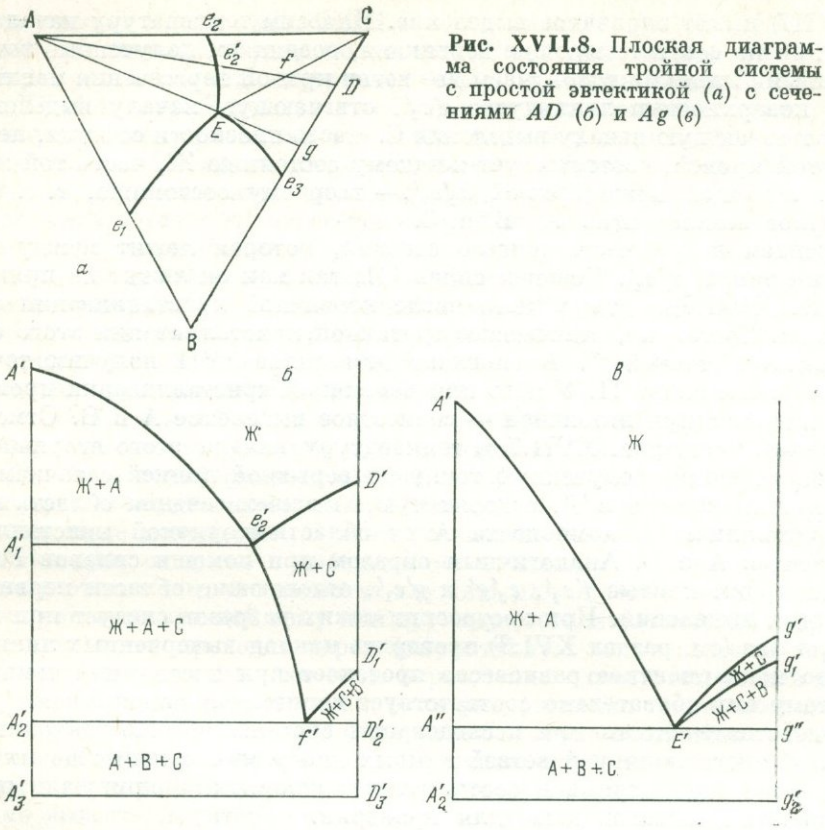


Рис. XVII.8. Плоская диаграмма состояния тройной системы с простой эвтектикой (*а*) с сечениями *AD* (*б*) и *Ag* (*в*)

точки для построения линий, отделяющих площади первичных выделений от площадей вторичных ($h_1'o'$, $o'i'$, $i'p'$ и $p'k'$), и, таким образом, закончить построение разреза. Точки пересечения ветвей o', i', p' при исследовании обычно находят экстраполяцией.

На рис. XVII.7, *г* дан разрез по линии *ln* (см. рис. XVII.7, *а*). Полагаем, что после всего сказанного выше читатель легко разберется в его построении.

Перейдем теперь к разрезам, проведенным через вершину треугольника, взяв для примера разрез *AD* (рис. XVII.8, *а*). На рис. XVII.8,*б* представлено отвечающее ему политермическое сечение, которое строится таким же способом, каким были построены сечения, указанные на рис. XVII.7,*а*. Поэтому в отношении его ограничимся лишь указаниями. Точку e_2' пересечения нашего разреза с кривой вторичного выделения $e_2'E'$ можно получить, отмечая на соответствующей вертикали точку, соответствующую началу затвердевания двойного сплава, изображающегося точкой e_2 (в действительности при исследовании ее находят экстраполяцией). Пользуясь сплавами, фигуративные точки которых лежат между *A* и e_2' и e_2' и *D*, строим пересечение поверхности ликвидуса с нашим разрезом, т. е. две ветви $A'e_2'$ и $e_2'D'$. Линию пересечения этого разреза с плоскостью солидуса строим обычным образом и получаем прямую $A_2'D_2'$. Площадь выше кривой $A'e_2'D'$ отвечает жидкому состоянию, а ниже прямой $A_2'D_2'$ — вполне затвердевшему. Площадь первичного выделения A отделяется от площади вторичного выделения A + C горизонтальной прямой $A_1'e_2'$, так как у всех сплавов, фигуративные точки которых лежат над прямой Ae_2, вторичное выделение начинается при одной и той же температуре (см. табл. XVII.1 в разделе XVII.4). Напротив, у сплавов, фигуративные точки которых лежат в нашем разрезе

между вертикалями, проходящими через точки e_2 и D (см. рис. XVII.8, *а*), вторичное выделение будет начинаться при разных температурах. При этом из сплавов, фигуративная точка которых попадает в отрезок $e_2'f$, кристаллизуется смесь A + C, а из сплавов с фигуративной точкой в отрезке fD кристаллизуется смесь B + C. Наконец, у сплава, фигуративная точка которого лежит как раз над f, вторичное выделение отсутствует. Поэтому линии, отделяющие площадь первичной кристаллизации C от площади вторичной, на правой половине нашего разреза пойдут так: $e_2'f'$ опускается от e_2' к f', $f'D_1'$ поднимается от f' к D_1'; это должно быть именно так, потому что здесь наш разрез пересекает две линейчатые поверхности.

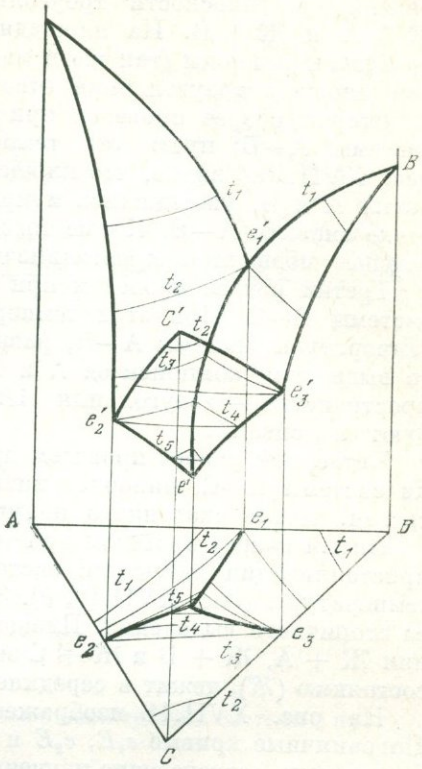


Рис. XVII.9. Пространственная диаграмма состояния тройной системы с простой эвтектикой и проведенными на ней изотермами

Рассмотрим еще разрез Ag, проходящий через точку тройной эвтектики E на рис. XVII.8, *а*. Его политермическое сечение дано на рис. XVII.8, *в*. Это сечение очень простое: оно пересекает ликвидус нашей системы по двум ветвям $A'E'$ и $E'g'$, а солидус, как обычно,— по горизонтальной прямой $A''g''$. У сплава, фигуративная точка которого лежит над E — тройной эвтектической точкой, отсутствуют первичное и вторичное выделения. Сплавы, фигуративные точки которых лежат над отрезком AE, лишены вторичного выделения (см. табл. XVII.1 в разделе XVII.4). Сплавы с фигуративными точками над отрезком Eg обладают всеми тремя видами выделений и, таким образом, вся площадь $E'g'g''$ должна быть разбита на две части, из которых верхняя соответствует первичному, а нижняя — вторичному выделениям. Очевидно, что разделяющая линия должна соединять точку E' с точкой g_1', отвечающей пересечению солидуса двойной системы C—B с рассматриваемым политермическим сечением. Третичному выделению отвечает горизонтальная линия $A''g''$.

На практике обычно строят по экспериментальным данным вертикальные (политермические) разрезы, находя точки пересечения ветвей политермической диаграммы экстраполяцией. По диаграммам разрезов получают диаграмму состояния, как это указано в разделе XVI.2.

Перейдем теперь к изучению горизонтальных, т. е. изотермических разрезов. На рис. XVII.9 дано вертикальное изображение пространственной диаграммы состояния с проведенными на ней изотермами, соответствующими горизонтальным сечениям, изображенным на рис. XVII.10[1]. В рассматриваемой здесь системе наиболее высокоплавким компонентом является A, а наиболее низкоплавким — C. Первое изотермическое сечение проводим при температуре t_1 ниже точки плавления компонентов A и B, но выше точки плавления компонента C и эвтектической температуры системы A—B. Разрез пересекает части поверхности ликвидуса, отвечающие выделению A и B. На рис. XVII.10, *а* видны две полученные при этом изотермы, отде-

[1] Изотерма для t_5 на рис. XVII.9 в горизонтальной проекции не показана.

ляющие на плоскости треугольника площади гетерогенных равновесий Ж + А и Ж + В. На площадях, отвечающих двухфазным равновесиям, проведены конноды (так же и на диаграммах *б* — *г* рис. XVII.10). Остальная площадь треугольника отвечает при этой температуре жидкости *(Ж)*.

Второй разрез проведен при температуре t_2 кристаллизации эвтектики системы А—В; пусть эта температура ниже точки плавления С. На рис. XVII.10,*б* видно, что площади, соответствующие пространствам выделения А и В, увеличились и пришли в соприкосновение в эвтектической точке системы А—В. Кроме того, на этом разрезе имеется площадь, отвечающая первичной кристаллизации С.

Третий разрез проведем при температуре t_3 кристаллизации эвтектики системы В—С. При этой температуре, как лежащей ниже эвтектической температуры системы А—В, разрез проходит через пространство вторичного выделения компонентов А и В. На рис. XVII.10,*в* видно сечение этого пространства — треугольник ABe_1. Остальные части диаграммы *в* не требуют пояснений.

Четвертый разрез проведем при температуре t_4 кристаллизации эвтектики системы А—С, наиболее низкоплавкой из всех трех эвтектик двойных систем. После сказанного полученная диаграмма (рис. XVII.10,*г*) ясна.

Пятый разрез проведем при температуре t_5, лежащей ниже температуры кристаллизации эвтектики системы А—С, но выше тройной эвтектической температуры (рис. XVII.10, *д*). Этот разрез пересекает все три пространства вторичного выделения. Площади сечения пространств первичного выделения Ж + А, Ж + В и Ж + С значительно сузились. Площадь, отвечающая состоянию (*Ж*), лежит в середине и имеет вид криволинейного треугольника.

На рис. XVII.11 изображена плоская диаграмма системы А—В—С. Пограничные кривые e_1E, e_2E и e_3E изображены на ней толстыми линиями, а изотермы, отвечающие изученным выше разрезам,— тонкими, причем около каждой изотермы подписана соответствующая температура. Направления, по которым падают температуры, показаны стрелками лишь на сторонах треугольника, так как об этих направлениях дает понятие последовательность изотерм. На сторонах треугольника *AB*, *AC* и *BC*, как на осях, построены диаграммы состояния двойных систем. Можно считать, что наша призма состояний (см. рис. XVII.1) разрезана по своим боковым ребрам, а грани ее повернуты до совмещения с плоскостью ее основания. Таким способом изображают плоские диаграммы состояния тройных систем, чтобы подробно изобразить на них и состояние двойных.

Проведенные на поверхности ликвидуса изотермы показывают составы тех растворов, которые находятся при данной температуре в равновесии с соответствующей твердой фазой, т. е. насыщенных при данной температуре. Поэтому их называют линиями растворимости, насыщения или, точнее, линиями однократного насыщения, линиями же двоякого насыщения являются пограничные кривые.

Петровым [4—6] предложен прием, с помощью которого по минимальному числу вертикальных разрезов можно определить положение пограничных кривых и эвтектики.

Мы ограничимся изложением метода в применении к системе с простой эвтектикой. Покажем, как находится пограничная кривая Ee_1.

Экспериментально исследуются политермические сечения, отвечающие линиям *ab* и *cd* на треугольной диаграмме (рис. XVII.12). Эти сечения отделяют на ней углы, соответствующие компонентам А и В. Метод основан на том, что составы, фигуративные точки которых лежат на некоторой части *ab*, примыкающей к точке *a*, имеют кривую вторичных выделений, общую с составами, отвечающими прямой *cd* в ее части, примыкающей к *c*. На чертеже располагают политермические сечения так, как на рис. XVII.13, чтобы точки *a* и *c* находились рядом и чтобы на обоих сечениях одинаковым

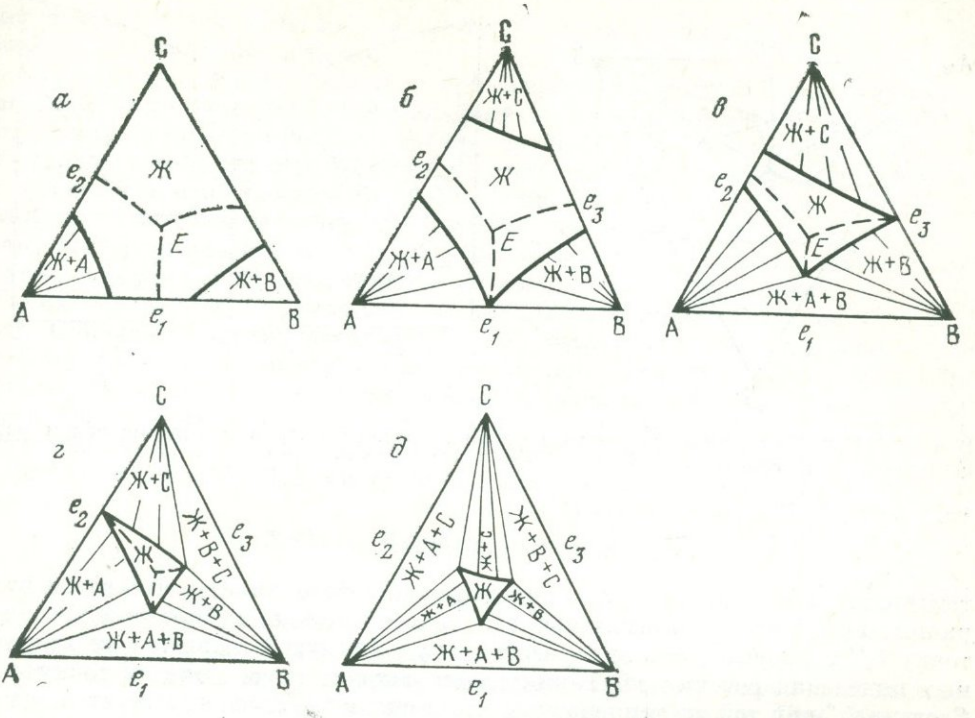


Рис. XVII.10. Изотермические сечения диаграммы состояния тройной системы с простой эвтектикой

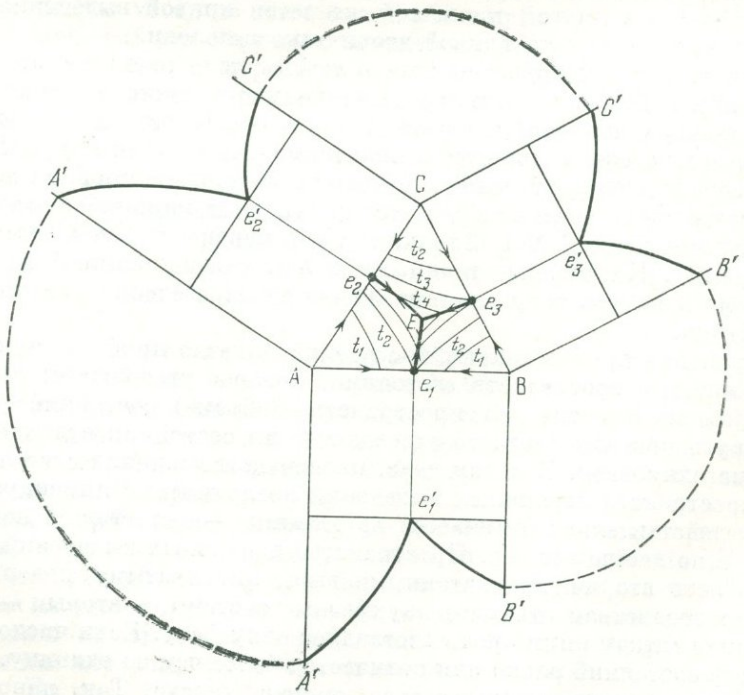


Рис. XVII.11. Плоская диаграмма состояния тройной системы с простой эвтектикой и с приведенными на ней изотермами

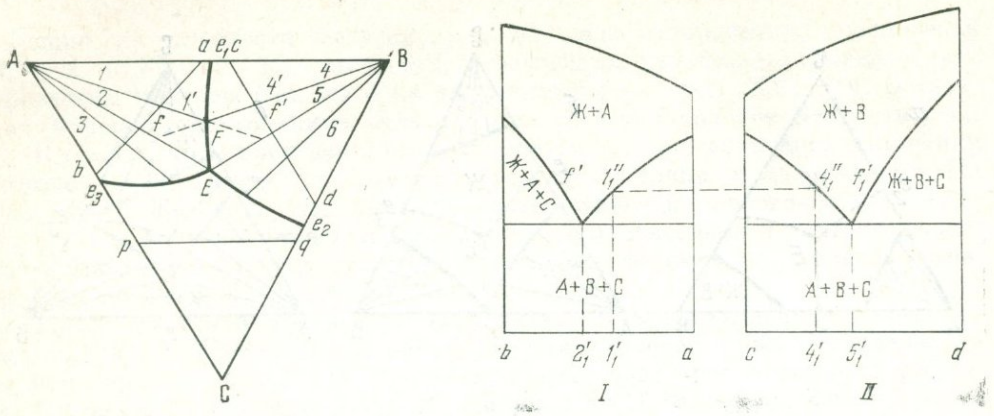


Рис. XVII.12. Построение диаграммы тройной системы по трем политермическим разрезам (способ Петрова)

Рис. XVII.13. Разрезы *ab* (*I*) и *cd* (*II*)

температурам соответствовала одинаковая высота ординаты. На ветви вторичных выделений, примыкающей к точке *a* сечения *ab*, выбирают некоторую точку $1_1''$ и проводят от нее горизонтальную прямую к ветви тех же вторичных выделений сечения *cd*. Таким путем находят на сечении *cd* точку $4_1''$. Составу $4_1''$ при той же температуре, что и сплаву $1_1'$, соответствует начало выделения A + B. Точки $1_1'$ и $4_1'$ переносят на треугольную диаграмму, получают точки $1'$ и $4'$. Точку $1'$ соединяют с вершиной *A*, точку $4'$ — с вершиной *B*. Линии продолжают до их пересечения внутри треугольника. Точка пересечения *F* лежит на кривой вторичных выделений. Проведя аналогичное построение для другой точки той же ветви кривой выделения A + B, получают вторую точку на кривой вторичных выделений.

Аналогичным путем можно получить любое число точек на этой пограничной кривой. Таким же путем можно получить точки на кривых e_2E и e_3E, разделяющих поля компонентов A и C и B и C, для чего надо изучить экспериментально еще только одно политермическое сечение *pq*. По тем же разрезам можно непосредственно определить положение тройной эвтектики. Из политермических сечений берут точки, указывающие температуру тройной эвтектики (на рис. XVII.13 точки f' и f_1'), переносят f' и f_1' на треугольную диаграмму. Полученные точки соединяют с вершинами *A* и *B*. Продолжают линии внутрь треугольника. Точка их пересечения укажет положение эвтектики.

Для проверки произведенных построений полезно прибегнуть к правилу соприкасающихся пространств состояний, которое утверждает: если в диаграмме тройной системы два пространства (объема) состояний разделены друг от друга поверхностью, то отвечающие им состояния отличаются друг от друга на одну фазу. В самом деле, пространство жидких состояний отделено от пространств первичных выделений поверхностью ликвидуса, и число фаз их действительно отличается на единицу — одна фаза в первом пространстве и по две во вторых. Пространства первичных выделений отделяют от пространств вторичных указанными выше линейчатыми поверхностями. Первым пространствам отвечают двухфазные системы, а вторым — трехфазные. Разница между ними опять составляет одну фазу. Если число фаз двух пространств состояний равно или отличается более чем на единицу, то такие пространства не могут соприкасаться по поверхности. Так, например, все пространства первичных выделений имеют одно и то же число фаз (две), рассмотрение же диаграммы состояния показывает, что между ними нет по-

верхности раздела. Они соприкасаются в линиях (линии вторичных выделений) и в точках (эвтектики).

То же самое можно сказать о пространствах вторичных выделений. Далее, пространство, отвечающее жидкому состоянию, отличается на две фазы от пространств вторичных выделений, и они соприкасаются друг с другом лишь по линиям (кривые вторичных выделений) и точкам (эвтектики). Можно усмотреть одно исключение из этого правила, а именно: пространствам вторичных выделений соответствует то же число фаз (три), что и пространству затвердевших фаз (т. е. пространству, лежащему под плоскостью солидуса), однако они разделяются поверхностью — плоскостью солидуса. Таким образом, два трехфазных пространства соприкасаются по поверхности. Однако это противоречие может быть устранено путем некоторого обобщения понятия о пространствах состояния. Для этой цели достаточно горизонтальную четырехфазную плоскость, разделяющую пространства, считать пространством с одним вырожденным, т. е. обращенным в нуль одним измерением. Как видно, правило о соприкасающихся полях, о котором говорилось в разделе VI.2, является частным случаем более общего правила.

XVII.6. Микроструктура шлифов

Перейдем теперь к рассмотрению микроструктуры затвердевшего тройного сплава. Изготовление образцов для изучения микроструктуры производится так же, как и для двойных систем (см. раздел V.5).

В общем случае процесс кристаллизации начинается первичным выделением, за которым следует вторичное и, наконец, третичное. При первичной кристаллизации выделяющаяся фаза представляет собой, как и в случае двойных сплавов, более или менее крупные образования, которые затем при вторичном выделении окружаются смесью кристаллов двух компонентов. Вторичное выделение по структуре аналогично твердым эвтектикам двойных систем (см. раздел VI.4), но обычно отличается несколько более грубым строением. Наконец, все это окружено закристаллизовавшейся тройной эвтектикой, которая является по строению еще более сходной с эвтектикой двойных систем, но отличается от последней присутствием третьей фазы. Нередко тройная эвтектика имеет настолько тонкое строение, что даже при больших увеличениях кажется однородной массой. Часто в тройной эвтектике хорошо видны две фазы, а третья — гораздо хуже.

Рассмотрим конкретный пример диаграммы конденсированного состояния тройной системы с простой эвтектикой. На рис. XVI.11 изображена плоская диаграмма системы Zn—Sn—Cd (она была использована для разъяснения метода построения). Температуры плавления компонентов указаны на рисунке.

Точка плавления тройной эвтектики 163° С; состав ее: 70,83 ат. % Sn, 25,41 ат. % Cd, 3,70 ат. % Zn и в сумме 99,94% (вместо 100,00 %). Во всех двойных системах твердые растворы либо совсем отсутствуют, либо область их распространения так мала, что их присутствием можно пренебречь.

В системе Sn—Cd наблюдается превращение в твердом состоянии. Так как температура превращения (120—130° С) лежит значительно ниже точки плавления тройной эвтектики, оно не может помешать рассматривать описываемую систему как систему с простой эвтектикой. На рис. XVI.11 изотермы изображены тонкими, а пограничные кривые — толстыми линиями. Из хода изотерм легко заметить, что на пространственной диаграмме поля компонентов понижаются от их фигуративных точек по направлению внутрь призмы таким образом, что точка тройной эвтектики является наинизшей их точкой. На рис. XVI.12 показан политермический разрез № 4. Он проходит через ребро призмы, отвечающее цинку. Разрез аналогичен представленному на рис. XVI.8,*б*, но не проведена линия тройной эвтектики.

XVII.7. Полиморфное превращение одного из компонентов

Если у одного из компонентов тройной системы имеется полиморфное превращение, происходящее при более высокой температуре, чем температура тройной эвтектики, то, согласно принципу соответствия, каждой модификации этого компонента должно отвечать свое поле на поверхности ликвидуса. Напомним, что система рассматривается при постоянном давлении. Пограничная кривая, разделяющая поля двух модификаций одного и того же компонента, т. е. кривая превращения, является изотермой, отвечающей точке превращения этого компонента. В самом деле, пусть находятся в равновесии жидкая фаза и две твердые, представляющие разные модификации одного и того же вещества. Это равновесие не должно нарушиться при удалении жидкой фазы. Но после удаления жидкой фазы в равновесии останутся две модификации одного и того же вещества, а этому равновесию отвечает вполне определенная температура — точка превращения. Итак, превращение

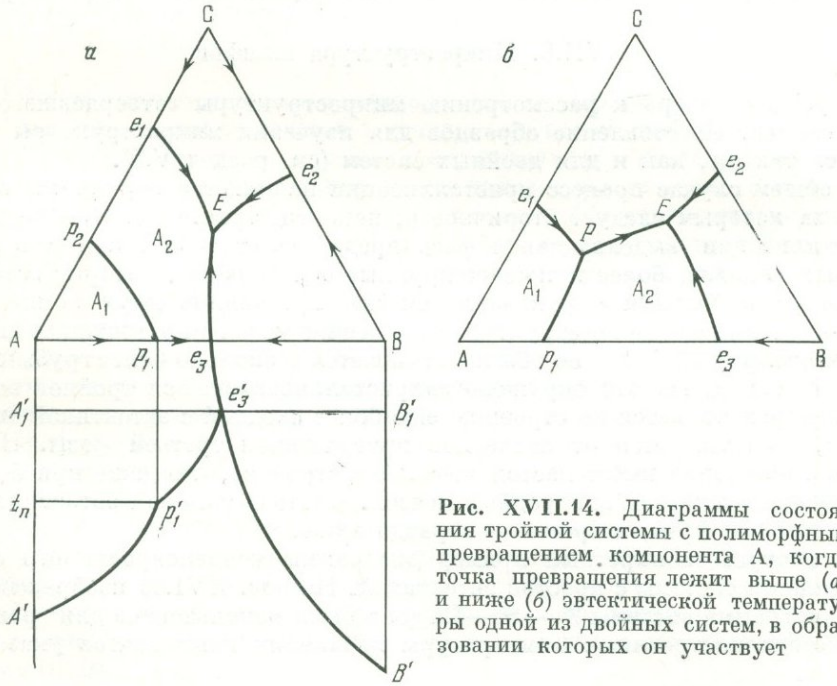


Рис. XVII.14. Диаграммы состояния тройной системы с полиморфным превращением компонента A, когда точка превращения лежит выше (*а*) и ниже (*б*) эвтектической температуры одной из двойных систем, в образовании которых он участвует

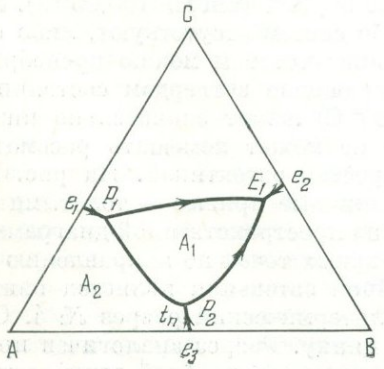


Рис. XVII.15. Диаграмма состояния тройной системы с полиморфным превращением у одного из компонентов, когда точка превращения лежит ниже эвтектических температур обеих двойных систем

происходит при одной и той же температуре, независимо от того, имеем ли мы данное вещество в изолированном виде или оно является компонентом двойной (см. раздел VII.1) или тройной системы. При этом предполагается, что компонент выкристаллизовывается в индивидуальном состоянии, а не в виде твердого раствора, так как в последнем случае пограничная кривая, разделяющая поля двух его модификаций, уже не будет изотермой.

Пусть дана система A—B—C, причем компонент A имеет две модификации: A_1, устойчивую при более высокой температуре, и A_2, устойчивую при более низкой; точку превращения обозначим t_n. Рассмотрим диаграммы, отвечающие различному положению этой точки по отношению к эвтектическим температурам двойных систем A—B и A—C. На рис. XVII.14,*а* изображена диаграмма системы для того случая, когда t_n выше обеих эвтектических температур. Кривая превращения p_1p_2 простирается от одной стороны треугольника AC до другой AB, и поверхность выделения компонента A распадается на два поля: Ap_1p_2 — поле модификации A_1 и $p_1p_2e_1Ee_3$ — поле модификации A_2. Если точка превращения t_n ниже эвтектической температуры одной из двойных систем, например системы A—C, то кривая превращения пересечет пограничную кривую e_1E и получим диаграмму, изображенную на рис. XVII.14,*б*. Пограничная кривая p_1P является изотермой, точка P переходная, условно-нонвариантная. Если температура превращения t_n ниже температур эвтектик двух двойных систем A—B и A—C, то кривая превращения пересекает обе пограничные кривые Ee_1 и Ee_3, и мы получим диаграмму, изображенную на рис. XVII.15. Пограничная кривая P_1P_2, являющаяся кривой превращения,— изотерма.

Добавим еще, что на диаграммах (см. рис. XVII.14 и XVII.15) состав жидкости, находящейся при изменении температуры в равновесии с выделяющимися из нее кристаллами компонента A, изображается прямой, соединяющей фигуративную точку исходной жидкости с вершиной A и проходящей через поля обеих модификаций A_1 и A_2. Во время охлаждения системы при температуре выше t_n выделяется A_1, а при температуре t_n, т. е. когда фигуративная точка жидкости лежит на кривой превращения, происходит переход модификации A_1 в A_2 (температурная остановка). Далее фигуративная точка движется уже в поле A_2, что отвечает выделению этой модификации.

Если точка превращения t_n лежит ниже температуры тройной эвтектики, то, естественно, на ликвидусе нашей системы нет никаких особенностей, но в пространственной диаграмме при температуре появляется горизонтальная плоскость, которая отвечает процессу превращения модификации A_1 в модификацию A_2 в затвердевшей уже системе, так как это превращение происходит при одной и той же температуре, независимо от валового состава взятого сплава.

О тройных системах см. также работы [6—10].

ЛИТЕРАТУРА

1. *B. Roozeboom.* Die heterogenen Gleichgewichte vom Standpunkt der Phasenlehre. H. 3. Teil 2, 1913.
2. *Г. Г. Уразов.* Изв. ИФХА, 2, вып. 1, 97 (1922).
3. *Г. Тамман.* Руководство по гетерогенным равновесиям. Л., ОНТИ— Химтеорет, 1935.
4. *Д. А. Петров.* ЖФХ, 14, 1498 (1940).
5. *Д. А. Петров.* ЖФХ, 15, 510 (1941).
6. *Д. А. Петров.* Тройные системы. М., Изд-во АН СССР, 1953.
7. *Г. Мавинг.* Тройные системы. Л.— М., ОНТИ — Главная редакция литературы по черной и цветной металлургии, 1935.
8. *В. П. Древинг, Я. А. Калашников.* Правило фаз. Изд-во МГУ, 1964.
9. *Б. Е. Воловик, М. Е. Захаров.* Тройные и четверные системы. М., Гос. научно-техн. изд-во лит-ры по черной и цветной металлургии, 1948.
10. *М. Е. Захаров, М. В. Румянцев, В. Д. Туркин.* Диаграммы состояния двойных и тройных металлических систем. М.— Л., Металлургиздат, 1940.

Глава XVIII

ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ ТРОЙНЫХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ С ОБРАЗОВАНИЕМ СОЕДИНЕНИЙ ПРИ ОТСУТСТВИИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

КОНГРУЭНТНО ПЛАВЯЩЕЕСЯ СОЕДИНЕНИЕ

XVIII.1. Строение диаграммы состояния

Рассмотрим случай, когда в одной из двойных систем образуется конгруэнтно плавящееся соединение. Пусть дана тройная система A—B—C (рис. XVIII.1), и пусть в двойной системе A—B образуется соединение S, которое плавится конгруэнтно, но несколько диссоциированно при температуре плавления (диаграмма состояния вообще не рассматривает процессы, происходящие выше температуры плавления, за исключением расслоения жидкостей). Растворимость в жидком состоянии полная, а растворимость в твердом состоянии совершенно отсутствует. В этом случае систему A—B—C можно трактовать как первичную, образованную двумя вторичными системами A—S—C и B—S—C. Диаграмма нашей системы может быть разложена на диаграммы двух вторичных. Этим разложением вполне определяется строение диаграммы первичной системы A—B—C. Таким образом, на диаграмме (см. рис. XVIII.1) имеются две тройные эвтектические точки E_1 и E_2, пять эвтектик двойных систем (e_5 — эвтектика двойной системы C—S), шесть линий вторичного выделения (E_1e_1, E_1e_3, E_1e_5, E_2e_2, E_2e_4, E_2e_5) и четыре поля: $Ae_3E_1e_1$ — поле A, $Ce_1E_1e_5E_2e_2$ — поле C, $Be_2E_2e_4$ — поле B и $e_3E_1e_5E_2e_4$ — поле S. Двойная система C—S является общей системой для обеих вторичных систем A—S—C и B—S—C. Поэтому число эвтектик двойных систем не шесть, а пять. Поля C в системах A—S—C и B—S—C сливаются в одно; то же следует сказать и о поле S; поэтому в системе A—B—C вместо шести полей мы имеем четыре.

Линии вторичных выделений E_1e_5 и E_2e_5 на рис. XVIII.1 сливаются в одну линию E_1E_2 с максимальной точкой e_5. Если же химическому соединению S в системе A—B отвечает сингулярная точка, то эти линии в точке e_5 образуют друг с другом некоторый угол (подробно см. раздел XVIII.2). Стрелки на пограничных линиях и на сторонах треугольников указывают направление падения температуры. Обращаем внимание читателя на то, что треугольники ASC и BSC, отвечающие вторичным системам, не равносторонние; таким образом, при сложении двух диаграмм для получения первичной они подвергаются некоторой деформации, аналогично тому, что имеет место при сложении диаграмм двойных систем (см. раздел IV.6). Разделение треугольной диаграммы первичной системы на диаграммы вторичных тройных систем называется триангуляцией (Н. С. Курнаков).

Остановимся еще на линии SC. С одной стороны, она отвечает двойной системе S—C, а с другой — разрезу (или сечению) тройной системы A—B—C. Такие разрезы тройной системы, которые представляют собой двойные системы, называются квазибинарными разрезами, или квазибинарными сечениями. Слово «квази» означает «как будто», «как бы»; следовательно, квазибинарное сечение — это как бы бинарное, т. е. как бы двойное сечение. На самом же деле оно является вовсе не «как бы» двойным, а настоящим двойным сечением, поэтому правильнее было бы называть такие сечения не квазибинарными, а просто бинарными. Однако термин «квазибинарное сечение» уже настолько укоренился, что трудно заменить его другим.

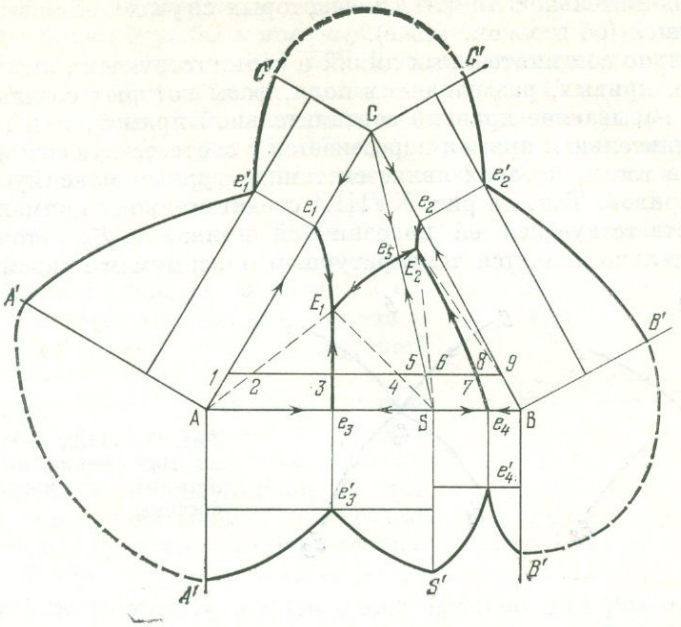


Рис. XVIII.1. Плоская диаграмма состояния тройной системы с образованием конгруэнтно плавящегося двойного химического соединения

Если в системе A—B—C образуется два конгруэнтно плавящихся соединения S_1 и S_2, то обе линии S_1C и S_2A являются квазибинарными сечениями.

Что касается пограничных кривых (кривых вторичного выделения), то они могут быть двух родов — срединные и боковые (см. раздел XVII.2). Если находящиеся в равновесии с раствором две твердые фазы содержат вместе все три компонента (такими фазами в нашей системе будут, например, S и C), то соответствующая пограничная кривая называется срединной; если же такие фазы содержат вместе лишь два компонента (например, фазы A и C или фазы S и A), то соответствующая пограничная кривая называется боковой. В нашем случае E_1E_2 — единственная срединная пограничная кривая, все остальные пограничные кривые — боковые.

Скажем еще несколько слов по поводу точки e_5 — эвтектики двойной системы S—C, общей для обеих вторичных тройных систем A—S—C и B—S—C. На рис. XVIII.2,*а* дано изображение этой точки в пространстве вместе с четырьмя сходящимися в ней линиями: Ce_5 — ветвь ликвидуса системы S—C, отвечающая кристаллизации C; Se_5 — ветвь ликвидуса той же системы, отвечающая кристаллизации S; e_5E_1 и e_5E_2 — две ветви кривой выделения C и S. Составим себе представление о форме поверхности ликвидуса в окрестности точки e_5. По линии Ce_5S поверхность поднимается в двух противоположных направлениях, а по линии E_1E_2, пересекающейся с линией Ce_5S, поверхность опускается тоже в двух противоположных направлениях. Такие точки, представляющие собой пересечение двух лежащих на некоторой поверхности линий, причем на одной из этих линий эти точки являются самыми высокими, а на другой — самыми низкими, называются перевальными (седловинными) точками (по сходству их с перевальными или седловинными точками горных хребтов), или точками Ван Рейна. На плоской диаграмме эти точки изображают схематично так, как показано на рис. XVIII.2,*б*.

Прямая, аналогичная прямой SC (см. рис. XVIII.1), соединяющая фигуративные точки двух кристаллических фаз, называется соединительной пря-

мой, или соединительной линией. В некоторых случаях ее называют сингулярной секущей (об этом см. ниже).

Относительно соединительных линий и соответствующих им пограничных кривых (т. е. кривых, разделяющих поля, фазы которых соединяют линии) имеется так называемое правило соединительной прямой, или правило Ван Рейна: соединительная прямая пересекается с соответствующей ей пограничной кривой в точке, которая является температурным максимумом этой пограничной кривой. Так, на рис. XVIII.1 соединительная прямая SC пересекается с соответствующей ей пограничной кривой E_1E_2 в точке e_5, которая действительно является температурным максимумом кривой E_1E_2. Если

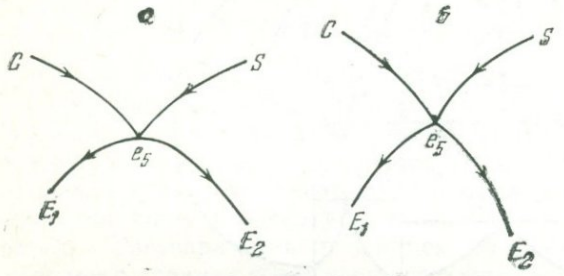


Рис. XVIII.2. Седловинная точка Ван Рейна на квазибинарном сечении диаграммы тройной системы

соединительная прямая не пересекает соответствующую ей пограничную кривую, как это имеет место в системах с образованием инконгруэнтно плавящегося соединения (см. ниже), то температурному максимуму на этой кривой отвечает точка пересечения ее продолжения с соединительной прямой. При применении правила Ван Рейна необходимо обращать внимание на соответствие соединительной прямой и пограничной кривой; если они не соответствуют друг другу, то точка их пересечения (или пересечения первой линии с продолжением второй) не будет температурным максимумом. Так, например, на рис. XVIII.1 пересечение соединительной прямой SC с продолжением пограничной кривой E_2e_2 не будет отвечать температурному максимуму на последней. Правило Ван Рейна позволяет находить температурные максимумы на пограничных кривых, а значит, и направление падения температуры на них в сложных случаях, когда их положение видно не так ясно, как на кривой E_1E_2 (см. рис. XVIII.1).

XVIII.2. Политермические и изотермические сечения

При рассмотрении вертикальных (политермических) сечений ограничимся лишь одним примером. На рис. XVIII.3 дан такой разрез по линии *1—9* (см. рис. XVIII.1). Этот разрез получается соположением двух разрезов *1—5* вторичной системы A—S—C и *5—9* вторичной системы B—S—C. Конечно, это соположение не может быть достигнуто простой постановкой обоих разрезов рядом друг с другом; кроме этой постановки, указанные разрезы должны быть подвергнуты некоторой деформации, определяющейся тем, что выражения концентрации по линии разрезов вторичных систем не совпадают с ее выражениями на разрезе первичной системы. Так, концентрации на разрезе первой вторичной системы выражены в процентах или долях веществ A, S и C, на разрезе второй вторичной системы — в процентах или долях веществ B, S и C, а на разрезе первичной системы — в процентах или долях A, B и C. Эта деформация состоит в некоторых горизонтальных передвижениях точек вторичных разрезов, которые, однако, не изменяют порядка этих точек; таким образом, первичный разрез будет содержать все точки, линии и площади вторичных разрезов. Полагаем, что этих пояснений достаточно для понимания разреза, изображенного на рис. XVIII.3.

На рис. XVIII.4 изображены горизонтальные, т. е. изотермические разрезы, которые тоже могут быть получены соположением разрезов вторичных систем. Первое сечение (см. рис. XVIII.4, *а*) проведено при температуре ниже эвтектических точек двойных систем A—S и S—B и точки плавления компонента C, но выше эвтектических температур систем A—S, B—S и S—C. Второе сечение (см. рис. XVIII.4, *б*) проведено при температуре, лежащей между точками плавления тройных эвтектик, с одной стороны, и всех эвтектик двойных систем, с другой. Наконец, третье сечение (см. рис. XVIII.4, *в*) проведено при температуре, лежащей между точками плавления тройных эвтектик, и соответствует полному отвердению вторичной системы A—S—C и частичному — вторичной системы B—S—C.

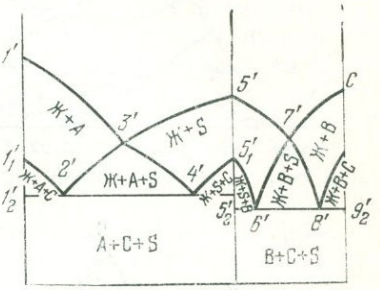


Рис. XVIII.3. Политермический разрез *1—9* (см. рис. XVIII.1)

Если образующееся в двойной системе соединение не диссоциировано в жидком состоянии, то отвечающая ему точка на диаграмме системы A—B — сингулярная. В этом случае на пространственной диаграмме тройной системы, проекция которой изображена на рис. XVIII.5,*а*, по направлению от *S* к *C* идет так называемое сингулярное ребро, т. е. кривая линия, по которой пересекаются два крыла поверхности ликвидуса, причем углы между этими крыльями в точках линии их пересечения отличны от прямых. Благодаря этому пересечение поверхности ликвидуса с вертикальной плоскостью, параллельной стороне треугольника *AB* (стороне, отвечающей двойной системе, в которой образуется соединение), в окрестности точки *S* ребра *SC* представляет собой пару кривых, пересекающихся в этой точке. Здесь наблюдается полная аналогия с диаграммами состояния двойных систем (окрестность сингулярной точки), в которых образуется соединение, не диссоциированное в жидком состоянии. Обращает на себя внимание то, что сингулярное ребро проходит не только через поле соединения S, но и продолжается в поле компонента C. На рис. XVIII.4, *б* видно, что на сингулярном ребре — проекции ребра пространственной диаграммы — происходит пересечение изотерм как в поле соединения S, так и в поле компонента C.

На рис. XVIII.5,*б* изображена аналогичная диаграмма для случая, когда образующееся двойное соединение S несколько диссоциировано при температуре плавления. Вместо сингулярного ребра здесь имеем линию *SC*, точки которой являются проекциями максимумов для линий пересечения поверхности ликвидуса пространственной диаграммы вертикальными сечениями, параллельными стороне треугольника *AB*. Таким образом, на этой поверхности вдоль линии *SC* проходит сводообразное возвышение как в поле S, так и в поле C, на плоской диаграмме на линии *SC* нет излома изотерм, так как каждая изотерма плавно переходит через максимум или минимум на этой линии и продолжается по другую ее сторону. Если соединение не диссоциировано в жидком состоянии, то для простейших случаев изотермы будут прямолинейными. Однако в более сложных случаях они могут быть искривлены, например, когда соединение S ассоциировано и его ассоциированные молекулы частично диссоциируют на простые в расплавах, содержащих другие компоненты. Если система A—B рациональна, то соединительную линию *SC* называют сингулярной секущей. Таким образом, соединительная линия называется сингулярной секущей, если фазы, фигуративные точки которых они соединяют, не диссоциированы в жидком состоянии. Иногда соединительную линию *SC* называют сингулярной секущей и в том случае, когда соединение S несколько диссоциировано при температуре плавления, хотя такое употребление этого термина неправильно.

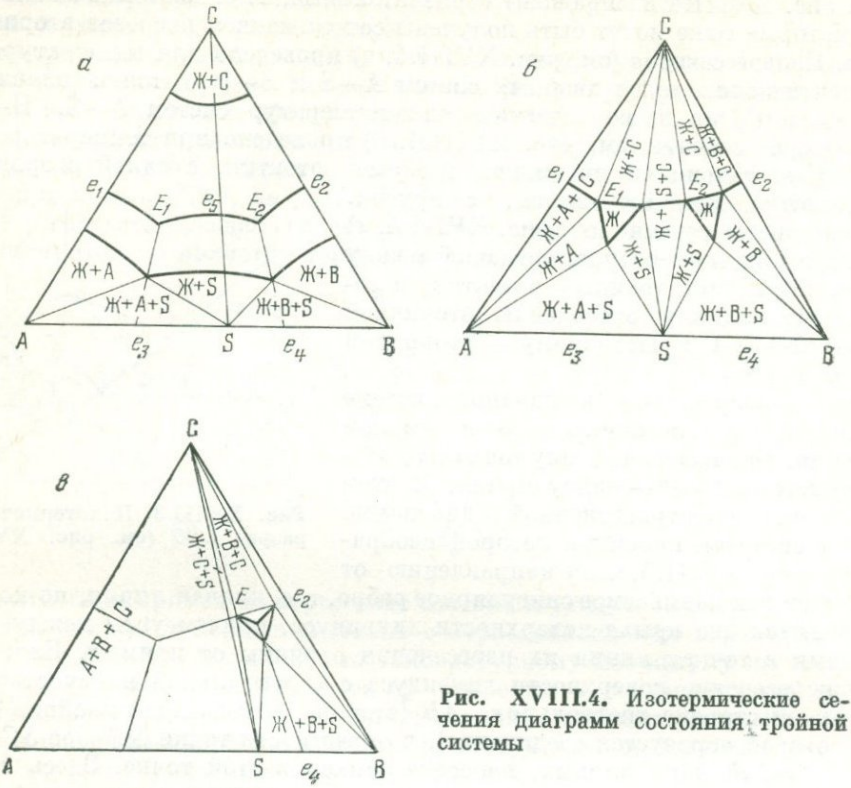


Рис. XVIII.4. Изотермические сечения диаграмм состояния тройной системы

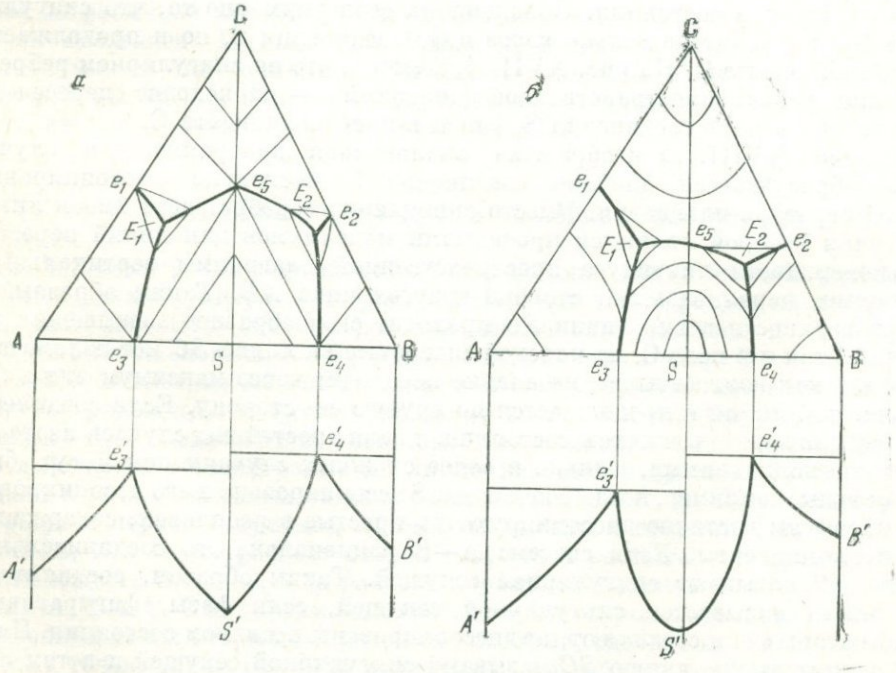


Рис. XVIII.5. Диаграмма состояния тройной системы с образованием конгруэнтно плавящегося (*а*) и недиссоциированного (*б*) двойного соединения (с изотермами)

XVIII.3. Метод триангуляции

Если соединение S плавится конгруэнтно, то независимо от того, диссоциировано ли оно в жидком состоянии или нет, вторичные системы A—S—C и B—S—C можно сложить и получить первичную систему A—B—C. Очевидно, что и, наоборот, система A—B—C может быть разложена на две вторичные системы A—S—C и B—S—C. Такое разложение тройной системы (триангуляция) на вторичные может быть произведено, если в системе образуется не одно, а два или больше двойных соединений (состоящих из двух компонентов системы), а также соединения тройные. Два или большее число двойных соединений могут образоваться как в одной из входящих в тройную двойных систем (например, соединения AB, A_2B, AB_2), так и в различных (например, соединения AB, BC, AC и т. д.). Схематическая диаграмма (диаграмма, лишенная таких своих элементов, как эвтектические точки и пограничные кривые) изображена на рис. XVIII.4,*в*.

Триангуляция, т. е. разложение первичной системы на вторичные, представляет общий метод физико-химического анализа, систематически разработанный Н. С. Курнаковым с сотрудниками (см. гл. XXIX). В настоящей главе приведем лишь два примера.

Пусть в системе A—B образуется соединение S_1, а в системе A—C — соединение S_2 (рис. XVIII.6). Легко выделить первую вторичную систему $A—S_1—S_2$. Далее на диаграмме имеется еще четырехугольник S_1S_2CB, который может быть разбит одной из своих диагоналей на два треугольника. Здесь возможны два варианта: при первом из них разбиение производится диагональю S_1C (изображена сплошной линией), при втором — диагональю S_2B (пунктирная линия). Далеко не безразлично, как производить это разбиение: при первом варианте (рис. XVIII.7, *а*) разрез S_1C будет квазибинарным, т. е. соединение S_1 будет образовывать с компонентом C двойную систему, а при втором варианте (рис. XVIII.7, *б*) таким разрезом будет S_2B, т. е. соединение S_2 будет образовывать с компонентом B двойную систему. Другими словами, в первом варианте смешение S_1 с C_1 не вызовет химической реакции, а смешение S_2 с B вызовет реакцию вытеснения $S_2 + B = S_1 + C$, во втором же варианте, наоборот, смешение S_2 с B не вызовет реакции, а смешение S_1 с C вызовет, и она пойдет по уравнению $S_1 + C = S_2 + B$.

Значит, разбивающую диагональ следует провести таким образом, чтобы она соединяла фигуративные точки веществ, могущих быть компонентами двойной системы. Если S_1C — квазибинарное сечение, то сплавы, фигуративные точки которых лежат на S_1C, затвердевают как двойные, а те, точки которых лежат на S_2B, — как тройные. Если же квазибинарное сечение S_2B, а не S_1C, то сплавы ведут себя наоборот.

Разбивающую диагональ находят, по Гюртлеру (1920), следующим образом: изучают микроструктуру сплава, отвечающего по составу точке пересечения D диагоналей S_1C и S_2B; если при этом находят фазы S_1 и C, то следует провести диагональ S_1C, а если найдены фазы S_2 и B, — то диагональ S_2B. Для большей уверенности можно несколько расширить исследование и изучить сплавы, фигуративные точки которых лежат в разрезах S_1C и S_2B, и по поведению этих сплавов решить вопрос о выборе диагонали. Этот способ применим только тогда, когда образующиеся соединения плавятся конгруэнтно. Если способ Гюртлера почему-либо применить нельзя, то приходится решать вопрос о квазибинарном разрезе гораздо более длинным путем с помощью обычного изучения системы и определения элементов ее диаграммы.

Рассмотрим теперь систему A—B—C с образованием одного конгруэнтно плавящегося тройного соединения S (см. рис. XVIII.5, *а*). В этом случае первичная система A—B—C разбивается на три вторичные A—S—B, A—S—C

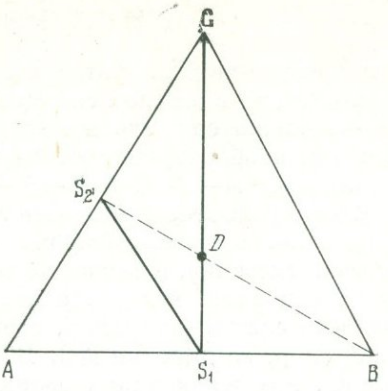


Рис. XVIII.6. Схематическая диаграмма состояния тройной системы, в двух двойных системах которой образуется инконгруэнтно плавящееся соединение

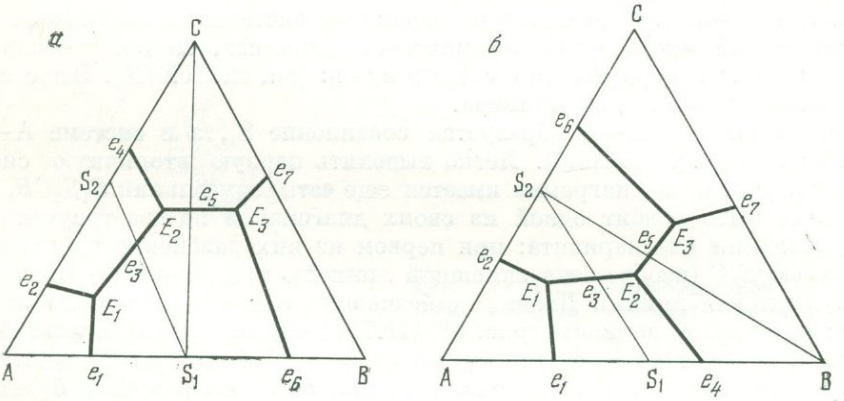


Рис. XVIII.7. Детальная диаграмма (рис. XVIII.6) с квазибинарными сечениями S_1C, S_1S_2 (*а*) и S_2B, S_1S_2 (*б*)

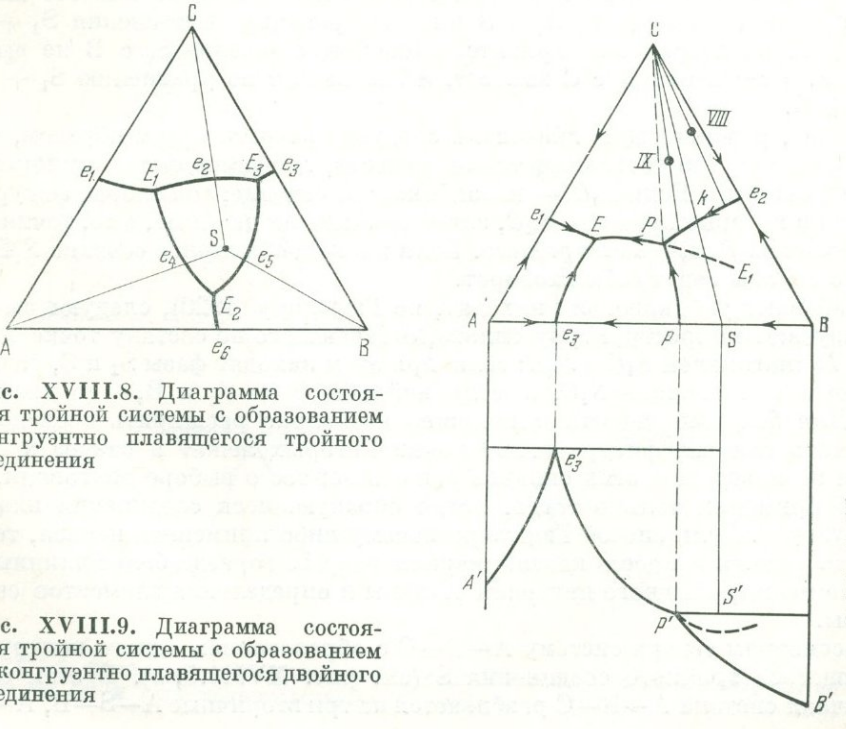


Рис. XVIII.8. Диаграмма состояния тройной системы с образованием конгруэнтно плавящегося тройного соединения

Рис. XVIII.9. Диаграмма состояния тройной системы с образованием инконгруэнтно плавящегося двойного соединения

и B—S—C. Триангуляция диаграммы производится сечениями, соединяющими фигуративную точку соединения с фигуративными точками компонентов A, B, C, т. е. прямыми AS, BS и CS. Структура диаграммы ясно показана на рис. XVIII.8. Точка S является максимумом поверхности ликвидуса, т. е. наиболее высокой точкой куполообразной части этой поверхности. Из сказанного не следует, что химическое соединение обязательно плавится выше компонентов, так как максимум лежит лишь выше точек своей ближайшей окрестности, а более удаленные точки поверхности могут быть расположены и выше его.

В системах, диаграммы которых изображены на рис. XVIII.7 и XVIII.8, образуются соединения, которые несколько диссоциированы при температуре плавления. Если же эти соединения в жидком состоянии не диссоциированы, то пограничные кривые будут пересекаться друг с другом на соединительных линиях под углом, а точки S_1, S_2 и S будут сингулярными. Точка S на рис. XVIII.5, *а* будет не вершиной купола, а более или менее заостренной, а линии AS, BS и CS станут сингулярными ребрами.

ИНКОНГРУЭНТНО ПЛАВЯЩЕЕСЯ СОЕДИНЕНИЕ

XVIII.4. Инконгруэнтные процессы, связанные с кристаллизацией соединения

Рассмотрим сначала случай, когда инконгруэнтно плавящееся соединение образуется в одной из двойных систем. Дана тройная система A—B—C (рис. XVIII.9). Пусть в двойной системе A—B образуется соединение S, которое плавится инконгруэнтно; как и в предыдущем разделе, предполагается, что растворимость в жидком состоянии полная, а растворимость в твердом состоянии отсутствует. Так как соединение плавится инконгруэнтно, то нашу систему A—B—C нельзя трактовать как образованную двумя вторичными A—S—C и B—S—C. Однако поверхность ликвидуса и в этом случае будет состоять из четырех полей в согласии с принципом соответствия, так как каждому насыщенному в отношении одной фазы раствору должно отвечать свое поле, а таких фаз — четыре: A, B, C и S. Поверхность ликвидуса, таким образом, будет иметь некоторое сходство с аналогичной поверхностью системы в случае образования конгруэнтно плавящегося соединения, т. е. будет содержать четыре поля, пять пограничных кривых и две нонвариантные точки; но теперь эти элементы расположены несколько иначе, и некоторые из них обладают другим характером.

Начнем с того, что теперь соединительная прямая CS не отвечает квазибинарному сечению. Одна из нонвариантных точек не лежит в треугольнике, образованном фигуративными точками твердых фаз, равновесие которых с соответствующим раствором изображается этой нонвариантной точкой; так, точка P, отвечающая равновесию твердых фаз BSC, поля которых сходятся в этой точке, лежит не в треугольнике BSC, а в треугольнике ASC. Поэтому точка P не может быть эвтектической точкой, а отвечающий ей и происходящий при отнятии теплоты процесс будет не процессом кристаллизации эвтектики, а некоторым другим. Чтобы понять его сущность, обратимся сначала к эвтектическому процессу: пусть при этом процессе из жидкости Ж при отнятии теплоты выделяются фазы V_1, V_2 и V_3, причем эти фазы могут быть и компонентами, и соединениями; этот процесс можно представить схемой

$$Ж \rightleftarrows V_1 + V_2 + V_3. \qquad (I)$$

Аналогичные схемы будем писать таким образом, чтобы переход от левой части их к правой соответствовал процессу, идущему с выделением теплоты. В этом случае фигуративная точка жидкой фазы (Ж на рис. XVIII.10, *а*)

лежит внутри треугольника $V_1V_2V_3$, вершинами которого являются фигуративные точки фаз V_1, V_2, V_3, так как фаза (жидкость) может быть получена смешением трех других фаз (см. раздел XVI.1); конечно, обратно она может быть разложена на них только при таком расположении фигуративных точек.

По В. Мейергофферу, фаза называется конгруэнтной с остальными, если она может рассматриваться как сочетание этих остальных; в противном

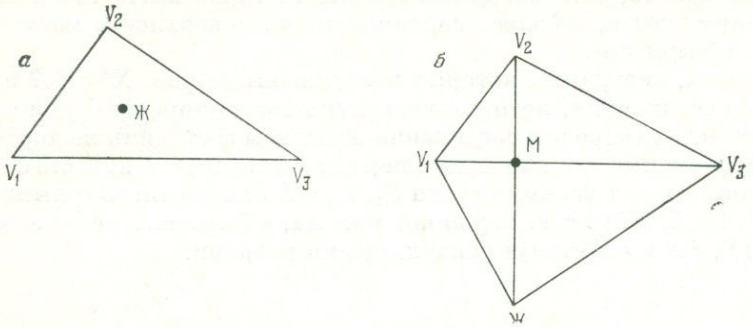


Рис. XVIII.10. Расположение фигуративных точек жидкой фазы Ж и трех твердых фаз V_1, V_2, V_3 при конгруэнтном (*а*) и инконгруэнтном (*б*) процессах

случае она инконгруэнтна с ними. Так, фаза Ж на рис. XVIII.10, *а* конгруэнтна с фазами V_1, V_2 и V_3. Если при каком-либо процессе жидкая фаза конгруэнтна с равновесными твердыми фазами, то процесс носит название конгруэнтного; если же жидкая фаза во время некоторого процесса не конгруэнтна с равновесными твердыми фазами, то этот процесс называется инконгруэнтным. Кристаллизация тройной эвтектики — конгруэнтный процесс. Таким же процессом является одновременное выделение двух твердых фаз из жидких, отвечающих пограничной линии, так как здесь последняя фаза конгруэнтна с выделяющимися фазами и с новым раствором, образованным из нее в результате выделения [1]. Раствор (рис. XVIII.10, *а*) конгруэнтный с тремя твердыми фазами V_1, V_2, V_3, находящимися с ним в равновесии, называется моногенетичным.

Рассмотрим теперь расположение точек на рис. XVIII.10, *б*: фигуративная точка жидкости Ж лежит вне треугольника $V_1V_2V_3$, образованного фигуративными точками твердых фаз, находящимися с ней в равновесии. Ясно, что в этом случае процесс, протекающий между этими фазами, не является эвтектическим, так как из жидкой фазы не могут одновременно без изменения ее состава выделяться фазы V_1, V_2 и V_3. Чтобы решить вопрос, какой процесс возможен в этом случае, соединим все точки фаз прямыми, причем образуется четырехугольник $ЖV_1V_2V_3$, и проведем в нем диагонали $ЖV_2$ и V_1V_3. Смесь М может быть получена смешением фаз Ж и V_2; с другой стороны, она может быть разложена на фазы V_1 и V_3; таким образом, возможный процесс изобразится схемой

$$Ж + V_2 \rightleftarrows V_1 + V_3. \qquad (II)$$

Этот процесс, как и эвтектический, обратим: при отнятии теплоты (охлаждении) одна из твердых фаз, именно V_2, будет растворяться, а две другие — V_1 и V_3 — выделяться; при подводе же теплоты (нагревании) фазы V_1 и V_3 будут растворяться с одновременным выделением твердой фазы V_2. Теперь фаза Ж не конгруэнтна с фазами V_1, V_2 и V_3; таким образом, процесс будет инконгруэнтным. Нонвариантный инконгруэнтный процесс, во время

[1] Было предложено называть такой процесс квазиконгруэнтным, но этот термин не получил распространения.

которого некоторые фазы растворяются, а другие выделяются, носит название перитектического. С ним мы уже встретились, рассматривая двойные системы (см. раздел VIII.3). Точка, которая изображает состояние жидкой фазы во время этого процесса, носит название перитектической, или просто перитектики. Иначе такая точка называется точкой превращения, или переходной точкой.

Раствор, находящийся в равновесии с тремя фазами таким образом, что при отнятии от системы теплоты одна фаза растворяется, а две другие выделяются, называется бигенетичным раствором. Наш раствор (рис. XVIII.10,*б*) бигенетичен.

Ниже мы увидим, что могут быть перитектические точки такого рода, что при отнятии теплоты от системы в жидкой фазе растворяются две твердые фазы, а одна выделяется; раствор, отвечающий таким точкам, называется тригенетичным.

Так как в рассматриваемом процессе жидкая фаза находится в равновесии с тремя твердыми, то точку *Ж* называют тройной перитектической точкой, или тройной перитектикой. В тройном перитектическом процессе при отнятии теплоты количества жидкости и одной из твердых фаз (V_2) уменьшаются, а количества двух других твердых фаз (V_1 и V_3) увеличиваются. Следовательно, этот процесс может закончиться трояким образом в зависимости от количества присутствующих фаз. Во-первых, жидкость может быть целиком израсходована до полного израсходования растворяющейся фазы, и процесс кристаллизации, таким образом, закончится; затвердевший сплав при этом состоит из смеси трех фаз (V_1, V_2, и V_3) и называется тройным перитектическим сплавом, а иногда сокращенно — тройной перитектикой. Во-вторых, жидкая и растворяющаяся твердая фаза могут израсходоваться одновременно, в полностью затвердевшем сплаве будут присутствовать только две фазы (V_1 и V_3). Наконец, растворяющаяся фаза может израсходоваться раньше жидкой. Тогда после окончания нонвариантного перитектического процесса начнется моновариантный, так как наша система будет состоять из находящихся в равновесии трех фаз: одной жидкой и двух твердых, и при продолжающемся отнятии теплоты эти две твердые фазы будут продолжать выкристаллизовываться из жидкой. Полное затвердевание в тройной перитектической точке не будет достигнуто, и фигуративная точка жидкости сойдет с нее и направится по соответствующей пограничной кривой. Отсюда следует, что одна из трех пограничных линий, сходящихся в тройной перитектической точке, идет, понижаясь по мере удаления от нее.

Чтобы выяснить, как идут две другие пограничные кривые, представим себе систему, состоящую из фаз Ж, V_1, V_2, V_3, которые находятся в равновесии в тройной перитектической точке, и начнем сообщать этой системе теплоту. Тогда процесс, изображаемый уравнением (II), пойдет в обратном направлении, т. е. фазы V_1 и V_3 будут растворяться, а фаза V_2 — выделяться. Этот нонвариантный процесс (четыре фазы: Ж, V_1, V_2 и V_3) может закончиться трояко. Во-первых, обе растворяющиеся фазы V_1 и V_3 могут израсходоваться одновременно. Останутся жидкость и твердая фаза, которая выделялась при нонвариантном перитектическом процессе. При продолжающемся подводе теплоты она теперь будет растворяться — процесс станет дивариантным (в равновесии две фазы: Ж и V_2), и фигуративная точка жидкости сойдет с перитектической и будет двигаться в поле фазы V_2. Во втором случае сначала израсходуется фаза V_1; в равновесии останутся три фазы: V_2, V_3 и Ж, и процесс из нонвариантного перейдет в моновариантный, а соответствующая пограничная кривая пойдет, повышаясь от тройной перитектической точки. Наконец, первой может израсходоваться фаза V_3; этот случай вполне аналогичен второму, и граница полей фаз V_1 и V_2 пойдет, тоже повышаясь от тройной перитектической точки. Таким образом, три пограничные кривые, сходящиеся в тройной перитектической точке, расположены следующим обра-

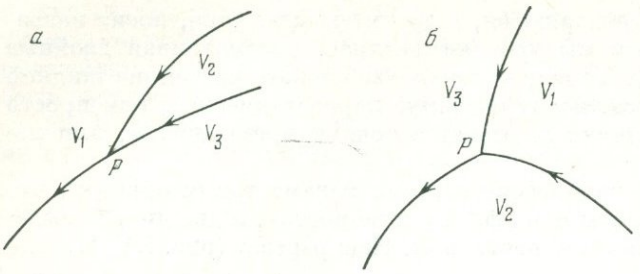


Рис. XVIII.11. Точка двойного подъема на пространственной (*а*) и плоской (*б*, схема) диаграммах

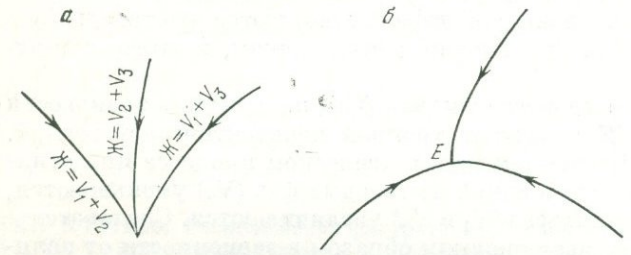


Рис. XVIII.12. Тройная эвтектическая точка на пространственной (*а*) и плоской (*б*, схема) диаграммах

зом: одна из них отходит от тройной перитектической точки, понижаясь, а две другие — повышаясь.

На рис. XVIII.11, *а* дано изображение соответствующей области пространственной диаграммы, а на рис. XVIII.11, *б* — плоской диаграммы, причем стрелки показывают направление падения температуры.

Если вообразить себя стоящим в перитектической точке, то одна пограничная кривая пойдет, понижаясь от наблюдателя, а две другие — повышаясь; поэтому указанная перитектическая точка называется точкой двойного подъема. Раствор, отвечающий ей, бигенетичен. Существуют системы с другой тройной перитектической точкой — точкой двойного спуска; отходя от нее, две пограничные кривые опускаются, а одна поднимается; раствор, отвечающий такой точке, тригенетичен.

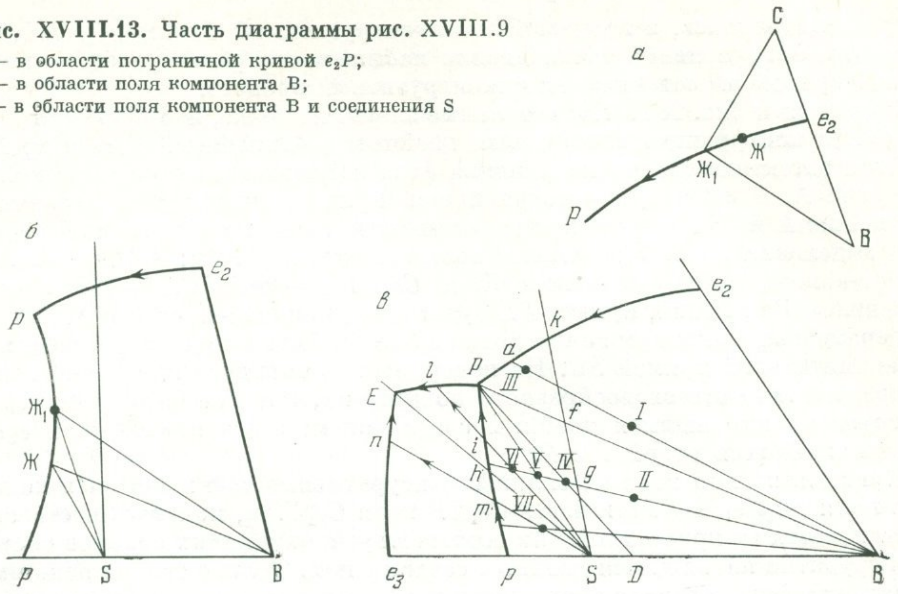
На рис. XVIII.12 изображены для сравнения области ликвидуса в окрестности тройной эвтектической точки на пространственной и плоской диаграммах; все три пограничные кривые отходят от нонвариантной точки, повышаясь, и каждой из них при отнятии теплоты от системы отвечает процесс выделения двух фаз из жидкости. Раствор, как сказано выше, моногенетичен. Тройная эвтектическая точка может быть названа точкой тройного подъема, но этот термин не употребляется.

Если мы имеем нонвариантное равновесие, т. е. три твердые фазы находятся в равновесии с жидкостью, то легко отличить конгруэнтное равновесие от инконгруэнтного по следующему признаку. Удалим твердые фазы и будем отводить от системы теплоту; если равновесие было конгруэнтным, оно останется нонвариантным, т. е. все три твердые фазы будут выделяться из жидкой, а состав последней будет оставаться неизменным; при кристаллизации температура остается постоянной. Если равновесие было инконгруэнтным, то оно не может остаться нонвариантным, так как была удалена растворяющаяся фаза,— оно станет моно- или дивариантным, состав жидкой фазы и температура при кристаллизации будут изменяться.

XVIII.5. Пути кристаллизации расплавов

Вернемся к диаграмме тройной системы, изображенной на рис. XVIII.9. Процесс, соответствующий пограничной кривой e_3E, нами уже выяснен: при понижении температуры из раствора выделяются две фазы: S и A. Выясним,

Рис. XVIII.13. Часть диаграммы рис. XVIII.9
а — в области пограничной кривой e_2P;
б — в области поля компонента B;
в — в области поля компонента B и соединения S



какие процессы отвечают движению фигуративной точки жидкости по пограничным кривым e_2P и pP. Рассмотрим сначала процессы, происходящие вдоль кривой e_2P. На рис. XVIII.13, *а* представлена схематично соответствующая часть диаграммы рис. XVIII.9, причем соответствующие точки обозначены тождественными буквами. Рассмотрим двояконасыщенный раствор Ж. Понизим немного температуру, тогда в результате протекшего процесса фигуративная точка раствора перейдет из точки $Ж$ в $Ж_1$. Соединим точку $Ж_1$ прямыми с точками B и C, при этом получим треугольник $BЖ_1C$, внутри которого точка $Ж$ исходного раствора. Можно считать, что при имевшем место понижении температуры раствор Ж перешел в раствор $Ж_1$ с выделением твердых фаз C и B, иначе говоря, раствор Ж распался на $Ж_1$ и твердые фазы S и B. Рассматривая растворы Ж и $Ж_1$ в качестве разных фаз, можно считать, что раствор Ж конгруэнтен с фазами $Ж_1$, B и C, т. е. что процесс, отвечающий движению фигуративной точки по пограничной линии e_2P, является конгруэнтным.

Рассмотрим теперь процесс, происходящий вдоль пограничной кривой pP. На рис. XVIII.13, *б* представлена схематично в увеличенном масштабе соответствующая часть диаграммы рис. XVIII.9, причем соответствующие точки обозначены тождественными буквами. Имеем снова двояконасыщенный раствор Ж. Понизим немного температуру; в результате протекшего процесса фигуративная точка перейдет из $Ж$ в $Ж_1$. Соединив последнюю точку с точками B и S, видим, что точка $Ж$ исходного раствора находится вне треугольника $Ж_1BS$; поэтому нельзя считать, что раствор Ж перешел в раствор $Ж_1$ с выделением твердых фаз B и S. Чтобы решить вопрос о том, что же произошло, соединим еще точку $Ж$ с точками S и $Ж_1$ и в четырехугольнике $SЖЖ_1B$ проведем диагональ $ЖB$; другая диагональ $Ж_1S$ была уже проведена как сторона треугольника $Ж_1SB$. Теперь совершенно ясно, что во время понижения температуры имел место процесс

$$Ж + B = Ж_1 + S$$

или же обратный процесс

$$Ж_1 + S = Ж + B.$$

Но так как исходный раствор — Ж, то второй процесс не мог идти и, значит, во время произведенного нами понижения температуры фаза B растворялась,

а фаза S выделялась, и процесс был инконгруэнтным. Таким образом, при движении фигуративной точки двояко насыщенного раствора вдоль пограничной кривой pP совершается инконгруэнтный процесс.

Вернемся к рис. XVIII.9; остальные элементы те же, что и на диаграмме системы с конгруэнтно плавящимся двойным соединением, а именно: E — тройная эвтектическая точка (жидкая фаза находится здесь в равновесии с твердыми A, S и C); e_1E — пограничная кривая, отвечающая вторичному выделению A и C; e_3E — тоже пограничная кривая, но отвечающая вторичному выделению A и S. Укажем еще поля нашей диаграммы: Ae_1Ee_3 — поле A, e_3EPp — поле S, pPe_2B — поле B и Ce_1EPe_2 — поле C. В соответствии с правилом Ван Рейна, кривая PE будет идти, понижаясь от P к E, так как температурный максимум на ней должен был бы быть в точке пересечения PE с соединительной прямой SC. На поверхности ликвидуса пространственной диаграммы нет того сводообразного повышения, которое было у системы с конгруэнтно плавящимся двойным соединением; здесь поверхность e_3EPp будет понижаться от pP к e_3E.

Кристаллизация жидких сплавов, фигуративные точки которых попадают в поля Ae_3Ee_1, e_3EPp и часть Ce_1EP поля Ce_1EPe_2, ничем существенным не отличается от кристаллизации соответствующих жидких сплавов системы с конгруэнтно плавящимся двойным соединением. Только теперь надо иметь в виду, что фигуративная точка соединения находится вне его поля; однако это не вызывает никаких изменений в графических построениях. Если фигуративная точка исходного раствора попадает в поле e_3EPp соединения S, то следует соединить его фигуративную точку с точкой S; при выделении соединения фигуративная точка раствора будет двигаться по полученной прямой, удаляясь от S. Если же фигуративная точка исходного раствора попадает в поле B или часть CPe_2 поля C (см. рис. XVIII.9), то кристаллизация идет существенно иначе. Прежде всего, следует указать, что соединительная прямая SC разбивает общую площадь поля B и CPe_2 (части поля C) на две части: SCB и $SCPp$. Если фигуративная точка исходного раствора попадает в треугольник SCB, то система после затвердевания будет представлять смесь фаз S, B и C. Если же фигуративная точка попадает в площадь $SCPp$, то эта точка лежит в треугольнике ASC, и система после затвердевания будет представлять собой смесь фаз A, S и C.

Рассмотрим подробно процесс кристаллизации. Начнем с поля B (см. рис. XVIII.9); соединительной прямой SC оно разделяется на две части Ske_2B и $SkPp$. Если фигуративная точка исходного раствора попадает в часть Ske_2B, то, как указано выше, после затвердевания будем иметь смесь фаз B, S и C, а если в часть $SkPp$ — то смесь A, S и C.

На рис. XVIII.13, *в* в увеличенном масштабе изображена часть диаграммы, прилегающая к фигуративной точке компонента B. Пусть дан сплав I. Затвердевание его начинается выделением компонента B, причем фигуративная точка жидкой фазы двигается по прямой Ba от I к a. По достижении точки a фигуративная точка начнет двигаться по пограничной кривой e_2P от a к P, причем происходит вторичное выделение B и C. Когда она достигнет точки тройной перитектики P, начнется нонвариантный перитектический процесс: выпавшие ранее кристаллы B будут теперь растворяться, а кристаллы C и S выделяться. Так как в исходном сплаве компонента B было больше, чем это нужно для связывания всего A в соединение S (фигуративная точка I его лежала правее соединительной прямой, а точки последней изображают составы системы, в которых отношение количества A и B как раз такое же, как в химическом соединении S), то при перитектическом процессе жидкость израсходуется раньше, чем B, и останется затвердевшая смесь кристаллов S, C и B. Аналогичным образом затвердевают все сплавы, составы которых изображаются точками, лежащими в площади Be_2kf.

Пусть теперь дан сплав, точка которого II лежит в площади BfS. Затвер-

девание его тоже начинается кристаллизацией B; когда же фигуративная точка жидкости дойдет до кривой двояконасыщенных растворов pP (точка h), начинается инконгруэнтный моновариантный процесс растворения B и выделения S, который продолжается до достижения фигуративной точкой раствора точки тройной перитектики; здесь начинается перитектический нонвариантный процесс, который, как и для сплава I, кончается полным затвердеванием в смесь кристаллов S, B и C.

Перейдем к рассмотрению кристаллизации сплавов, фигуративные точки которых попадают в часть $SkPp$ поля B, лежащую левее соединительной прямой. Соединим точки S и P прямой SP; это прямая разделит только что упомянутую фигуру $SkPp$ на две: SPk и SPp. Рассмотрим, как протекает процесс затвердевания сплавов, фигуративные точки которых попадают в первую часть SPk, для чего воспользуемся сплавом III, точка которого лежит выше прямой PB, т. е. в треугольнике fPk. Сначала происходит кристаллизация B; она продолжается до достижения фигуративной точкой жидкости пограничной кривой e_2P (точка a), после чего идет совместная кристаллизация B и C, а указанная точка движется по кривой e_2P от a к P. Придя в точку P, она останавливается, так как начинается нонвариантный перитектический процесс растворения B и выделения S и C. До сих пор кристаллизация шла аналогично кристаллизации сплава I, но здесь начинается различие, так как теперь кристаллы B растворятся прежде, чем будет израсходована вся жидкость (фигуративная точка исходного сплава лежит левее соединительной прямой SC, т. е. количества B в этом сплаве недостаточно, чтобы связать все A в соединение S). При этом, кроме жидкости, остаются еще кристаллы S и C; далее пойдет моновариантный процесс выделения S и C из жидкой фазы, и фигуративная точка последней переместится от P к E. По достижении последней точки начнется кристаллизация тройной эвтектики (фазы A, S и C). Этой кристаллизацией и закончится процесс затвердевания нашего сплава, и мы получим смесь фаз A, S и C.

Возьмем теперь сплав IV, фигуративная точка которого тоже попадет в площадь SPk, но лежит ниже прямой PB, т. е. попадет в треугольник SPf. Затвердевание сплава начинается кристаллизацией B; когда же фигуративная точка жидкой фазы придет на пограничную кривую pP (положение h), то процесс выделения B сменится моновариантным инконгруэнтным процессом: теперь B растворяется, а S выделяется, причем фигуративная точка жидкости движется по кривой pP от h к P. Соединив фигуративную точку жидкости с точкой IV прямой и продолжив эту прямую до пересечения со стороной треугольника AB (см. рис. XVIII.9), получим валовой состав смеси фаз B и S, выделившихся с начала затвердевания до данного момента. Этот состав, конечно, будет выражен через концентрации A и B. Точка пересечения, дающая состав смеси твердых фаз, движется по мере кристаллизации по направлению от B к S, что отвечает обеднению этой смеси растворяющимся в жидкости компонентом B. Допустим, что фигуративная точка жидкости достигла точки P; даже при этом точка, указывающая состав смеси твердых фаз, не дойдет до S. Чтобы убедиться в этом, достаточно соединить точки P и IV прямой — точка D пересечения этой прямой со стороной AB будет лежать правее точки S. В точке P произойдет нонвариантный перитектический процесс, который приведет к полному растворению B. Далее точка состава жидкости пойдет по пограничной кривой PE от P к E, и когда она достигнет точки E, наступит кристаллизация эвтектики. Этим и закончится затвердевание нашего сплава, и, таким образом, мы окончательно получим смесь твердых фаз A, S и C.

Сплав V, фигуративная точка которого лежит на прямой SP, затвердевает в общем так же, как и сплав IV, но по достижении фигуративной точкой жидкой фазы тройной перитектической точки P точка, указывающая на состав смеси твердых фаз, окажется в S; это означает, что в этот момент система

состоит из жидкости P и кристаллов соединения S. т. е. как раз к этому моменту все кристаллы B израсходуются. Поэтому нонвариантный перитектический процесс произойти не может, а сразу начнется моновариантный процесс выделения S и C; фигуративная точка жидкой фазы при этом, не задерживаясь в P, сразу переходит на линию PE.

Если фигуративная точка сплава VI попадает в треугольник SpP и находится выше прямой SE, то за первичным выделением B следует моновариантный инконгруэнтный процесс растворения B и выделение S, причем фигуративная точка жидкой фазы идет по пограничной кривой pP от h к i. По достижении этой точкой положения i все кристаллы B оказываются израсходованными, так как в этот момент прямая, соединяющая ее с фигуративной точкой исходного сплава VI, проходит через точку S, а это свидетельствует о том, что наша система в этот момент состоит из жидкой фазы и кристаллов S. Так как теперь кристаллы B отсутствуют, моновариантный инконгруэнтный процесс прекращается и начинается дивариантный процесс выделения одного S, причем фигуративная точка жидкости идет по продолжению прямой Si от i к точке l, лежащей на пограничной кривой PE. По достижении точки l начинается моновариантный процесс выделения S и C, причем фигуративная точка жидкости движется от l к E. По достижении точки E наступает затвердевание тройной эвтектики. Окончательно затвердевший сплав состоит из фаз A, S и C.

Если фигуративная точка исходного сплава VII лежит в треугольнике SpP, но ниже прямой SE, то, как легко видеть из диаграммы, этот сплав будет затвердевать в общем аналогично сплаву VI. Однако после дивариантного процесса выделения S, во время которого фигуративная точка жидкости двигалась по продолжению прямой Sm от m к n, эта точка попадает не на пограничную кривую PE, а на пограничную кривую e_3E, после чего будет двигаться по последней в направлении к тройной эвтектической точке E, причем происходит выделение кристаллов A и S. Окончательное затвердевание происходит в тройной эвтектической точке E.

Рассмотрим, как происходит затвердевание сплавов, фигуративные точки которых попадают в треугольник CPe_2 (см. рис. XVIII.9), являющийся частью поля C. Сплав VIII, фигуративная точка которого попадает в часть Cke_2 треугольника CPe_2, лежащую справа от соединительной прямой SC, затвердевает сходно со сплавом I (рис. XVIII.13, *в*) с той лишь разницей, что в процессе первичного выделения происходит кристаллизация C, а не B.

Подобным же образом сплав IX (см. рис. XVIII.9), фигуративная точка которого попадает в часть CkP треугольника CPe_2, лежащую слева от разделительной линии SC, затвердевает сходно со сплавом III, но в процессе первичного выделения кристаллизуется C, а не B. Можно без труда проследить кристаллизацию сплавов, фигуративные точки которых попадают на границы рассмотренных нами частей поля B и поля C. Укажем только, что, например, у сплава f (см. рис. XVIII.13, *в*) после первичного выделения кристаллов B сразу наступает нонвариантный перитектический процесс растворения B и выделения S и C. Так как в этом сплаве содержится компонента B как раз столько, чтобы целиком связать A в соединение S (точка f лежит на соединительной прямой Sk), то этим процессом закончится затвердевание и мы получим смесь твердых C и S.

Так же без труда читатель построит для всех описанных процессов кривые охлаждения. Надо только помнить, что на этих кривых изменению характера процесса соответствует излом, а нонвариантному процессу — горизонтальный участок.

Что касается структуры затвердевших сплавов, то следует указать, что при инконгруэнтном процессе происходит обволакивание растворяющейся фазы выделяющейся, что сильно затрудняет обмен веществом между растворяющейся и жидкой фазами. Это нередко является причиной нарушения

равновесия, наблюдающегося в системах с инконгруэнтными процессами. Иногда затруднение в обмене ведет к тому, что часть растворяющейся фазы сохраняется в виде «реликта». Образование его равносильно изъятию части вещества из процесса, благодаря чему порой кристаллизация может дойти до эвтектической, даже если фигуративная точка исходного сплава лежит в треугольнике BCS (см. рис. XVIII.9).

XVIII.6. Политермические и изотермические сечения

На рис. XVIII.14, *а* [1] изображена диаграмма системы с указанием рассматриваемых разрезов. На рис. XVIII.14, *б* дан политермический разрез по линии ab, для построения которого в первую очередь необходимо провести линии его пересечения с поверхностью ликвидуса. Разрез пересекает три поля (поля A, S и B) этой поверхности по линиям $a'E_1'$, $E_1'P_1'$, $P_1'b'$, причем наклон этих линий легко определяется по наклону соответствующих полей, а понятие о последнем дается наклоном на пограничных кривых. Далее строятся горизонтальные прямые пересечения нашего разреза с двумя плоскостями нонвариантных процессов — плоскостями тройной эвтектики и тройной перитектики: $a_2'\,VII'$ и $b_2'\,VI'$. Положение внутренних концов этих отрезков VII' и VI' определяем из того, что все сплавы I—VII претерпевают при охлаждении тройной эвтектический процесс, а сплавы VI—IX — тройной перитектический (сплавы VI—VII претерпевают и тот и другой процессы).

Переходим к нанесению промежуточных линий. Все сплавы от I до II дают после первичного выделения A вторичное (A + C); линия вторичного выделения $a_1'\,II'$ идет от точки a_1' до точки II', лежащей на прямой $a_1'\,VII'$. У сплава II после первичного выделения A сразу следует третичная кристаллизация, так как точка II лежит на прямой AE. Сплавы от II до III имеют после первичной кристаллизации A вторичную (A + S), причем у самого сплава III первичная отсутствует. Это дает нам возможность провести на разрезе $II'E_1'$ линию, отделяющую область первичного выделения A от области вторичного (A + S). Сплавы от III до IV после первичного выделения S имеют вторичное (S + A), причем у самого сплава IV это вторичное выделение отсутствует; поэтому проводим линию $E_1'\,IV'$, отделяющую на разрезе область первичной кристаллизации S от области вторичной (S + A). Далее у сплавов от IV до VI после выделения B следует вторичное выделение (S + C). Напоминаем, что выделение одного S из сплавов V—VI происходит после первичного выделения B и инконгруэнтного процесса, в результате которого выделившийся компонент B нацело растворяется, и расплав оказывается в равновесии с одним S. В соответствии с определениями, приведенными выше, выделение S из сплавов V—VI следует называть первичным, хотя оно не является начальной стадией кристаллизации. Фигуративная точка, пройдя поле S, оказывается на линии вторичных выделений C + S. Таким образом, на политермическом разрезе можно провести соответствующую линию $IV'\,VI'$. Эта линия оканчивается в точке VI' и пересекается здесь с горизонтальной прямой $VI'B_2'$ тройного перитектического процесса, так как у сплавов, точки которых лежат правее VI, имеет место нонвариантный перитектический процесс.

Первичное выделение B и перитектический процесс вдоль линии pP происходят во время затвердевания у всех сплавов от V до VIII; на нашем разрезе их области разделяет линия $P_1'\,VIII'$. Эта линия в точке VIII упирается в горизонтальную прямую нонвариантного перитектического процесса растворения B и выделения C и S, так как у самого сплава VIII указанный моно-

[1] Линия $S—S_1$ будет использована ниже.

вариантный перитектический процесс отсутствует. Далее у всех сплавов от VIII до IX после первичного выделения B следует вторичное (B + C); линия $VIII'b_1'$ отделяет на разрезе соответствующие области. Точка b_1' отвечает эвтектической температуре двойной системы B—C.

Построим теперь разрез e_1B (рис. XVIII.15, *а*); он изображен на рис. XVIII.15, *б*. Полагаем, что метод построения вертикальных разрезов не требует дополнительных пояснений, поэтому даем его без подробного описания.

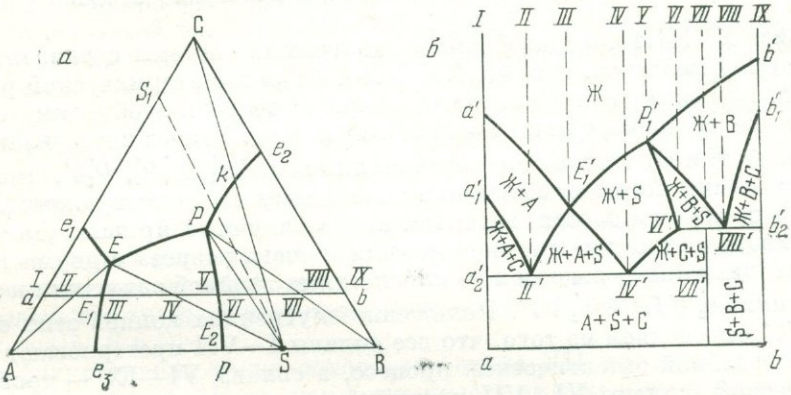
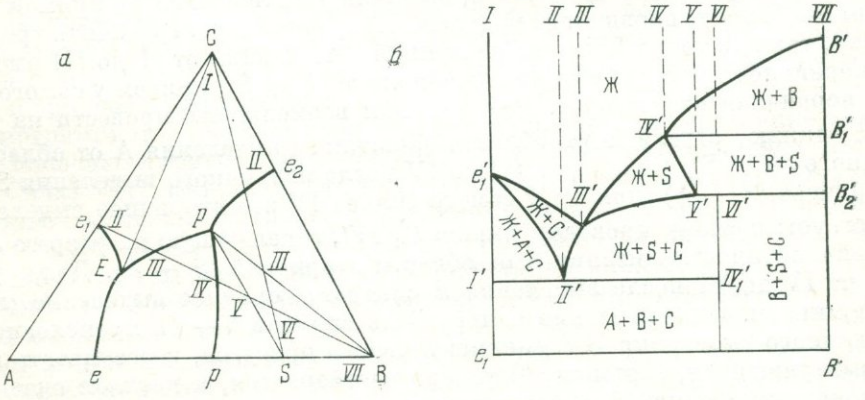


Рис. XVIII.14. Диаграмма состояния тройной системы с образованием инконгруэнтно плавящегося двойного соединения (*а*) и политермическое сечение разреза *ab* (*б*)



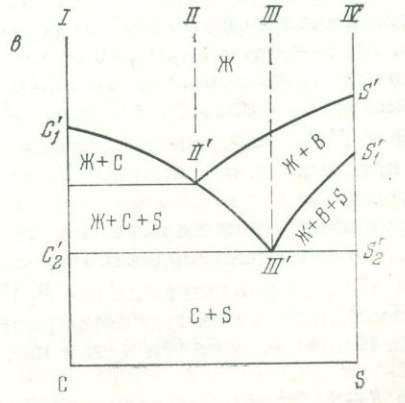


Рис. XVIII.15. Диаграмма состояния тройной системы с образованием инконгруэнтно плавящегося двойного соединения (*а*) и политермические сечения e_1B (*б*), CS (*в*)

отметим только некоторые частности. Точка I' отвечает температуре кристаллизации эвтектики двойной системы A—C. Точка III' лежит ниже прямой нонвариантного перитектического процесса $V'B_2'$, что следует из положения точки III на пограничной кривой PE (см. рис. XVIII.15, *а*). Линия $IV'B_1'$, отделяющая область первичного выделения B от области моновариантного инконгруэнтного процесса растворения B и выделения S, является прямой, так как этот процесс для всех сплавов нашего разреза, у которых он имеется (т. е. для сплавов между IV и VII), начинается при одной и той же температуре, отвечающей изотерме, проходящей через точку IV.

Построим еще разрез по соединительной прямой CS (см. рис. XVIII.15, *а*). Он изображен на рис. XVIII.15, *в*. Ограничимся лишь некоторыми замечаниями. У всех сплавов этого разреза затвердевание кончается нонвариантным перитектическим процессом, после завершения которого система представляет собой смесь твердых фаз C и S. У всех сплавов от I до II вторичное выделение начинается при одной и той же температуре, отвечающей изотерме, проходящей через точку II.

Обращаем внимание читателя на следующее обстоятельство. В то время, как разрез по соединительной линии CS для системы с тройным конгруэнтно плавящимся соединением представляет собой диаграмму состояния двойной системы с компонентами C и S, такой же разрез для системы с двойным инконгруэнтно плавящимся соединением гораздо сложнее и ни в коем случае не является диаграммой какой бы то ни было двойной системы.

В действительности при исследовании тройных систем, строя политермические сечения по термографическим данным, находят границы полей и точки пересечения пограничных кривых путем экстраполяции, как уже указывалось в главе XVII.

В тех случаях, когда исследования двойных систем затруднительны из-за летучести, нестойкости или высокой температуры плавления веществ, существенное значение имеют приемы, описанные в работе [1]. Для пояснения обратимся к диаграмме (см. рис. XVIII.14,*а*) и рассмотрим термограммы сплавов в интервале точек $VII—VI$ разреза ab. Кривые нагревания сплавов в этом интервале будут характеризоваться двумя тепловыми эффектами, изображаемыми отрезками, параллельными оси времени. Из них более низкотемпературный тепловой эффект отвечает тройной эвтектике, более высокотемпературный — перитектике. Начало этого участка (считая со стороны BC, т. е. от участка, составы которого имеют только перитектическую остановку), в данном случае точка VII, позволяет при неполных данных по двойным системам определить состав нейтральной фазы, т. е. не принимающей участия в образовании инконгруэнтно плавящегося соединения и выделяющейся в перитектике и в эвтектике.

В самом деле, участок $VII—VI$ рис. XVII.14, *а* лежит внутри треугольника ACS, линия, проходящая через точку VII сечения и фигуративную точку соединения S, указывает состав нейтральной фазы, в данном случае C. Если бы точка, с которой начинаются (считая со стороны BC) сплавы с двумя тепловыми эффектами на кривых нагревания, лежала левее точки VII, то, соединив ее с S и продолжив линию до пересечения со стороной AC, нашли бы по этой стороне фигуративную точку (S_1) нейтральной фазы; отрезок с двумя тепловыми эффектами оказался бы внутри треугольника S_1SA. Этой нейтральной фазой могло бы быть и тройное соединение, фигуративная точка которого лежит на указанной линии (на рис. XVIII.14,*а* показаны точка S_1 и направление линии, идущей от S_1 к S). Наоборот, если неизвестен состав соединения S в системе A—B, но известен состав нейтральной фазы, независимо от того, представляет ли она собою компонент или соединение, можно найти соединение S_1 по ходу линии, соединяющей ее (нейтральной фазы) фигуративную точку с точкой начала (от стороны CB) участка сечения с двумя тепловыми эффектами на кривых нагревания, продолжив ее до стороны AB.

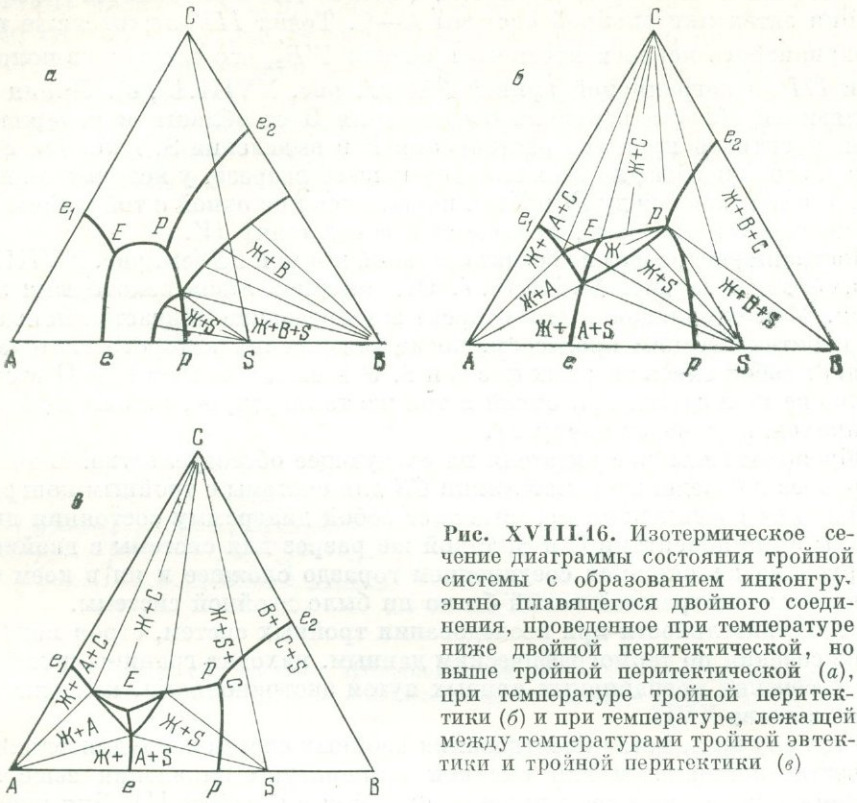


Рис. XVIII.16. Изотермическое сечение диаграммы состояния тройной системы с образованием инконгруэнтно плавящегося двойного соединения, проведенное при температуре ниже двойной перитектической, но выше тройной перитектической (*а*), при температуре тройной перитектики (*б*) и при температуре, лежащей между температурами тройной эвтектики и тройной перитектики (*в*)

Перейдем теперь к горизонтальным, т. е. изотермическим разрезам. Первое сечение проведем при температуре ниже перитектической двойной системы A—B, но выше тройной перитектической (рис. XVIII.16, *а*). На нем имеются две двухфазные области Ж + B и Ж + S и одна трехфазная Ж + B + S. Если температура ниже точек плавления компонентов A и C, то на первом сечении будут еще двухфазные области: Ж + A и Ж + C. Второй разрез проведем при температуре тройной перитектики (рис. XVIII.16, *б*), причем предположим, что эта температура ниже эвтектик двойных систем A—C (точка e_1) и A—B (точка e), но она, конечно, выше температуры тройной эвтектики E. На этом разрезе имеются три двухфазные области, изображаемые частями плоскости: Ж + A, Ж + S и Ж + C, и еще одна двухфазная область Ж + B, изображаемая отрезком PB, а также две трехфазные: Ж + A + C и Ж + A + S. Трехфазные же области Ж + B + C и Ж + B + S становятся при этой температуре четырехфазными Ж + B + C + S, а затем частично трехфазным, состоящими из смеси твердых фаз B, S и C. Область жидкой фазы Ж сохраняется только в виде треугольника, в котором находится точка тройной эвтектики E. Наконец, последний разрез (рис. XVIII.16, *в*) проведем при температуре, немного превышающей температуру тройной эвтектики. Здесь имеются три двухфазные области: Ж + A, Ж + S, Ж + C и четыре трехфазные: Ж + A + C, Ж + A + S, Ж + S + C и B + C + S; последняя область отвечает смесям лишь твердых фаз. Область жидкой фазы сохраняется, как и в предыдущем разрезе, только в виде небольшого треугольника, внутри которого лежит точка тройной эвтектики E.

Сопоставив рассмотренные разрезы, можно создать себе некоторое представление о ходе изотерм на поверхности ликвидуса тройной системы с одним двойным инконгруэнтно плавящимся соединением.

XVIII.7. Переход конгруэнтного процесса в инконгруэнтный и обратно

В только что рассмотренных системах имелась пограничная кривая pP (см. рис. XVIII.16, *в*), вдоль которой совершался моновариантный процесс растворения одной фазы и выделения другой. В зависимости от формы пограничной кривой этот процесс может перейти в конгруэнтный и наоборот.

Пусть V_1 и V_2 (рис. XVIII.17) — фигуративные точки двух фаз, а $ABCD$ — соответствующая им пограничная кривая. В рассмотренных выше диаграммах роль фаз V_1 и V_2 играют S и B, роль пограничной кривой $ABCD$ — пограничная кривая pP и роль соединительной прямой — сторона AB треугольника ABC. Согласно правилу Ван Рейна, наивысшая температура на пограничной кривой будет в точке пересечения ее с соединительной прямой V_1V_2, т. е. температура падает вдоль нее от B к D. Возьмем раствор $Ж_1$ и несколько охладим его; при этом его фигуративная точка передвинется в $Ж_2$. Так как точка $Ж_1$ лежит в треугольнике $V_1V_2Ж_2$, то раствор $Ж_2$ образуется при охлаждении раствора $Ж_1$ с выделением фаз V_1 и V_2; процесс этот будет конгруэнтным. Однако если фигуративную точку исходного раствора взять на нашей кривой за точкой касания ее касательной V_2C, проведенной к ней из точки V_2, то характер процесса изменится. В самом деле, возьмем раствор $Ж_1'$ и несколько охладим, причем его фигуративная точка передвинется в $Ж_1'$. Если теперь соединить $Ж_2'$ с V_1 и V_2, то станет очевидно, что точка $Ж_1'$ не лежит в полученном треугольнике $Ж_2'V_1V_2$ и, таким образом, наш процесс теперь инконгруэнтен. Чтобы решить вопрос о том, что же именно происходит, соединим еще точку $Ж_1'$ с точками V_1 и V_2 и с точкой $Ж_2'$; при этом получим четырехугольник $V_1V_2Ж_1'Ж_2'$ и две его диагонали $Ж_1'V_1$ и $Ж_2'V_2$. Известно (см. рис. XVIII.7, *а*), что такое расположение точек указывает на течение процесса

$$Ж_1' + [V_1 \rightleftarrows Ж_2' + V_2$$

или обратного ему процесса

$$Ж_2' + V_2 \rightleftarrows Ж_1' + V_1.$$

Так как, однако, $Ж_1'$ есть исходный раствор, то в действительности имеет место процесс, изображаемый первой схемой, т. е. процесс растворения фазы V_1 и выделения фазы V_2. Таким образом, конгруэнтный процесс, начавшийся в точке, лежащей до точки касания C, переходит по достижении фигуративной точки раствора этой точки C в инконгруэнтный. Если из точки $Ж_1$ провести касательную $Ж_1F$ к пограничной кривой, то она пересечет соединительную прямую V_1V_2 в точке F, лежащей между точками V_1 и V_2; если же сделать аналогичное построение из точки $Ж_1$, то полученная касательная пересечет соединительную прямую V_1V_2 в точке G, лежащей не между V_1 и V_2, а вне отрезка V_1V_2.

Итак, процесс, происходящий при охлаждении двояконасыщенного раствора, будет конгруэнтным, если касательная к пограничной кривой, проведенная из фигуративной точки раствора, пересечет соединительную прямую между фигуративными точками фаз, находящихся в равновесии с данным раствором. Этот процесс будет инконгруэнтным, если точка пересечения будет лежать вне отрезка соединительной прямой, образованного фигуративными точками фаз, находящихся в равновесии с данным раствором.

Обратимся к рассмотрению рис. XVIII.18, *а* и *б*. На нем фигуративные точки фаз V_1 и V_2 лежат по одну сторону пограничной кривой $ABCD$, т. е. фигуративная точка одной из фаз лежит вне своего поля. По правилу Ван Рейна, наивысшей температуре пограничной кривой отвечает точка пересе-

чения пограничной кривой с соединительной прямой (точка B), и температура падает в обе стороны от этой точки.

Проведем из точек V_1 и V_2 касательные V_1C и V_2D к пограничной кривой. Возьмем раствор, фигуративная точка которого $Ж_1$ (см. рис. XVIII.18, *а*) лежит между точками B и C, и несколько охладим его. Тогда его фигуративная точка перейдет в $Ж_2$. Соединим точку $Ж_2$ с точками V_1 и V_2; так как точка $Ж_1$ окажется вне треугольника $Ж_2V_1V_2$, то процесс, сопровождавший охлаждение, будет инконгруэнтным. При помощи уже известного нам построения

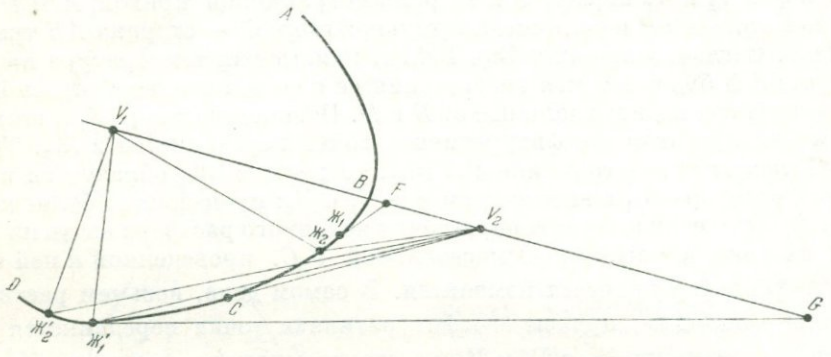


Рис. XVIII.17. Диаграмма, поясняющая характер процессов, протекающих в тройной системе, когда фигуративные точки участвующих в них фаз V_1 и V_2 лежат по разные стороны пограничной кривой

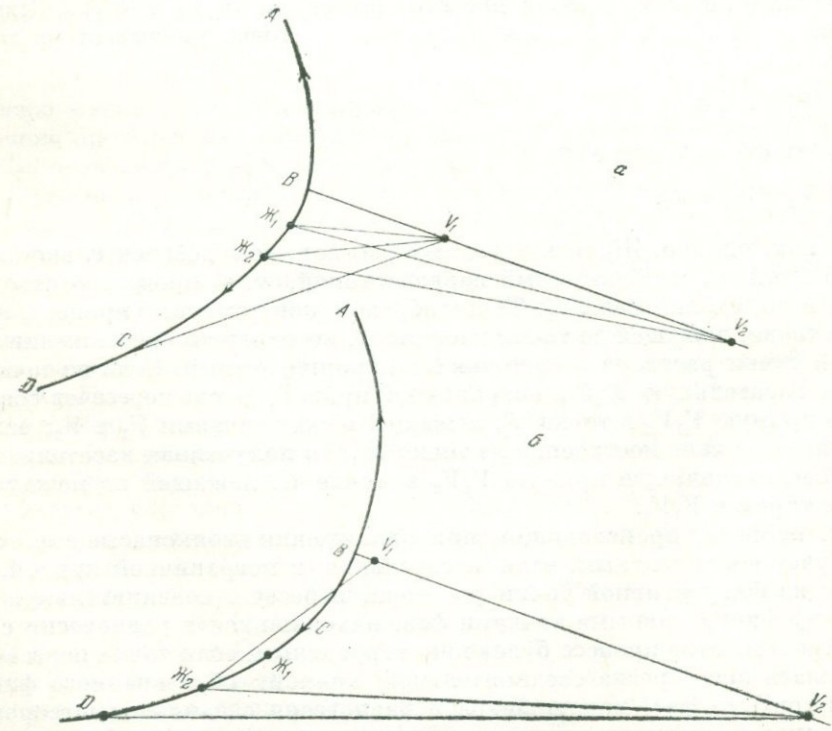


Рис. XVIII.18. Диаграммы, поясняющие характер процессов в тройной системе, когда фигуративные точки участвующих в них фаз V_1 и V_2 лежат по одну сторону от пограничной кривой с касательными к точке C (*а*) и к точке D (*б*)

(четырехугольника $V_1V_2Ж_2Ж_1$ и его диагоналей $V_1Ж_2$ и $V_2Ж_1$) определяем, что этот процесс заключается в растворении фазы V_2 и выделении фазы V_1. Возьмем теперь раствор, фигуративная точка которого $Ж_1$ лежит между точками касания C и D (см. рис. XVIII.18, *б*), и несколько охладим. Тогда его фигуративная точка перейдет в $Ж_2$. Исходная точка $Ж_1$ оказывается в треугольнике $Ж_2V_1V_2$, что указывает на конгруэнтность происходящего процесса; при охлаждении раствор $Ж_1$ переходит в раствор $Ж_2$ с выделением фаз V_1 и V_2. Если, наконец, взять раствор, фигуративная точка которого лежит за точкой касания D, то при охлаждении его пойдет процесс, который опять будет инконгруэнтным, но растворяться будет фаза V_1, а выделяться — V_2. (Построение на рис. XVIII.18, *б* не сделано, чтобы не усложнять чертеж.) Таким образом, точки касания C и D разделяют пограничную кривую на три области: в первой (до C) процесс инконгруэнтен, во второй (между C и D) — конгруэнтен и в третьей (за D) — опять инконгруэнтен. Если из какой-либо точки пограничной кривой провести к ней касательную, то при прохождении последней между фигуративными точками V_1 и V_2 фаз, находящихся в равновесии с жидкостью, отвечающей взятой точке, процесс при охлаждении этой жидкости будет конгруэнтным; в противном случае этот процесс инконгруэнтный.

Приведем некоторые дополнительные сведения о нонвариантных точках и отвечающих им процессах. Мы видели, что эти точки могут быть двух видов: конгруэнтными (эвтектическими) и инконгруэнтными (перитектическими или переходными). Последние могут быть, в свою очередь, двух видов. С одним видом мы уже познакомились — это точки двойного подъема, изображенные на рис. XVIII.14, *а* и *б* на пространственной и на плоской диаграмме. Обращаем внимание на то, что в этой схеме точки расположены крестообразно, что соответствует идущему при охлаждении системы процессу

$$Ж + V_2 \rightleftarrows V_1 + V_3. \qquad \text{(III)}$$

Такое крестообразное положение фигуративных точек называется, по Схрейнемакерсу, положением оппозиции. Так как в этом процессе при охлаждении одна твердая фаза растворяется, то он называется однократно инконгруэнтным; в этом случае говорят об однократной инконгруэнтности, об однократно инконгруэнтной точке и т. д.; впрочем, слово однократный чаще опускают.

Но мыслим и другой, тоже инконгруэнтный процесс, который при охлаждении идет по схеме

$$Ж + V_1 + V_2 \rightleftarrows V_3. \qquad \text{(IV)}$$

При этом процессе две фазы растворяются, а третья выделяется. Этот процесс называют дважды инконгруэнтным и говорят о двукратной, или двойной инконгруэнтности, о дважды инконгруэнтной точке и т. д. (В четверных системах возможен еще трижды инконгруэнтный процесс, при котором три фазы растворяются, а четвертая выделяется.) Расположение отвечающих такому процессу фигуративных точек в тройной системе изображено на рис. XVIII.19, точка V_3 попадает в треугольник, образованный точками $Ж_1$, V_1 и V_2. Напомним, что при конгруэнтном процессе точка $Ж$, отвечающая раствору, лежит внутри треугольника, образованного фигуративными точками твердых фаз, находящихся с ним в равновесии, а не в вершине этого треугольника. Положение точек, отвечающих этому процессу и показанное на рис. XVIII.19, называют, по Схрейнемакерсу, положением конъюнкции. Попытаемся составить себе представление о расположении трех пограничных кривых, сходящихся в нонвариантной точке, изображающей состояние участвующей в этом процессе жидкой фазы. Во время этого процесса жидкость находится в равновесии с тремя твердыми фазами V_1, V_2 и V_3. Представим себе смесь этих четырех фаз в состоянии, отвечающем нашему процессу. При отнятии теплоты

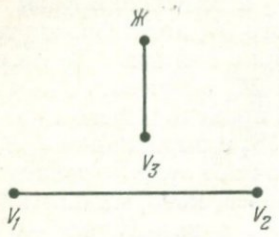


Рис. XVIII.19. Положение конъюнкции

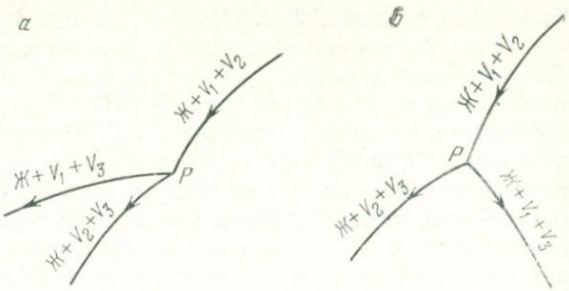


Рис. XVIII.20. Точка двойного спуска

фазы V_1 и V_2 растворяются, а фаза V_3 выделяется. Если жидкой фазы достаточно, то первой может израсходоваться либо фаза V_1, либо фаза V_2. В первом случае останутся фазы Ж, V_2 и V_3, и при продолжающемся отнятии теплоты наступит моновариантный процесс, при котором жидкость Ж будет находиться в равновесии с фазами V_2 и V_3. Во втором случае тоже наступает моновариантный процесс, но жидкость будет находиться в равновесии с фазами V_1 и V_3. Таким образом, две из упомянутых трех пограничных кривых $ЖV_2V_3$ и $ЖV_1V_3$ отходят от нонвариантной точки, понижаясь.

Представим снова смесь фаз Ж, V_1, V_2 и V_3 в состоянии нонвариантного равновесия и будем подводить теплоту; тогда процесс пойдет в обратном направлении: фаза V_3 будет растворяться, а фазы V_1 и V_2 — выделяться; причем количество жидкой фазы будет увеличиваться. В конце концов вся фаза V_3 израсходуется, и при продолжающемся подводе теплоты наступит моновариантный (фазы V_1 и V_2 растворяются) процесс, которому будет отвечать третья пограничная кривая, отходящая от нонвариантной точки и идущая с повышением. Таким образом, область ликвидуса пространственной диаграммы нашей системы в окрестности нонвариантной точки будет иметь вид, изображенный на рис. XVIII.20, *а*. На рис. XVIII.20, *б* дано изображение той же области ликвидуса на плоской диаграмме (схема). Так как две пограничные линии отходят от нашей нонвариантной точки, понижаясь, то эта точка называется точкой двойного спуска. Подчеркнем еще раз, что конгруэнтность или инконгруэнтность данной нонвариантной точки зависит от того, попадает ли она в треугольник, образованный фигуративными точками фаз, находящихся в равновесии с изображаемой ею жидкостью. Что касается конгруэнтности или инконгруэнтности процесса, происходящего вдоль данной пограничной кривой, то они зависят не только от расположения фигуративных точек твердых фаз, находящихся в равновесии с жидкостью, состояние которой изображается точками кривой, но и от формы последней.

Вернемся теперь к рассмотрению диаграммы тройных систем. На рис. XVIII.21, *а* изображена диаграмма тройной системы с образованием инконгруэнтно плавящегося двойного соединения. В отличие от рассмотренной ранее аналогичной системы, диаграмма которой изображена на рис. XVIII.9, здесь пограничная кривая, начинающаяся в переходной точке двойной системы, оканчивается в тройной эвтектике, в которой жидкая фаза находится в равновесии с твердыми S, B, C. (Точка E_2 находится внутри треугольника BSC.) Из точки S можно провести касательную к кривой pE_2. В точке касания происходит изменение характера процесса вторичного выделения. Приемами, описанными выше (например, проведением из разных точек кривой pE_2 касательных к ней и определения точек пересечения их с линией SB), можно показать, что часть pD нашей пограничной кривой отвечает инконгруэнтному процессу

$$Ж + B \rightleftarrows S, \qquad (V)$$

а часть DE_2 той же кривой — конгруэнтному процессу

$$Ж \rightleftarrows B + S. \qquad (VI)$$

Направление падения температуры на рис. XVIII.21, *а*, как и на других диаграммах, показано стрелками на пограничных кривых. На рис. XVIII.21, *б* изображена диаграмма тройной системы с образованием инконгруэнтно плавящегося соединения. Но здесь форма пограничной кривой pE_2 такова, что нельзя провести из точки S касательную. Это значит, что она на всем своем протяжении инконгруэнтна; конгруэнтной она становится только в нонвариантной точке E_2 — эвтектике.

Диаграммы (см. рис. XVIII.21) показывают, что характер процесса, отвечающего пограничного кривой pE_2, зависит не только от ее расположения по отношению к фигуративным точкам соответствующих фаз, но и от ее формы.

На рис. XVIII.22 изображена диаграмма тройной системы с образованием двойного конгруэнтно плавящегося соединения S, но с тройной перитектической точкой P и с пограничной кривой, которая от e_4 до D конгруэнтна, а от D до P инконгруэнтна. Здесь вдоль пограничной кривой e_4P имеется переход конгруэнтного процесса в инконгруэнтный.

Своеобразная диаграмма представлена на рис. XVIII.23, где изображена тройная система с конгруэнтно плавящимся двойным соединением S. Однако это соединение может быть выкристаллизовано из тройных сплавов только при некоторых концентрациях, и в процессе кристаллизации оно в конце концов вновь растворяется. Температуры на пограничных кривых e_1E, e_2E, e_3P, и e_4P понижаются в направлении к точкам E и P. Что же касается кривой PE, то она не пересекается соединительной прямой AB. Эта прямая является соединительной в отношении пар S—A и S—B. Прямая AB пересекается с продолжением пограничной кривой PE. Отсюда следует, что максимум температуры на кривой PE должен был бы лежать где-то на отрезке AB, поэтому на кривой PE температура падает от P к E. Это может быть подтверждено еще такими особенностями: точка E эвтектическая, так как в ней сходятся поля компонентов A, B и C, и, следовательно, никакая перитектическая реакция в ней невозможна; тогда на сходящихся в ней пограничных кривых, включая PE, температура падает в направлении от P к E. Но раз это так, то точка P — точка двойного подъема [1], так как вдоль линий e_3P и e_4P температура повышается к стороне AB, вдоль кривой e_4P от e_4 до D идет конгруэнтный процесс (кристаллизация B и S), а от D до P — инконгруэнтный (растворение S и выделение компонента B); кристаллы S продолжают растворяться в нонвариантной точке P при одновременном выделении кристаллов A и B. Сравнивая диаграмму на рис. XVIII.23 с ранее рассмотренными диаграммами (см. рис. XVIII.9, XVIII.21, XVIII.22), замечаем, что они содержат одинаковое число соответствующих элементов: четыре поля, пять пограничных кривых и две нонвариантные точки. Но расположены эти элементы на диаграммах по-разному, что и вызывает существенно различный характер диаграммы.

Перейдем теперь к случаю, когда двойное соединение S образуется в соответствующей двойной системе A—B лишь в твердом состоянии ниже определенной температуры, но может быть выкристаллизовано из тройных растворов, конечно, только в области некоторых определенных концентраций. На рис. XVIII.24 изображена диаграмма такой системы. Так как соединение S не может быть выкристаллизовано из двойных растворов, то поле P_1DP_2E лежит внутри треугольника и не прилегает к его стороне. На пограничных кривых e_1P_2, e_2E и e_3P_1 температура падает по направлению к нонвариантным

[1] В некоторых работах (например, [2, 3]) точки, аналогичные точке P, называются проходными. Основания для такого названия нет, так как соединение S как раз «не проходит» через эту точку при охлаждении.

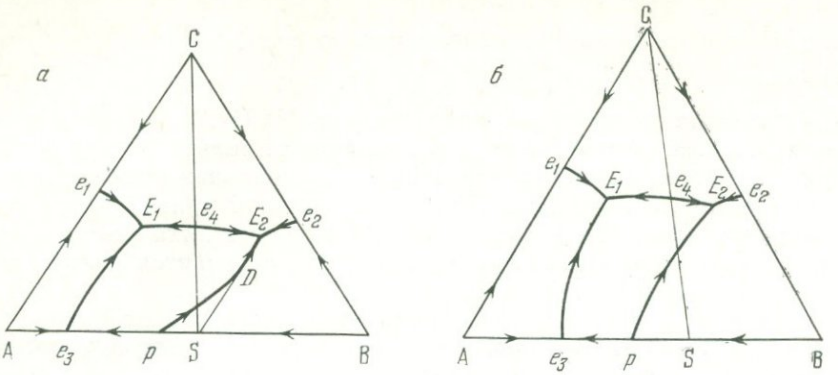


Рис. XVIII.21. Диаграмма состояния тройной системы с образованием двойного инконгруэнтно плавящегося соединения с двумя тройными эвтектиками и пограничной кривой pE_2 (*а*)

б — кривая pE_2 на всем своем протяжении отвечает инконгруэнтному процессу

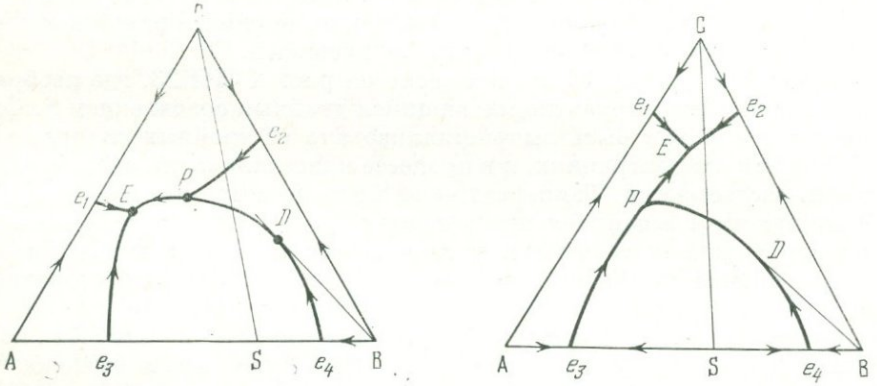


Рис. XVIII.22. Диаграмма состояния тройной системы с образованием двойного конгруэнтно плавящегося соединения с перитектической точкой и пограничной кривой e_4P, отвечающей в части e_4D конгруэнтному процессу, а в части DP — инконгруэнтному

Рис. XVIII.23. Диаграмма состояния тройной системы с образованием двойного конгруэнтно плавящегося соединения, которое растворяется в процессе кристаллизации тройных сплавов

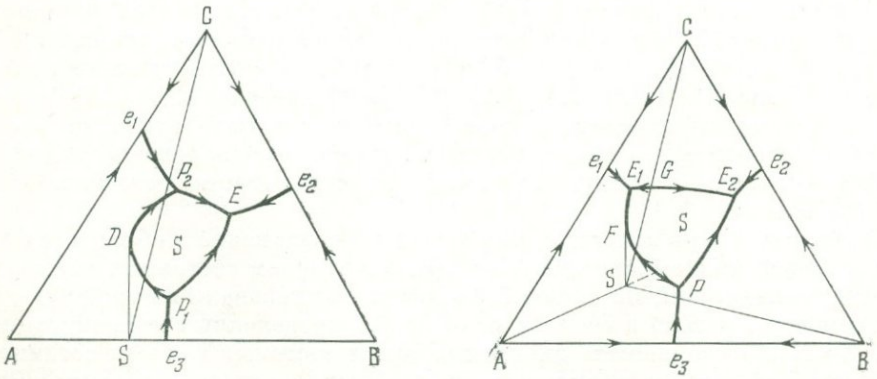


Рис. XVIII.24. Диаграмма состояния тройной системы с кристаллизацией образующегося двойного соединения, которое разлагается ниже своей температуры плавления

Рис. XVIII.25. Пример диаграммы состояния тройной системы с образованием инконгруэнтно плавящегося тройного соединения

точкам P_2, E и P_1. Направление падения температуры для остальных пограничных кривых можно определить по правилу Ван Рейна. Кривая P_1DP_2 имеет максимум в точке пересечения своего продолжения (где она метастабильна) с продолжением линии AS — соединительной прямой для рассматриваемой пограничной, поэтому температура падает от P_1 к P_2. Для кривой P_2E соединительной прямой является SC, а положение максимума на продолжении кривой P_2E метастабильной области указывает на понижение температуры от P_2 к E. Положение температурного максимума на кривой EP_1 в метастабильной области (соединительная прямая SB) указывает на понижение температуры от P_1 к E. Из хода температур вдоль пограничных кривых следует, что точка E — эвтектическая, P_1 — двойного спуска, а P_2 — двойного подъема. В точке E происходит одновременная кристаллизация фаз S, C и B; в точке P_1 — растворение фаз A и B и выделение фазы S, наконец, в точке P_2 — растворение фазы A и выделение фаз S и C.

Соединение S появляется, таким образом, при температуре, отвечающей точке двойного спуска P_1. Выше этой температуры оно неустойчиво. Эвтектическая точка E лежит в треугольнике SBC, образованном фигуративными точками твердых фаз S, C и B, находящихся в равновесии с отвечающей ей жидкостью. Что касается точек P_1 и P_2, то они не попадают в аналогичные треугольники, так как они обе лежат в треугольнике SCB; для P_1 соответствующими твердыми фазами являются A, B и S, а для P_2—A, C и S. Можно показать (см. выше), что вдоль пограничной кривой P_1P_2 от P_1 до D процесс инконгруэнтен (A и S выделяются). Вдоль пограничной кривой P_2E процесс конгруэнтен (выделяются фазы S и C), как и вдоль пограничной кривой P_1E (выделяются S и B). Интересно, что пограничные кривые P_1P_2 и P_1E, хотя и не доходят до сторон треугольника ABC, все же должны считаться боковыми, так как отвечающие им твердые фазы содержат лишь два компонента (A и B), а не три. Пограничная кривая P_2E является срединной, так как отвечающие ей твердые фазы C и S вместе содержат все три компонента A, B и C.

Перейдем теперь к рассмотрению диаграммы конденсированного состояния тройной системы A—B—C в случае образования одного инконгруэнтно плавящегося тройного соединения S. Диаграмма изображена на рис. XVIII.25. Здесь мы имеем четыре поля, шесть пограничных кривых и три тройные нонвариантные точки. Поле соединения E_1E_2P ни одной своей частью не соприкасается со сторонами треугольника; фигуративная точка S соединения, отвечающего этому полю, лежит вне его (в поле A). Из шести пограничных кривых три (e_1E_1, e_2E_2 и e_3P) — боковые и три (E_1E_2, E_2P, E_1P) — срединные. Падение температуры на них определяется, как обычно, при помощи правила Ван Рейна (соединительные прямые AS, BS и CS); на рис. XVIII.25 направление падения температуры указано стрелками. При помощи обычного построения (см. выше) определим, что кривая PE_1 — инконгруэнтная от P до F, а две другие E_2P и E_1E_2 — конгруэнтны на всем протяжении. Нонвариантные точки E_1 и E_2 эвтектические, P — точка двойного подъема.

Сравнивая эту диаграмму с диаграммой аналогичной системы, но с образованием конгруэнтно плавящегося тройного соединения (см. рис. XVIII.8), замечаем, что число элементов каждого рода в них одинаково: полей — по четыре, пограничных кривых — по шесть, тройных нонвариантных точек — по три, эвтектик краевых двойных систем — по три. Но расположены эти элементы на обеих диаграммах по-разному, что существенным образом изменяет характер диаграммы в целом. Процессы, происходящие при затвердевании любой жидкой фазы этой системы, понятны и дальше на ней останавливаться не будем. Укажем только, что более детальное изучение этой диаграммы (см. рис. XVIII.25) приводит к заключению, что на ней соединению S отвечает скрытый максимум поверхности его выделения, лежащий на продолжении в неустойчивую область, т. е. на продолжении поля E_1E_2P под полем $Ae_1E_1Pe_3$ компонента A.

Рассмотренные в настоящей главе диаграммы далеко не исчерпывают комбинаций объемов кристаллизации, полей, линий и нонвариантных точек, которые возможны в тройных системах. Более полные сведения о тройных системах можно найти в литературе к гл. XVII.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Н. К. Воскресенская, Г. П. Будова.* ЖНХ, 12, 2829 (1967).
2. *Г. А. Бухалова, М. И. Шолохович, А. Г. Бергман.* ДАН СССР, 71, 297 (1950).
3. *А. Г. Бергман, Е. Л. Бакумкая,* ЖОХ, 25, 2405 (1955).

Глава XIX

ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ ТРОЙНЫХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ С КРИСТАЛЛИЗАЦИЕЙ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

XIX.1. Неограниченная растворимость компонентов в твердом состоянии в двойных системах, входящих в тройную

Пусть дана система, образованная тремя компонентами A—B—C с полной их взаимной растворимостью как в жидком, так и в твердом состояниях. Процесс охлаждения этой системы, если она взята в расплавленном состоянии, будет происходить следующим образом: сначала охлаждается жидкость, затем начинается кристаллизация тройного твердого раствора, и, наконец, происходит охлаждение полученного твердого раствора σ. Во время охлаждения жидкости и затвердевших кристаллов будем иметь триварианное равновесие, а во время кристаллизации раствора — дивариантное, и изображенная на рис. XIX.1 кривая охлаждения будет состоять из трех ветвей: *ab* (Ж), отвечающей охлаждению жидкости, *bc* (Ж + σ), отвечающей выделению из жидкости Ж кристаллов твердого раствора σ и ветви *cd*, отвечающей охлаждению твердого раствора σ. На кривой охлаждения, таким образом, совершенно нет горизонтальных прямолинейных участков, так как такие участки соответствуют нонвариантным процессам, а эти процессы здесь полностью отсутствуют.

Перейдем теперь к изучению пространственных диаграмм. Вид этих диаграмм в значительной степени, хотя и не исключительно, определяется видом диаграмм двойных систем A—B, A—C и B—C. Последние могут быть трех типов: без экстремумов, с максимумом и с минимумом (см. гл. IX), причем эти три типа могут комбинироваться друг с другом разными способами. Таким образом, возможно большое разнообразие диаграмм тройных систем. Мы ограничимся рассмотрением лишь немногих видов, но этого будет вполне достаточно для того, чтобы научиться разбираться в диаграммах любого типа.

Начнем с самого простого случая — отсутствие экстремумов на диаграммах как тройной системы, так и двойных, входящих в состав тройной. На рис. XIX.2 изображена такая диаграмма. Через ликвидусы двойных систем проходит поверхность ликвидуса тройной, а через солидусы тех же систем — поверхность солидуса тройной системы. Обе эти поверхности повышаются от самого низкоплавкого компонента — в данном случае C — до самого

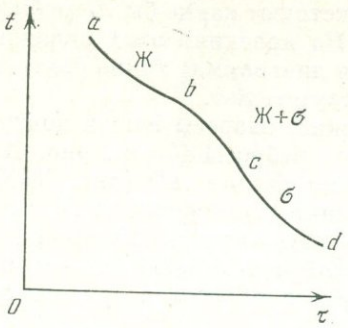


Рис. XIX.1. Кривая охлаждения расплава, затвердевающего в тройной твердый раствор

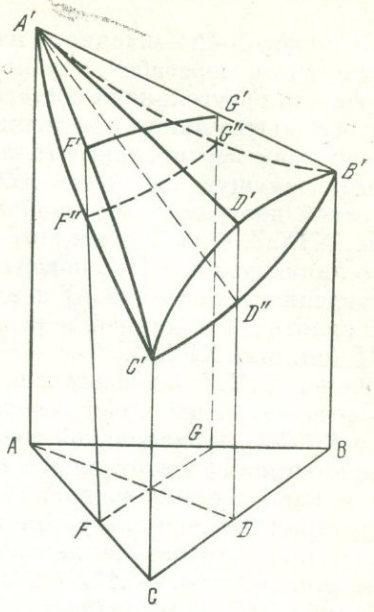


Рис. XIX.2. Пространственная диаграмма состояния тройной системы с неограниченной растворимостью в двойных системах без экстремумов

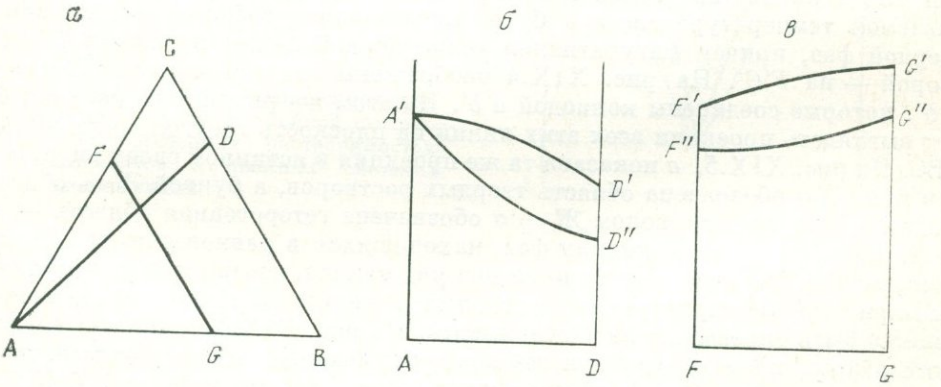


Рис. XIX.3. Политермические разрезы диаграммы состояния тройной системы с неограниченной растворимостью в двойных системах без экстремумов

а — расположение разрезов;
б — разрез *A—D*;
в — разрез *F—G*

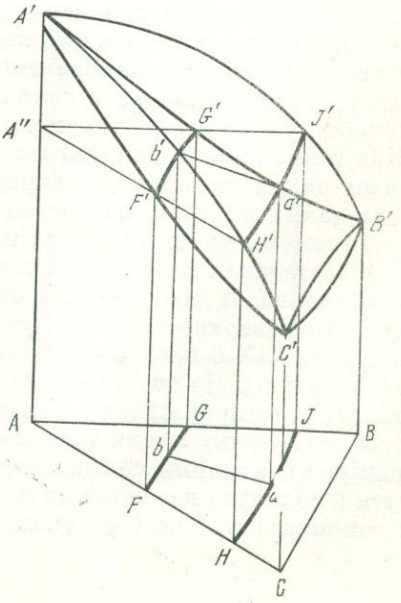


Рис. XIX.4. Горизонтальные сечения в пространственной диаграмме тройной системы с неограниченной растворимостью в двойных системах без экстремумов

высокоплавкого — А —плавно, и на них отсутствуют какие бы то ни было особенности, вроде перегибов, изломов и т. д. На проекции этих поверхностей на плоскость треугольника состава (плоская диаграмма) какие бы то ни было замечательные линии или точки также отсутствуют.

Рассмотрим вертикальные (политермические) разрезы нашей диаграммы. Проведем секущую плоскость $ADD'A'$ через ребро AA' (см. рис. XIX.2); на плоской диаграмме она изобразится своим следом AD (рис. XIX.3, *а*). На рис. XIX.3, *б* изображен этот разрез: линии пересечений $A'D'$ с поверхностью ликвидуса и $A'D''$ с поверхностью солидуса исходят из точки A' (точка плавления компонента А) и идут к правой части чертежа — к прямой $D'D''$, являющейся линией пересечения нашего разреза с гранью призмы $CC'B'B$ (см. рис. XIX.2).

На рис. XIX.3, *в* представлен разрез по линии FG (см. рис. XIX.3, *а*); это — сечение нашей пространственной диаграммы (см. рис. XIX.2) плоскостью $FF'GG'$, параллельной грани призмы $C'CBB'$.

Переходим к горизонтальным изотермическим разрезам, причем положим, что А — наиболее высокоплавкий, а С — наиболее низкоплавкий компоненты. Пространственная диаграмма изображена на рис. XIX.4. Первое сечение проведем при температуре, лежащей между точками плавления компонентов А и В; его плоскость — $A''J'H'$. Этот разрез пересечет поверхность ликвидуса по линии $H'J'$, а поверхность солидуса — по линии $F'G'$. Если фигуративная точка какой-либо смеси попадает на фигуру $F'G'J'H'$, то при рассматриваемой температуре система будет представлять собой смесь жидкой и твердой фаз, причем фигуративная точка первой лежит на линии $H'J'$, а второй — на $F'G'$. На рис. XIX.4 изображены две сопряженные точки a' и b', которые соединены коннодой $a'b'$. На этом же рисунке видно, как будут выглядеть проекции всех этих линий на плоскость треугольника состава АВС. На рис. XIX.5, *а* показана та же проекция в истинном своем виде, причем буквой σ обозначена область твердых растворов, а буквой Ж — область жидких. Наконец, символом Ж + σ обозначена гетерогенная область — область смеси твердых и жидких фаз, находящихся в равновесии при данной температуре. На этой области проведен ряд коннод, соединяющих сопряженные при этой температуре точки твердых и жидких фаз; положение коннод должно быть определено из эксперимента. На рис. XIX.5, *б* дан изотермический разрез, проведенный при температуре, лежащей между точками плавления компонентов В и С; обозначения здесь те же, что и на рис. XIX.5, *а*.

В дополнение к приведенному описанию этой простейшей диаграммы укажем, что направление кривизны ликвидуса и солидуса двойной системы не обязательно противоположное, как это было у систем А—В, А—С и В—С (см. рис. XIX.4). Это направление может быть и одинаковым (см. раздел IX.1), т. е. и ликвидус, и солидус двойной системы могут быть обращены выпуклостью в одну и ту же сторону.

Как и на линии ликвидуса и солидуса диаграмм двойных систем с непрерывным рядом твердых растворов, на соответствующих поверхностях диаграмм таких же тройных систем могут быть экстремумы. Будем называть эти экстремумы тройными в отличие от двойных экстремумов бинарных систем. Касательная плоскость к таким поверхностям в экстремальных точках горизонтальна. В диаграммах тройных систем экстремальная точка является общей для поверхности ликвидуса и солидуса.

На рис. XIX.6 представлена диаграмма с максимумами в двойных системах m_1, m_2 и m_3. На поверхностях тройной диаграммы имеется максимальная точка M, в которой сходятся максимальные, т. е. проходящие через наиболее высокую точку линии трех сводов; каждый из этих сводов начинается в максимуме диаграммы соответствующей двойной системы. Поверхности ликвидуса и солидуса касаются друг друга в тройном максимуме, и, кроме того, они соприкасаются по трем упомянутым максимальным линиям.

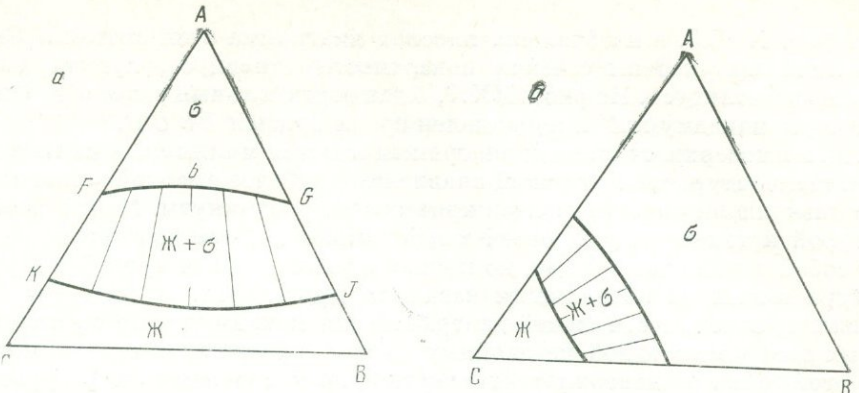


Рис. XIX.5. Изотермические сечения диаграммы состояния тройной системы с неограниченной растворимостью в двойных системах без экстремумов

а — проекция сечения *A"H"J"* диаграммы на рис. XIX.4;

б — проекция сечения между точками плавления B и C диаграммы на рис. XIX.4

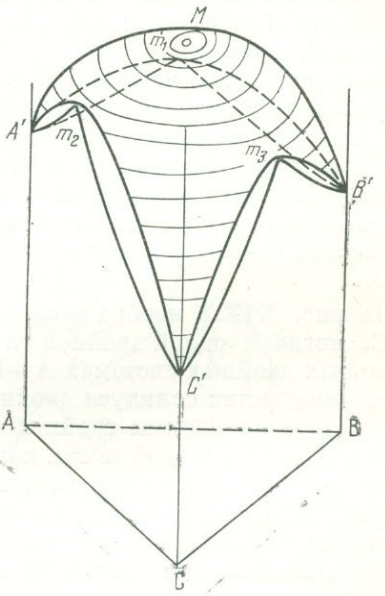


Рис. XIX.6. Пространственная диаграмма состояния тройной системы с неограниченной растворимостью компонентов в двойных системах с максимумами

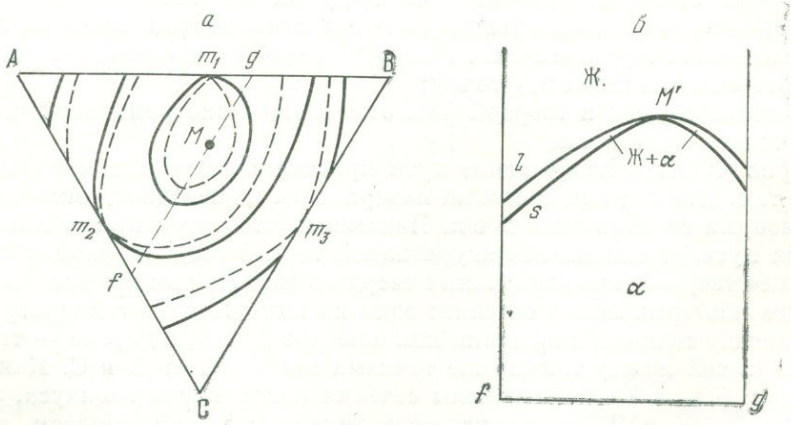


Рис. XIX.7. Политермические сечения диаграммы состояния, изображенной на рис. XIX.6

а — плоская диаграмма системы с направлением сечений ликвидуса и солидуса; *б* — вертикальное сечение *fg*

На рис. XIX.7, *а* изображена плоская диаграмма этой системы. Сплошными линиями указаны сечения поверхности ликвидуса, пунктирными — поверхность солидуса. На рис. XIX.7, *б* дан вертикальный разрез *fg*. Он проходит через максимум M' и параллелен грани призмы $BB'C'C$.

Если на поверхности нашей диаграммы имеется минимум, а не максимум, то при температуре между точкой плавления наиболее высокоплавкого и наиболее низкоплавкого компонентов кривые *s* и *l* разомкнуты. Между этой температурой и температурой, отвечающей минимуму, эти изотермы представляют собой замкнутые кривые, но кривая *l* лежит внутри кривой *s*. При температуре минимума поверхности касаются друг друга.

Если на поверхности нашей диаграммы нет максимума, но он имеется на кривых диаграммы одной из двойных систем, входящих в состав тройной, то от этой точки на поверхностях идет свод по направлению к фигуративной точке третьего компонента. Максимальная линия свода аналогична водораздельной линии горных цепей, и на ней соприкасаются поверхности ликвидуса и солидуса.

Если диаграммы не одной, а двух двойных систем имеют максимум, то на поверхностях диаграммы тройной системы имеется свод, идущий от максимума диаграммы одной двойной системы к максимуму другой. По максимальной линии этого свода происходит соприкосновение поверхностей ликвидуса и солидуса. Мы не будем останавливаться на описании аналогичных диаграмм с минимумами, а перейдем к случаю, когда комбинируются диаграммы двойных систем с максимумами и минимумами, причем ограничимся одним примером.

На рис. XIX.8 изображена диаграмма состояния тройной системы А—В—С, когда в одной двойной системе В—С имеется максимум D', а в двух остальных двойных системах А—В и А—С — минимумы F' и G'. Для ясности рисунка линии солидуса двойных систем не приводятся. В этом случае на поверхности диаграммы тройной системы имеется седловинная точка M (см. раздел XVIII.1). В этой точке, как и в экстремальной, касательная плоскость горизонтальна, а поверхности ликвидуса и солидуса касаются друг друга. На рис. XIX.9 показаны два изотермических сечения нашей диаграммы: *I* — выше седловинной точки и *II* — ниже ее.

Относительно диаграмм тройных систем в случае безграничной растворимости в жидком и в твердом состояниях можно сформулировать два закона, аналогичных законам Розебома для двойных систем:

1) твердая фаза относительно богаче тем компонентом, прибавление которого повышает точку плавления, а жидкая фаза — тем компонентом, прибавление которого понижает эту точку;

2) составы жидкой и твердой фаз, отвечающих экстремальной или седловинной точке, одинаковы.

На рис. XIX.10 изображены пути кристаллизации для диаграммы рис. XIX.4, т. е. для случая, когда на поверхности нашей диаграммы нет ни экстремумов, ни седловинных точек. Напомним, что путем кристаллизации называется путь, проходимый фигуративной точкой жидкой фазы при выделении из нее твердой или нескольких твердых фаз. На том же рисунке изображены два изотермических сечения: одно из них отвечает температуре t_1, лежащей между точками плавления компонентов А и В, а другое — температуре t_2, лежащей между такими же точками компонентов В и С. Как обычно, пунктиром ($Тв_1$ и $Тв_2$) обозначены сечения поверхности солидуса, а сплошной линией ($Ж_1$ и $Ж_2$) — поверхности ликвидуса; таким образом, линии $Ж_1$ и $Ж_2$ — изотермы, проведенные на поверхности ликвидуса, а $Тв_1$ и $Тв_2$ — на поверхности солидуса. Конноды $\lambda_1\sigma_1$ и $\lambda_2\sigma_2$ касаются соответствующих путей кристаллизации в точках пересечения их с изотермами поверхности ликвидуса $Ж_1$ и $Ж_2$. Так как конноды около сторон треугольника состава близки к параллельности с последними, то пути кристаллизации, исходя из фигура-

тивной точки наиболее высокоплавкого компонента A, направляются к фигуративной точке наиболее низкоплавкого компонента C таким образом, что для сплавов, бедных компонентом B, они будут вблизи стороны треугольника AC (например, путь I), а для сплавов, бедных компонентом C,— вблизи сторон треугольника AB и BC. Иначе говоря, те и другие сплавы сначала выделяют значительное количество A, а затем — значительное количество B. Само собой разумеется, что в процессе кристаллизации, если он ведется равновесно, фигуративная точка жидкой фазы не доходит до фигуративной точки компонента C.

На рис. XIX.11 изображены изотермы поверхности ликвидуса (сплошные линии) и поверхности солидуса (пунктирные линии) для температур начала t_1 и конца t_3 кристаллизации некоторой исходной жидкости с фигуративной точкой $Ж_1$, и для некоторой промежуточной температуры t_2. Жидкость $Ж_1$ начинает кристаллизоваться, когда она примет температуру t_1, отвечающую изотерме, проходящей через ее фигуративную точку состава; первой малейшей порции твердого раствора, находящегося с ней в это время в равновесии, будет соответствовать фигуративная точка σ_1 (тонкая линия — коннода). Через некоторое время, когда температура опустится до t_2, фигуративная точ-

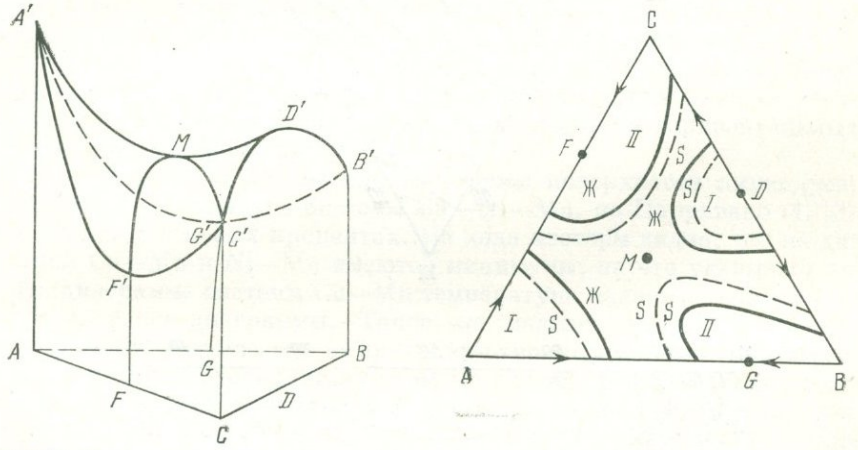


Рис. XIX.8. Пространственная диаграмма состояния тройной системы с неограниченной растворимостью компонентов в двойных системах с минимумами

Рис. XIX.9. Плоская диаграмма состояния системы, изображенной на рис. XIX.8

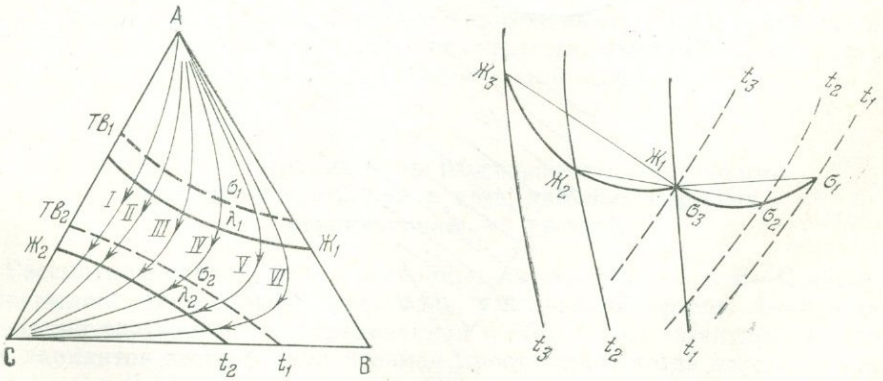


Рис. XIX.10. Пути кристаллизации для диаграммы, изображенной на рис. XIX.4

Рис. XIX.11. Изображение процесса кристаллизации твердого раствора в тройной системе

ка жидкости придет на изотерму поверхности ликвидуса, отвечающую этой температуре, и будет находиться в $Ж_2$. Соединив точку $Ж_2$ с исходной $Ж_1$ прямой линией и продолжив эту линию до пересечения с изотермой t_2 поверхности солидуса, мы получим фигуративную точку твердого раствора σ_2, находящегося в равновесии с жидкостью $Ж_2$. Таким образом, можно получить сколько угодно точек, дающих состав кристаллизующегося твердого раствора при

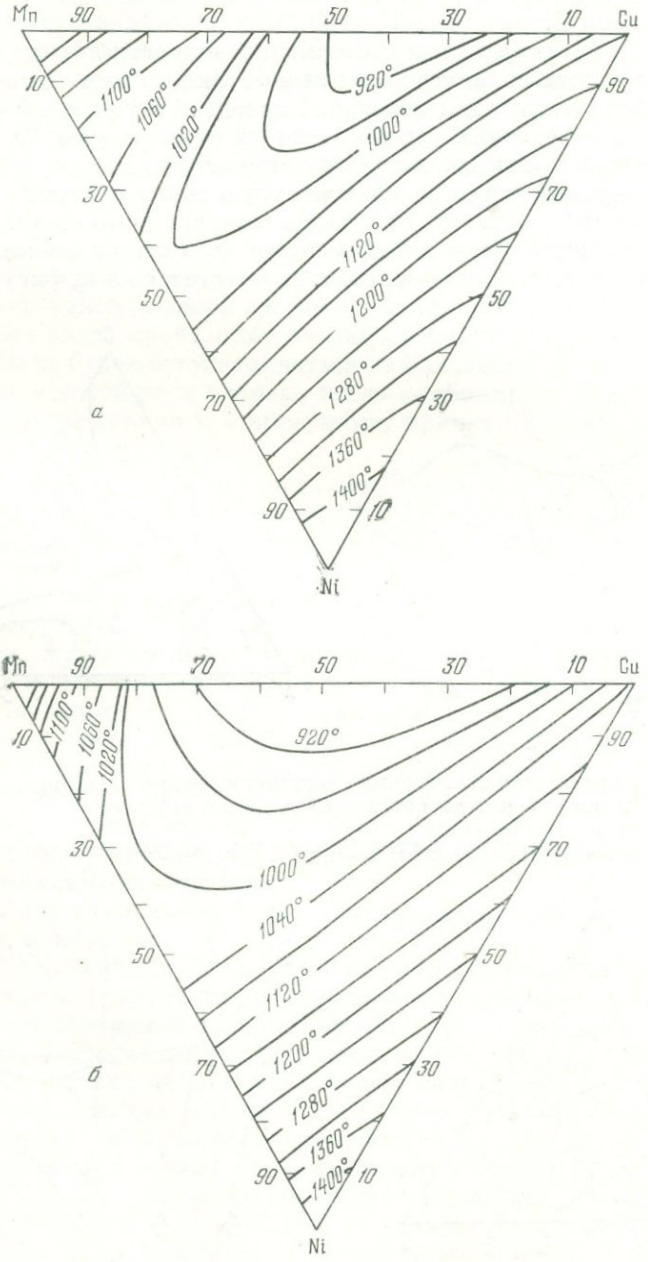


Рис. XIX.12. Изображение поверхностей тройной системы с неограниченной растворимостью с помощью изотерм на примере системы Cu—Ni—Mn (Парравано, 1913)

а — поверхность ликвидуса; *б* — поверхность солидуса

разных температурах, и, соединив эти точки кривой,— кривую этих составов.

Кристаллизация нашей жидкости заканчивается при температуре t_3, когда фигуративная точка твердых растворов придет в фигуративную точку исходной жидкости $Ж_1$, т. е. точки $\mathcal{Ж}_1$ и σ_3 совпадут. Кривая $\mathcal{Ж}_1\mathcal{Ж}_2\mathcal{Ж}_3$ (ниже конноды) указывает путь кристаллизации исходного раствора $Ж_1$, а кривая $\sigma_1\sigma_2\sigma_3$ дает изменения составов твердых растворов, находящихся при определенных температурах в равновесии с жидкостью.

Процесс идет так, если во все время его протекания состав выпавшего твердого раствора успевает выравниваться благодаря диффузии. Если же это, как в большинстве действительных случаев, не имеет места, то по мере роста кристаллы приобретают зональную структуру. Эти явления вполне подобны тем, которые описаны ранее для двойных систем (см. раздел IX.5), и приводят к следующему: отрезок, проходимый фигуративной точкой жидкости на пути кристаллизации, значительно больше аналогичного отрезка в случае вполне равновесного процесса.

Перейдем к изображению поверхности наших диаграмм при помощи изотерм. Поверхность солидуса теперь уже не является плоскостью, параллельной плоскости треугольника состава, как при отсутствии твердых растворов; поэтому часто необходимо дать изображение и этой поверхности. Можно провести изотермы поверхности ликвидуса сплошными линиями, а солидуса на том же чертеже — пунктирными. Но часто при этом чертеж получается запутанным, поэтому лучше давать изображение двух этих поверхностей на отдельных рисунках. Сами изотермы являются линиями горизонтальных сечений, о которых сказано ранее.

На рис. XIX.12, *а* изображены изотермы поверхности ликвидуса, а на рис. XIX.12, *б* — солидуса системы Cu—Ni—Mn, по Парравано (1913), причем состав дан в весовых процентах. Из хода изотерм видно, что на диаграммах систем Cu—Mn и Ni—Mn имеются минимумы, на что указывает ход изотерм. На диаграмме системы Cu—Mn температура падает от концов к некоторой средней точке диаграммы. Такое же падение имеется на диаграмме системы Ni—Mn. Ход изотерм на диаграмме тройной системы указывает на то, что эти минимумы на диаграммах двойных систем соединяются друг с другом при помощи «долины» [1], проходящей на обеих поверхностях диаграмм тройной системы; причем линии, проведенные через самые нижние точки этих «долин» на обеих поверхностях, совпадают, что можно показать, изобразив одну из этих диаграмм на кальке и наложив ее на другую. Это служит признаком того, что по этой линии указанные поверхности касаются друг друга. Совпадение линий наиболее низких точек станет особенно ясным, если вычертить также изотермы одной из поверхностей на кальке и наложить ее на диаграмму другой поверхности; тогда окажется, что изотермы обеих поверхностей касаются друг друга как раз в точках этой линии.

XIX.2. Неограниченная растворимость компонентов в твердом состоянии в двух двойных системах, ограниченная — в третьей

Рассмотрим случай, когда в двойных системах A—C и B—C образуются непрерывные ряды твердых растворов, а в двойной системе A—B в твердом состоянии растворимость ограниченная и образуется эвтектика. Из возможных вариантов этого случая возьмем простейший, когда на диаграммах систем A—C и B—C нет экстремумов. Кроме того, ограничимся подробным рас-

[1] Мы ставим слово долина в кавычки, так как это не есть общепринятый термин — для указанных выше понижений в поверхностях диаграммы общепринятого термина нет.

смотрением системы (диаграмма которой показана на рис. XIX.13), когда компонент С плавится выше эвтектики системы А—В. Поверхность ликвидуса будет состоять из одной поверхности $A'e'B'lC'k$ с ребром вторичного выделения, один из концов которой находится в точке e' двойной эвтектики системы А—В, а другой — в некоторой точке d'. В этом ребре пересекаются два крыла поверхности ликвидуса, которые, однако, не образуют отдельных полей, а непрерывно переходят друг в друга за точкой d'. Одно из этих крыльев (левое) соответствует первичному выделению кристаллов тройного твердого раствора на основе А, а другое (правое) — на основе В; первый тройной твердый раствор мы обозначим буквой α, а второй — β. Часть поверхности ликвидуса, находящаяся за точкой d', соответствует первичному выделению кристаллов тройных твердых растворов, в которых невозможно указать, какой компонент является растворителем, т. е. основой, а какой — растворенным веществом; мы будем обозначать эти растворы символом $\alpha\beta$.

Поверхность солидуса нашей системы состоит из двух поверхностей $A'mC'nB'b'C'a'$ и $a'c'b'$. Первая поверхность отделяет пространство первичных выделений от пространств твердых растворов α, β, $\alpha\beta$, которые непрерывно (без разграничивающей поверхности) переходят одно в другое. Вторая поверхность отделяет то же пространство от пространства смесей твердых растворов $\alpha + \beta$. Пространства, отвечающие твердому состоянию (гомогенные твердые растворы и гетерогенные — их смеси), тоже отделены друг от друга некоторой поверхностью, которая сверху ограничена линией $a'c'b'$. Обычно эта поверхность расширяется книзу, что отвечает уменьшению растворимости в твердом состоянии при понижении температуры. Однако для простоты примем, что растворимость не зависит от температуры, т. е. будем считать поверхность $acbb'c'a'$ цилиндрической.

Кроме всех перечисленных поверхностей, в диаграмме есть еще поверхность, разделяющая пространство первичного выделения (кристаллизации α или β твердых растворов) от пространства вторичного (кристаллизация смеси α и β твердых растворов). Легко понять, что эта поверхность состоит из двух крыльев, пересекающихся по линии $e'd'$ (см. рис. XIX.13) и непрерывно переходящих за точкой d' друг в друга; кроме того, эта поверхность проходит через линию $a'c'b'$. Пространство вторичного выделения ограничено спереди горизонтальным прямолинейным ребром $a'b'$, которое является эвтектической линией диаграммы двойной системы А—В.

Внизу рис. XIX.13 показана проекция нашей диаграммы на плоскость треугольника состава; на рис. XIX.14 эта проекция дана в своем истинном виде: часть $AacbBC$ отвечает расплавам, затвердевающим в твердый раствор α, β или $\alpha\beta$, а часть acb — расплавам, затвердевающим в смесь растворов $\alpha + \beta$. Проследим, пользуясь плоской диаграммой на рис. XIX.14, затвердевание сплава с фигуративной точкой n. Так как эта точка лежит в области $ACBbca$, то соответствующий сплав должен после затвердевания представлять собой твердый раствор, а не смесь растворов. Сама кристаллизация протекает так, как это уже было разъяснено выше (см. рис. XIX.11); первые выделяющиеся кристаллы будут иметь состав, данный, например, точкой i (in, nk — конноды), и в то время как в процессе кристаллизации состав жидкой фазы изменяется по кривой nmk, состав твердой изменяется по кривой iln; последняя капля жидкости перед затвердеванием будет иметь состав, изображаемый точкой k; эта точка не лежит на линии вторичного выделения ed, так как при затвердевании нашей жидкости кристаллизуется лишь один твердый раствор α.

Рассмотрим, как будет протекать затвердевание жидкости, если ее фигуративная точка попадает в область acb (рис. XIX.15). Укажем предварительно, что если фигуративная точка жидкости лежит на линии вторичного выделения ed, то при отнятии теплоты она будет двигаться по этой линии по направлению к e; при этом выделяются кристаллы твердых растворов α и β,

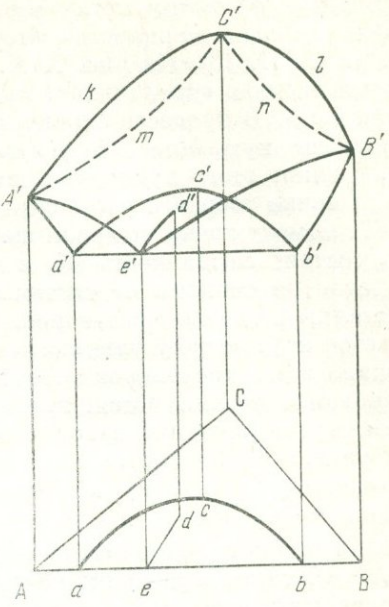
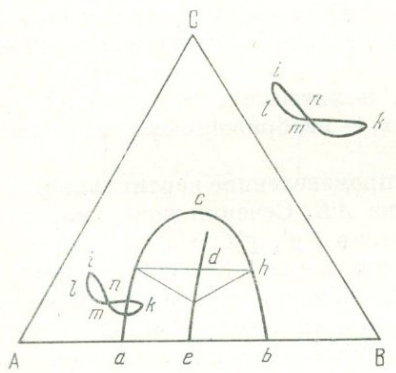
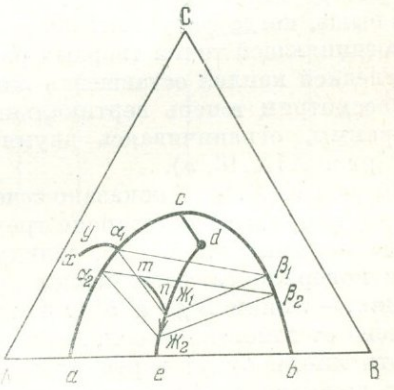


Рис. XIX.13. Пространственная диаграмма состояния тройной системы с неограниченной растворимостью в двух двойных системах и ограниченной — в тройной системе

Рис. XIX.14. Кристаллизация расплава, лежащего вне области *acb* диаграммы, изображенной на рис. XIX.13

Рис. XIX.15. Кристаллизация расплава, лежащего в области *acb* диаграммы, изображенной на рис. XIX.13





состав которых дается ветвями *ca* и *cb* кривой *acb*. Всматриваясь в пространственную диаграмму (рис. XIX.13), замечаем, что поверхность $a'c'b'$ вообще проходит под линией $d'e'$. По мере приближения к передней грани призмы кривая $d'e'$ подходит все ближе к поверхности $a'c'b'$, и на самой границе они пересекаются в точке e'.

Если через какую-либо точку линии вторичного выделения $e'd'$ (см. рис. XIX.13) проведем горизонтальную плоскость, то она пересечет линию $a'c'b'$ в двух точках. Проекция этой части (с дальнейшими построениями) приведена на рис. XIX.15.

Возьмем жидкость в равновесии с твердыми растворами α и β. Проекции фигуративных точек этих фаз — $Ж_1$, α_1, β_1 (см. рис. XIX.15). Соединив прямыми эти точки, получим так называемый треугольник коннод [1] $Ж_1\alpha_1\beta_1$. Вершины треугольника коннод указывают на три фазы — одну жидкую и две твердые, находящиеся в равновесии при данной температуре.

[1] Некоторые авторы называют треугольник коннод $Ж_1\alpha_1\beta_1$ концентрационным треугольником; это название, однако, неудачно, так как может повести к смешению с концентрационным треугольником *ABC*. Другое, более рациональное название той же фигуры — трехфазный треугольник.

Возьмем расплав, состав которого изображается точкой на поверхности ликвидуса над поверхностью вторичных выделений *acb*, но не на линии *e'd'* (см. рис. XIX.13). На рис. XIX.15 проекция этой точки обозначена *m*. Исходный расплав «m» начинает кристаллизоваться, выделяя тройной твердый раствор «x». В процессе первичного выделения фигуративная точка жидкости пройдет путь $mn\mathit{Ж}_1$, а фигуративная точка твердой фазы — путь $xy\alpha_1$, т. е. в конце этого пути точка жидкости придет на кривую *ed* (в положение $\mathit{Ж}_1$), а точка твердого раствора — на ветвь *ac* кривой *acb* (в положение α_1). В этот момент точка *m* лежит на конноде $\alpha_1\mathit{Ж}_1$, так как наша система при этом состоит из жидкости $\mathit{Ж}_1$ и кристаллов α_1. Однако с этого же момента при отнятии теплоты от системы из жидкости начинают еще выделяться кристаллы β твердых растворов, и фигуративная точка исходной смеси оказывается внутри треугольника $\alpha_1\mathit{Ж}_1\beta_1$, бесконечно близко к конноде. Далее вершина этого треугольника, отвечающая составу жидкости, движется к *e*, а основание перемещается, приближаясь к *m*, и, когда оно достигнет этой точки, кристаллизация закончится. Исходная смесь состоит из твердых растворов α_2 и β_2, фигуративные точки которых лежат на концах конноды $\alpha_2\beta_2$, проходящей через точку *m*. Последняя капля жидкости имеет состав, отвечающий точке $\mathit{Ж}_2$.

Если состав исходной смеси находится в пространственной диаграмме над линией *ed*, то затвердевание начинается с одновременной кристаллизации α- и β-твердых растворов, т. е. фигуративная точка исходной смеси находится внутри треугольника коннод. Кристаллизация заканчивается, как говорилось выше, когда фигуративная точка исходной смеси оказывается на конноде, соединяющей точки твердых растворов α и β, находящихся в равновесии с последней каплей оставшейся жидкости.

Рассмотрим теперь вертикальные, т. е. политермические сечения нашей диаграммы, ограничиваясь двумя из них,— изображенными прямыми *fk* и *lo* (рис. XIX.16, *а*).

На рис. XIX.16,*б* показано сечение *fk*, произведенное вертикальной плоскостью, параллельной стороне треугольника *AB*. Сечения поверхности ликвидуса — линии *f'h'* и *k'h'*, солидуса — линии *f''g'*, *g'i'* и *k''i'*, наконец, сечения поверхности, отделяющей пространства первичного и вторичного выделения,— линии *h'g'* и *h'i'*. Гетерогенная область затвердевшей системы отделена от гомогенной области вертикальными линиями *gg'* и *ii'*; напомним, что эти линии будут вертикальными прямыми только при сделанном нами предположении о независимости состава предельных твердых растворов от температуры.

Сечение по линии *lo* изображено на рис. XIX.16, *в*. Сечение поверхности ликвидуса — линии *l'm'* и *o'm'*, солидуса — линии *l''d'* и *d'o''*, а поверхности, разделяющей пространства первичного и вторичного выделения,— линии *l''m'* и *m'd'*. Вертикальная прямая *dd'* представляет собой сечение поверхности, отделяющей гомогенную и гетерогенную области затвердевших сплавов.

Рассмотрим теперь горизонтальное, т. е. изотермическое, сечение, отвечающее температуре, которая выше эвтектической двойной системы A—B, но ниже наивысшей температуры линии вторичного выделения (температуре, соответствующей точке *d'* на рис. XIX.13). Это сечение изображено на рис. XIX.17; на нем $\mathit{Ж}_1\alpha_1\beta_1$ — треугольник коннод, отвечающий избранной температуре; $\mathit{Ж}_1e_1$ и $\mathit{Ж}_1e_2$ — линии пересечения поверхности ликвидуса изотермической плоскостью; линии $k\alpha_1$ и $m\beta_1$ — пересечение поверхности солидуса; $\alpha_1c'\beta_1$ — пересечение поверхности, отделяющей гомогенную и гетерогенную области затвердевших сплавов.

Коротко остановимся на случае, когда линия вторичного выделения, выходя из эвтектической точки двойной системы, не поднимается, как на рис. XIX.13, а опускается. На рис. XIX.18 дана плоская диаграмма для этого

случая. Характерным отличием от предыдущего является то, что линия вторичного выделения *ed* выходит в этом случае из области *abc*; кроме того, треугольник коннод, например $Ж_1\alpha_1\beta_1$, расположен иначе: своей вершиной он направлен к точке *d*, а не к *e*, как на рис. XIX.15. Линия вторичного выделения понижается от *e* к *d*. Отметим, что сплавы области *AacbBC*, лежащие вблизи линии *ed*, имеют вторичное выделение, но так как в ходе его фигуративная точка жидкой фазы придет в конце концов в точку *d*, то твердые растворы α и β непрерывно приближаются друг к другу по составу и, наконец, становятся тождественными; таким образом, эти сплавы, хотя и проходят стадию вторичного выделения, но дают в конце концов не смесь, а кристаллы твердого раствора $\alpha\beta$. Пространство кристаллизации смеси твердых растворов α и β имеет вырост, тянущийся под линией *cd*. Так как этот вырост со всех сторон окружен пространством кристаллизации одного и того же твердого раствора $\alpha\beta$, то в согласии с принципом соответствия он ограничен одной непрерывной поверхностью, а не тремя гранями, как остальная часть этого пространства.

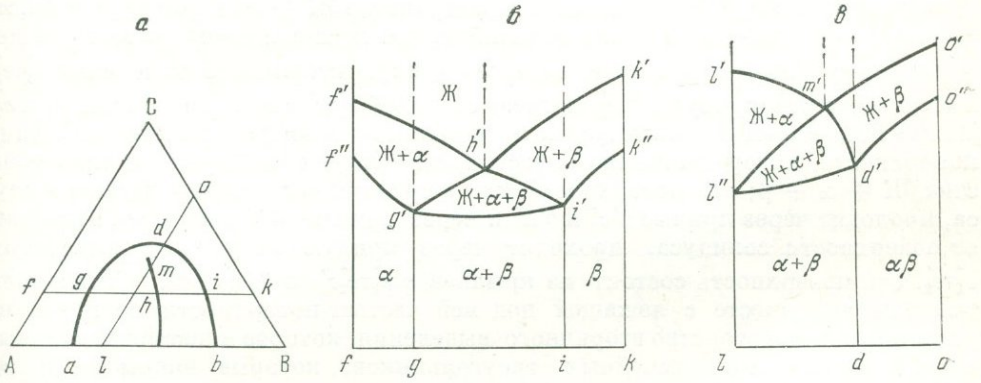


Рис. XIX.16. Политермические сечения диаграммы рис. XIX.13
а — расположение сечений на плоской диаграмме по линиям *fk* (*б*), *lo* (*b*)

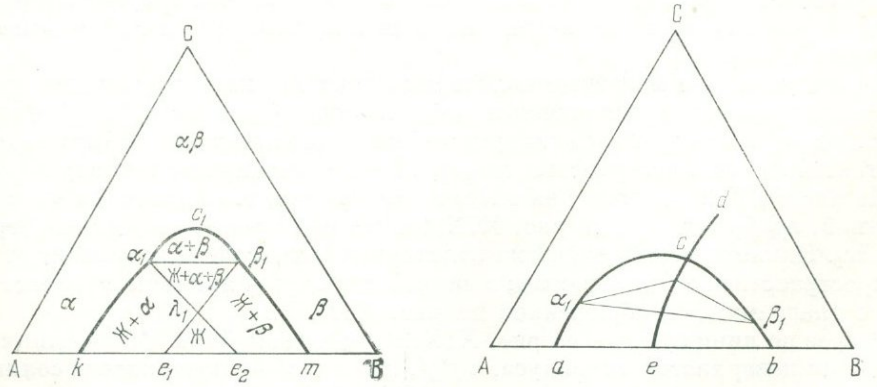


Рис. XIX.17. Изотермическое сечение пространственной диаграммы, изображенной на рис. XIX.13, при температуре, отвечающей точке *d'*

Рис. XIX.18. Плоская диаграмма состояния тройной системы с неограниченной раство римостью в двух двойных системах и ограниченной в третьей при ребре вторичной кристаллизации ниже температуры двойной эвтектики

XIX.3. Ограниченная растворимость компонентов в двух двойных системах, неограниченная — в третьей

Рассмотрим теперь случай, когда непрерывный ряд твердых растворов имеется в одной двойной системе A—C, а в двух других A—B и B—C — ограниченная растворимость в твердом состоянии и образование эвтектик. На рис. XIX.19 дана пространственная диаграмма состояния для такой тройной системы; внизу в плоскости треугольника ABC видна плоская диаграмма этой системы, а на рис. XIX.20 эта плоская диаграмма дана в истинном своем виде.

Поверхность ликвидуса нашей системы (см. рис. XIX.19) состоит из двух крыльев $A'e_1'e_2'C'$ и $B'e_1'e_2'$; первое из них отвечает первичному выделению твердых растворов α компонента B в твердых растворах A—C, а второе — твердых растворов β компонентов A и C в B. Поверхность солидуса нашей системы состоит из трех частей: $A'SC'c'a$, отделяющей пространство Ж $+ \alpha$ от пространства α; $B'b'd'$, отделяющей пространство Ж $+ \beta$ от пространства β, и, наконец, $a'c'd'b'$, отделяющей пространство Ж $+ \alpha + \beta$ от пространства $\alpha + \beta$. Заметим, во избежание ошибок, что последняя поверхность не является плоскостью и проходит не через кривую вторичного выделения $e_1'\tau e_2'$, а ниже ее, через кривую $e_1'\pi e_2'$, и имеет с кривой $e_1'\tau e_2'$ две общие точки e_1' и e_2'. Между поверхностью ликвидуса и поверхностью солидуса имеется еще одна поверхность, которая отделяет пространства Ж $+ \alpha$ и Ж $+ \beta$ от пространства Ж $+ \alpha + \beta$; эта поверхность, как и средняя часть поверхности солидуса, проходит через кривые $a'c'$ и $b'd'$ и через прямые $a'b'$ и $c'd'$, но, в отличие от поверхности солидуса, проходит через кривую вторичного выделения $e_1'\tau e_2'$. Эта поверхность состоит из крыльев $a'e_1'\tau e_2'c'$ и $b'e_1'\tau e_2'd'$. Указанная поверхность вместе с лежащей под ней частью поверхности солидуса ограничивает пространство вторичного выделения, которое имеет вертикальные сечения в виде криволинейных треугольников, которые видны на политермических сечениях (рис. XIX.21). Если сечения производятся плоскостями, приближающимися к совпадению с боковыми гранями призмы $A'ABB'$ и $C'CBB'$, то эти треугольники имеют уменьшающиеся высоты и обращаются на самых этих гранях в прямолинейные отрезки $a'b'$ и $c'd'$.

Процессы кристаллизации для рассматриваемой системы аналогичны процессам для предыдущей системы. Скажем только, что треугольники конод в данном случае по мере приближения к прямым $a'b'$ и $c'd'$ стремятся к совпадению с ними.

Перейдем к рассмотрению политермических сечений, причем для простоты предположим, что поверхности, отделяющие пространства α и β от пространства $\alpha + \beta$, являются цилиндрическими с вертикальной образующей (в действительности пространство $\alpha + \beta$ обычно расширяется книзу).

На рис. XIX.21,*а* показана плоская диаграмма, т. е. проекция пространственной, изображенной на рис. XIX.19. На ней проведены линии разрезов fB и ke_2. Наклон разных линий на политермических сечениях зависит от формы пространственной диаграммы; в данном случае эти наклоны соответствуют форме диаграммы, изображенной на рис. XIX.19.

Разрез по линии fB дан на рис. XIX.21, *б*; на нем $f'h'$ и $h'B'$ — линии пересечения поверхности ликвидуса, а $f''g'$, $g'i'$ и $i'B'$ — поверхности солидуса. Кроме того, на разрезе имеются линии $g'h'$ и $i'h'$ — это сечение поверхности, отделяющей пространство вторичной кристаллизации от пространств первичной.

На рис. XIX.21,*в* дано сечение по линии ke_2. Линия сечения поверхности ликвидуса состоит лишь из одной ветви $k'e_2'$, так как наш разрез пересекает лишь одну часть этой поверхности, отвечающую началу выделения рас-

творов α. Линия пересечения поверхности солидуса состоит из двух ветвей — $k''l'$ и $l'e_2'$ (нижняя). Кроме того, на сечении имеется еще линия $l'e_2'$ (верхняя), отделяющая область Ж + α от области Ж + α + β. Линии $l'e_2'$ нижняя и $l'e_2'$ верхняя сходятся в точке e_2' — эвтектической точке двойной системы А—В.

Рассмотрим теперь два изотермических сечения. На рис. XIX.22, *а* показано изотермическое сечение, проведенное при температуре плавления компонента С, которая предполагается более низкой, чем точка плавления эвтектики двойной системы А—В. Мы видим на этом сечении однофазные области жидкости Ж и твердых растворов α и β, двухфазные области Ж + α, Ж + β, α + β и трехфазную Ж + α + β. Обратим внимание на то, что линии, отделяющие двухфазную область Ж + α от однофазных α и Ж, пересекаются в точке, совпадающей с точкой плавления компонента С.

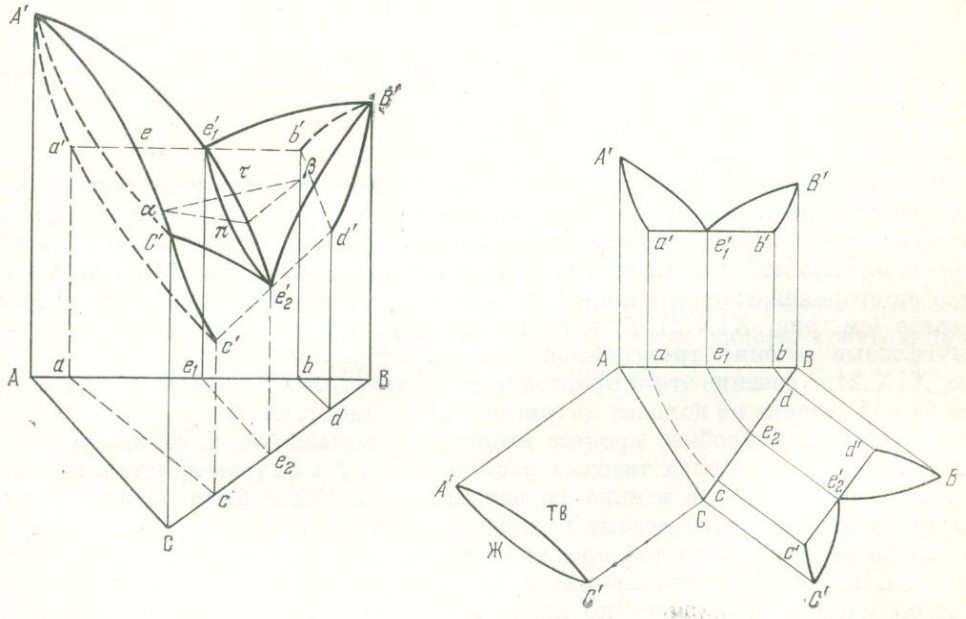


Рис. XIX.19. Пространственная диаграмма состояния тройной системы с ограниченной растворимостью в двух двойных системах и неограниченной — в третьей

Рис. XIX.20. Проекция диаграммы, изображенной на рис. XIX.19

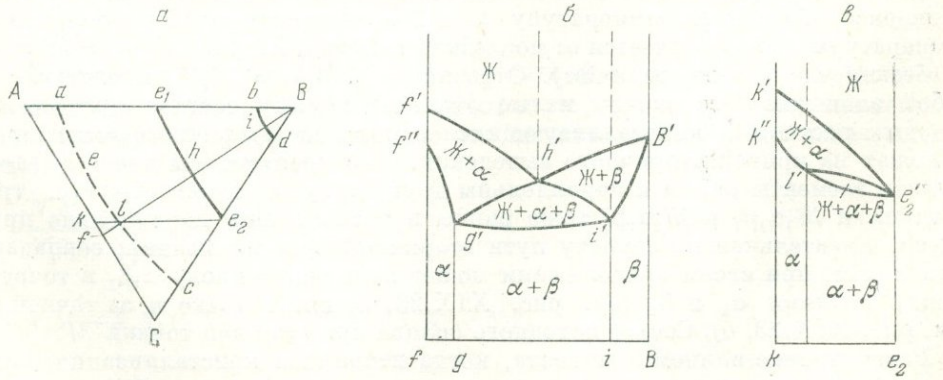


Рис. XIX.21. Политермические сечения диаграммы, изображенной на рис. XIX.19

а — расположение сечений на плоской диаграмме по линиям fB (*б*), ke_1 (*в*)

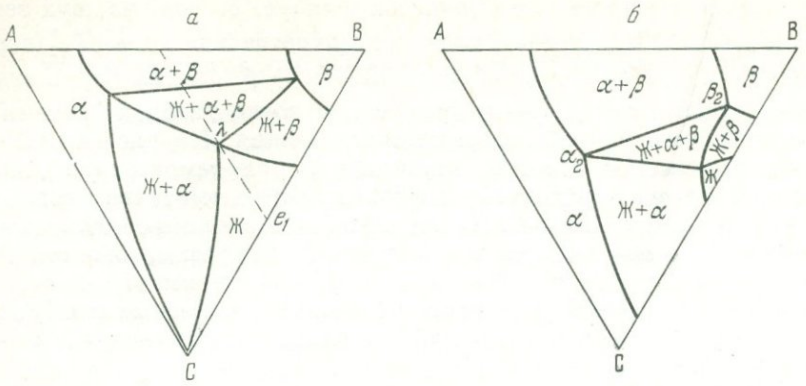


Рис. XIX.22. Изотермические сечения диаграммы, изображенной на рис. XIX.19

а — при температуре плавления компонента С; *б* — ниже температуры плавления компонента С, но выше эвтектики В—С

На рис. XIX.22,*б* изображено изотермическое сечение, проведенное при температуре, лежащей ниже точки плавления компонента С, но выше эвтектической температуры двойной системы В—С. Линии, отделяющие область Ж + α от областей α и Ж, теперь уже не пересекаются в точке *С*, а встречаются со стороны треугольника в двух разных точках. На политермическом разрезе (см. рис. XIX.21, *б*) и на изотермических разрезах хорошо видны треугольные сечения трехгранной области вторичной кристаллизации; на рис. XIX.21,*в* сечение этого пространства не треугольно, так как изображенное на ней сечение не доходит до линии $b'd'$ на рис. XIX.19.

Рассмотрим подробнее процесс вторичного выделения, т. е. одновременной кристаллизации двух твердых растворов α и β в случае кристаллизации как конгруэнтного, так и инконгруэнтного типа. Выше было показано, что между этими двумя процессами в тройных системах при отсутствии твердых растворов не существует той противоположности, какая была у двойных систем (см. гл. XVIII); эти процессы могут переходить один в другой, т. е. кристаллизация, начавшись по инконгруэнтному типу, может закончиться по конгруэнтному и наоборот. Покажем, что такой переход в тройных системах возможен и при кристаллизации твердых растворов.

На рис. XIX.23, *а* и *б* изображены треугольники коннод $Ж_1\alpha_1\beta_1$ и $Ж_2\alpha_2\beta_2$, причем *Ж* обозначает фигуративную точку жидкой фазы, а α и β — фигуративные точки твердых растворов, находящихся с нею в равновесии; значок 1 в индексе обозначает температуру t_1, а 2 — температуру t_2, которая ниже температуры t_1, но отличается от последней на очень малую (строго говоря — на бесконечно малую) величину. Отрезки $\alpha_1\alpha_2$, $\beta_1\beta_2$ и $Ж_1Ж_2$ представляют собой элементы (бесконечно малые отрезки) кривых состава предельных твердых растворов, кристаллизующихся в процессе вторичного выделения, и лежат на кривой вторичного выделения. Для простоты мы предполагаем, что эти элементы равны и параллельны друг другу, и, таким образом, треугольники $Ж_1\alpha_1\beta_1$ и $Ж_2\alpha_2\beta_2$ тоже равны и расположены параллельно друг другу. Касательная к элементу пути вторичной кристаллизации, совпадающая с ним, при своем продолжении может пересечь коннoду $\alpha_1\beta_1$ в точке ε между точками α_1 и β_1 (см. рис. XIX.23, *а*) или в точке π за точкой α_1 (см. рис. XIX.23, *б*). Состав исходного сплава при этом дан точкой *М*.

Рассмотрение начнем с момента, когда вторичная кристаллизация в некоторой мере уже протекла, т. е. когда сторона треугольника $Ж_1\beta$, которая в момент начала этой кристаллизации проходила через точку *М*, несколько сместилась по отношению к этой точке. Сделаем дополнительные постро-

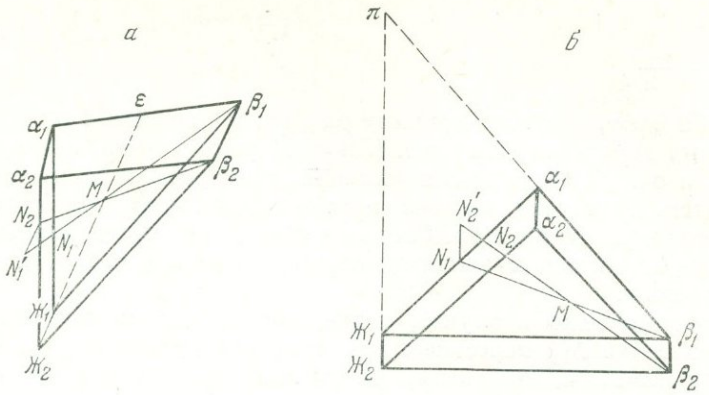


Рис. XIX.23. Процессы кристаллизации в системе, изображенной на рис. XIX.19
а— конгруэнтный процесс; *б* — инконгруэнтный

ния: соединим точку M с точками β_1 и β_2, продолжим соединяющие прямые до пересечения с соответствующими сторонами треугольника $Ж_1\alpha_1\beta_1$ и $Ж_2\alpha_2\beta_2$; точки пересечения обозначим N_1 и N_2.

Обратимся теперь к случаю, изображенному на рис. XIX.23, *а*. Через точку N_2 проведем прямую N_2N_1', параллельную $\beta_1\beta_2$, а прямую β_1N_1 продолжим до пересечения с нею в точке N_1'. Как легко видеть, треугольники $M\beta_1\beta_2$ и MN_2N_1' подобны; поэтому можно написать

$$\frac{N_1'M}{M\beta_1} = \frac{N_2M}{M\beta_2},$$

или по известному свойству пропорции

$$\frac{N_1'M}{N_1'M + M\beta_1} = \frac{N_2M}{N_2M + M\beta_2}.$$

Но

$$N_1'M + M\beta_1 = N_1'\beta_1 \quad \text{и} \quad N_2M + M\beta_2 = N_2\beta_2,$$

поэтому

$$\frac{N_1'M}{N_1'\beta_1} = \frac{N_2M}{N_2\beta_2}.$$

Возьмем первое из написанных отношений и вычтем из числителя и и знаменателя величину $N_1'N_1$; так как мы это проделываем с отношением, величина которого меньше единицы, то это вычитание, как легко доказать, поведет к его уменьшению:

$$\frac{N_1'M - N_1'N_1}{N_1'\beta_1 - N_1'N_1} < \frac{N_1'M}{N_1'\beta_1}.$$

Но

$$N_1'M - N_1'N_1 = N_1'M \quad \text{и} \quad N_1'\beta_1 - N_1'N_1 = N_1\beta_1.$$

поэтому

$$\frac{N_1M}{N_1\beta_1} < \frac{N_1'M}{N_1'\beta_1},$$

а значит и

$$\frac{N_1M}{N_1\beta_1} < \frac{N_2M}{N_2\beta_2}.$$

Но эти дроби дают, согласно правилу рычага, количество фазы β по отношению к общему количеству системы. (Смесь M распадается на фазу β_1 и смесь N_1 фаз $Ж_1$ и α_2.) Значит, при понижении температуры количество фазы β увеличивается. Таким же образом можно доказать, что при этом количество фазы α тоже увеличивается. Следовательно, при нашем процессе из жидкости Ж выкристаллизовываются одновременно фазы α и β, т. е. тип процесса конгруэнтный.

Иначе обстоит дело в случае, когда касательная к кривой вторичного выделения в точке $Ж_1$ пересекает прямую, проходящую через точки α_1 и β_1 не между ними, а, допустим, за точкой α, как это изображено на рис. XIX.23, *б* (на которой точка пересечения π лежит не в отрезке $\alpha_1\beta_1$, а слева от точки α_1). Сделав построения, аналогичные описанным выше, можно, исходя из подобия треугольников $M\beta_1\beta_2$ и MN_1N_2', также доказать, что

$$\frac{N_2M}{N_2\beta_2} < \frac{N_1M}{N_1\beta_1},$$

т. е. количество β теперь уменьшается; однако таким же образом можно доказать, что при нашем процессе количество α увеличивается. Итак, при понижении температуры фаза β растворяется, а фаза α выделяется, т. е. идет инконгруэнтный процесс.

Если касательная к кривой вторичного выделения пересечет продолжение стороны треугольника коннод αβ правее точки β, то при понижении температуры фаза α будет растворяться, а β выделяться — процесс будет инконгруэнтный. Если, наконец, указанная касательная пересекает сторону αβ треугольника коннод в точке α или β, то при понижении температуры из жидкости выделяется лишь одна фаза, а количество другой фазы остается неизменным.

Итак, конгруэнтен или инконгруэнтен процесс, можно выяснить, проведя в соответствующей точке касательную к кривой вторичного выделения и продолжая ее до пересечения с отвечающей данной температуре коннодой, соединяющей фигуративные точки твердых фаз. Если точка пересечения окажется между этими фигуративными точками, то процесс конгруэнтный, если же она окажется вне их, то процесс инконгруэнтный.

Надо еще иметь в виду, что направление кривой вторичного выделения по отношению к направлению кривых состава предельных растворов может изменяться настолько, что конгруэнтный процесс перейдет в инконгруэнтный и наоборот, т. е. у тройных систем (см. раздел XVIII.7) и с твердыми растворами нет той несовместимости этих процессов, которая наблюдается у двойных.

Перейдем теперь к случаю, когда в одной двойной системе C—B имеется непрерывный ряд твердых растворов, а в двух других A—B и A—C — ограниченная растворимость в твердом состоянии, но с диаграммами не эвтектического, а перитектического типа (IV тип Розебома). На рис. XIX.24, *а* представлена для этого случая объемная диаграмма, а на рис. XIX.24, *б* — плоская. Эти диаграммы в общем состоят из частей, аналогичных частям диаграмм предыдущего случая, однако расположение этих частей несколько иное. Поверхность ликвидуса и здесь состоит из двух частей — $A'p_1'p_2'$ и $p_1'p_2'B'C'$; первая отвечает первичному выделению тройных твердых растворов B и C в A (α-растворов), а вторая — выделению тройных твердых растворов A в твердых растворах B + C (β-растворов). Поверхность солидуса состоит из трех частей: $A'a'd'$, отделяющей пространство Ж + α от пространства α; $c'b'B'C'$, отделяющей пространство Ж + β от пространства β, и $a'd'c'b'$,

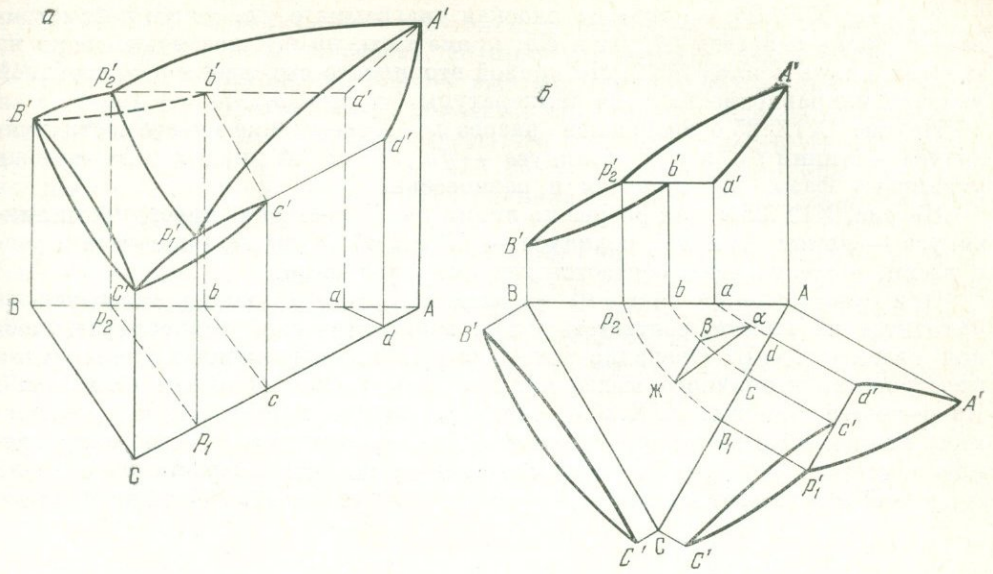


Рис. XIX.24. Пространственная (*а*) и плоская (*б*) диаграммы состояния тройной системы с ограниченной растворимостью в двух двойных системах перитектического типа и с неограниченной растворимостью в третьей

отделяющей пространство Ж + α + β от пространства α + β. Эта последняя поверхность не является плоскостью, хотя проходит через две прямые ($a'b'$ и $c'd'$).

Между поверхностью ликвидуса и солидуса имеются еще две поверхности — $b'c'p_1'p_2'$, отделяющая область Ж + α + β от области β, и поверхность, проходящая через кривые $p_1'p_2'$ и $d'a'$ и отделяющая пространство Ж + α от пространства Ж + α + β. Эта поверхность вместе с поверхностями $a'b'c'd'$ и $b'c'p_1'p_2'$ ограничивает пространство вторичного выделения Ж + + α + β. На рис. XIX.24 это пространство не видно; на рис. XIX.25, *а* видно его горизонтальное сечение, а на рис. XIX.25, *б*, *в*, *г* — вертикальное. Пространство Ж + α + β, как и в предыдущем случае, имеет форму трехгранника, сужающегося спереди и сзади в прямолинейные ребра $d'p_1'$ и $a'p_2'$. Остальные пространства состояния понятны без особого разъяснения.

Процессы кристаллизации аналогичны таковым для предыдущих систем, кроме тех сплавов, которые имеют фигуративные точки, лежащие в полях *abcd* и cbp_2p_1 (см. рис. XIX.24, *б*) на плоской диаграмме. У этих сплавов после первичного выделения α следует вторичное, заключающееся в выделении β при одновременном растворении α. У сплавов, фигуративные точки которых лежат в поле *adcb*, жидкость расходуется раньше, чем фаза α, и после затвердевания сплавы представляют собой смесь фаз α и β. У тех же сплавов, фигуративные точки которых попадают в поле cbp_2p_1, наоборот, фаза α расходуется раньше жидкости, и после окончательного растворения этой фазы система представляет собой смесь жидкости с фазой β; при продолжающемся отнятии теплоты в системе происходит опять первичное выделение, но на этот раз уже не фазы α, а фазы β, и, таким образом, после затвердевания система представляет собой только кристаллы β.

Перейдем теперь к рассмотрению политермических сечений. Как и в рассмотренных выше случаях, предположим, что поверхности, отделяющие пространства α и β от пространства α + β — цилиндрические с вертикальной образующей (хотя на самом деле пространство α + β в большинстве случаев расширяется книзу).

На рис. XIX.25, *а* показана плоская диаграмма с указанием рассматриваемых ниже разрезов fA, fm и Cn; кроме того, на ней изображен один из треугольников коннод $Ж\alpha\beta$. На кривой вторичного выделения p_1p_2 стрелкой указано направление падения температуры (от p_2 к p_1).

На рис. XIX.25,*б* изображен разрез fA. Пересечение поверхности ликвидуса — линии $f'g'$ и $g'A'$, солидуса — $f''h'$, $h'i'$ и $i'A'$; надписи на чертеже указывают фазы, находящиеся в равновесии.

На рис. XIX.25,*в* дан разрез по линии fm. Пересечение поверхности ликвидуса — линии $f''k$ и km', солидуса — $f'l'$ и $l'm''$. Фазы, находящиеся в равновесии, тоже указаны соответствующими надписями.

При сопоставлении диаграмм на рис. XIX.25, *а* и *в* видно, что точка m'' находится на высоте, соответствующей перитектической температуре двойной системы A—B. Очевидно также, что линии, ограничивающие сечения пространства вторичного выделения, должны быть наклонены от k к m''. Из рассмотрения рис. XIX.25,*а* следует, что при передвижении треугольника коннод $Ж\alpha\beta$ в сторону понижающейся температуры (т. е. по направлению к стороне AC треугольника состава) он коснется сечения fm сначала вершиной $Ж$, и в этот момент вершины α и β будут лежать еще за плоскостью

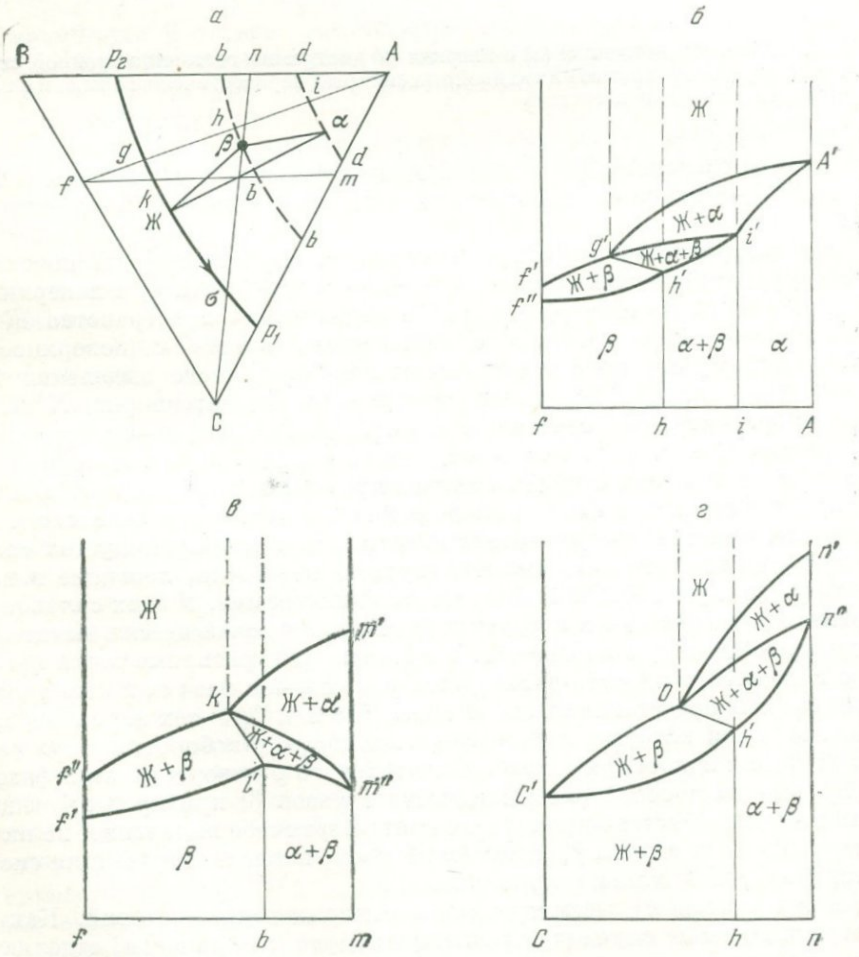


Рис. XIX.25. Политермические сечения призмы, изображенной на рис. XIX.24,*а*

а — расположение разрезов fA (*б*), fm (*в*) и Cn (*г*)

разреза; если вспомнить, что треугольник коннод лежит в горизонтальной (т. е. изотермической) плоскости, то придем к выводу, что в треугольнике $kl'm''$ (см. рис. XIX.25, *в*) наиболее высокая температура соответствует точке k. Таким же образом можно показать, что точка m'' должна лежать ниже точки l'; при этом не следует забывать, что точка m'' не соответствует вершине α треугольника $\alpha\beta Ж$ (см. рис. XIX.25, *а*) и что по мере приближения основания последнего к стороне треугольника AC высота его становится все меньше и меньше.

Если построить политермическое сечение, аналогичное сечению fm, т. е. тоже параллельное стороне AB треугольника состава, но ближе к ней, так, чтобы точка m лежала между точками d и A, то разрез будет несколько сложнее. Советуем читателю самостоятельно построить его.

На рис. XIX.25, *г* изображен разрез Cn. Эта диаграмма не нуждается в пояснениях.

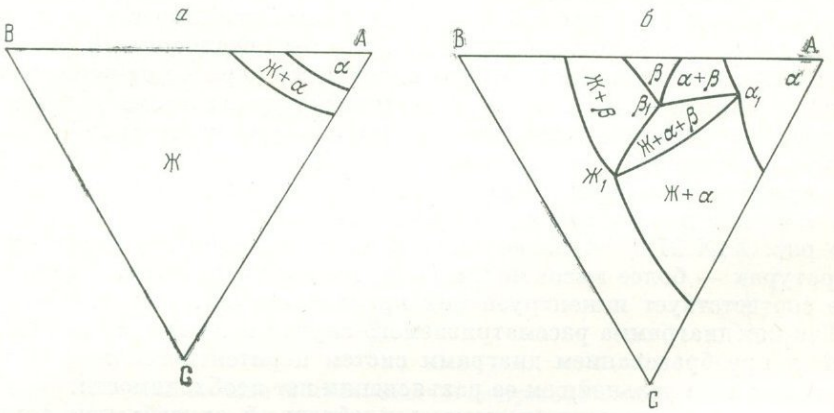


Рис. XIX.26. Изотермические сечения через призму, изображенную на рис. XIX.24,*а*

а — при температуре, более низкой, чем температура плавления A, но более высокой, чем перитектическая в двойных системах; *б* — между двумя перитектическими температурами

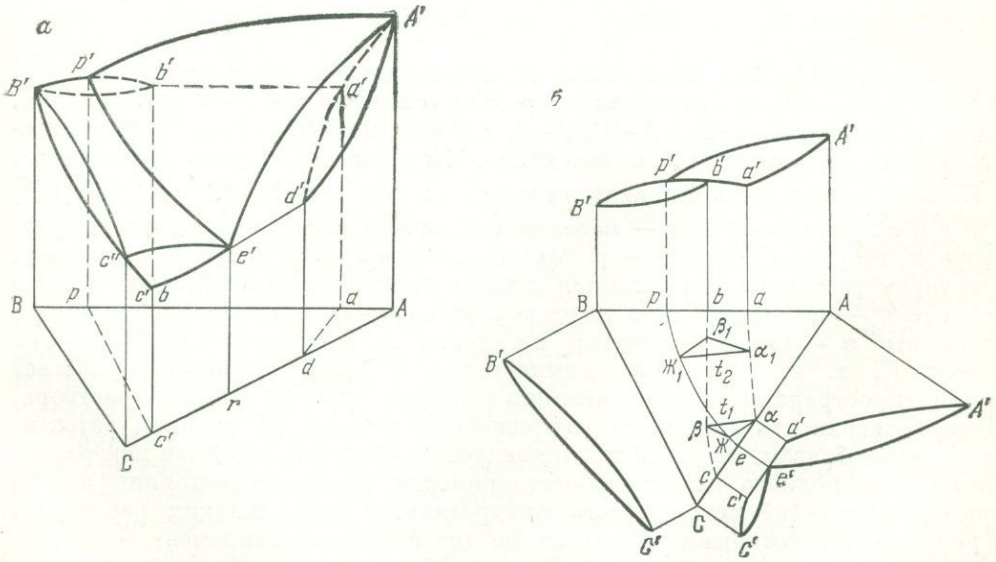


Рис. XIX.27. Пространственная (*а*) и плоская (*б*) диаграммы состояния системы с переходом от перитектического типа к эвтектическому

На рис. XIX.26,*а,б* показаны изотермические (горизонтальные) разрезы диаграммы рассматриваемой системы. Разрез на рис. XIX.26, *а* проведен при температуре, более низкой, чем точка плавления компонента А, но более высокой, чем перитектические температуры систем А—В и В—С. Этот рисунок понятен без пояснений. Разрез на рис. XIX.26, *б* проведен при температуре, лежащей между перитектическими температурами двойных систем А—В и А—С, т. е. ниже температуры перитектической точки p_1, но выше температуры перитектической точки p_2. На рисунке виден треугольник коннод $Ж_1\alpha_1\beta_1$, площадь которого представляет собой сечение пространства вторичного выделения Ж + α + β.

Рассмотрим теперь случай, когда при понижении температуры совершается переход от перитектического типа к эвтектическому. На рис. XIX.27,*а* изображена пространственная, а на рис. XIX.27,*б* плоская диаграмма для этого случая. В системе В—С мы имеем непрерывный ряд твердых растворов, а в системах А—В и А—С — ограниченную растворимость в твердом состоянии, причем для системы А—С диаграмма эвтектического типа, а для системы А—В — перитектического. Так как мы предположили, что в нашей системе при понижении температуры имеет место переход от перитектического типа к эвтектическому, то падение температур по линии $p'e'$ идет от p' к e'; другими словами, эвтектическая температура системы А—С ниже перитектической температуры системы А—В. Линии $p'a'$ и $b'c'$ не лежат в одной плоскости, они перекрещиваются, но не пересекаются, как это может показаться при первом взгляде на рис. XIX.27,*б*.

На рис. XIX.27,*б* показано положение треугольника коннод при двух температурах — более высокой t_2 и более низкой t_1, причем первое его положение соответствует инконгруэнтной кристаллизации, второе — конгруэнтной. Так как диаграмма рассматриваемого случая получается как бы комбинацией и преобразованием диаграмм систем перитектического и эвтектического типов, то в дальнейшем ее разъяснении нет необходимости.

Само собой разумеется, возможен и обратный случай: при понижении температуры эвтектический тип переходит в перитектический.

XIX.4. Ограниченная растворимость компонентов в твердом состоянии во всех трех двойных системах

На рис. XIX.28,*а* изображена пространственная диаграмма, а на рис. XIX.28,*б* — плоская диаграмма тройной системы А—В—С для случая, когда в двойных системах А—В, А—С и В—С имеются разрыв растворимости в твердом состоянии и эвтектика. Как видно из рассмотрения рис. XIX.28,*а*, поверхность ликвидуса состоит из трех частей: $A'e'_1E'e'_3$, $B'e'_1E'b'_2$ и $C'e'_2E'e'_3$; первая из них — поверхность начала выделения твердого раствора α, вторая — β, третья—γ. Мы обозначаем буквой α твердый раствор, в котором растворителем является компонент А; в твердом растворе β растворитель — компонент В, в твердом растворе γ—компонент С. Можно сказать, что α — твердый раствор на основе А, β — на основе В, γ — на основе С, т. е. на основе компонентов, к осям которых прилегает объем (пространство) кристаллизации того или другого твердого раствора. Части поверхности ликвидуса пересекаются в точке E' тройной эвтектики. Таким образом, поверхность ликвидуса аналогична такой же поверхности в случае полного отсутствия растворимости в твердом состоянии, но она представляет собой совокупность фигуративных точек жидких растворов, в равновесии с которыми находится не тот или иной компонент, а тот или иной твердый раствор (α, β и γ). Равным образом точка E' тройной эвтектики теперь отвечает равновесию жидкой тройной эвтектики не с тремя

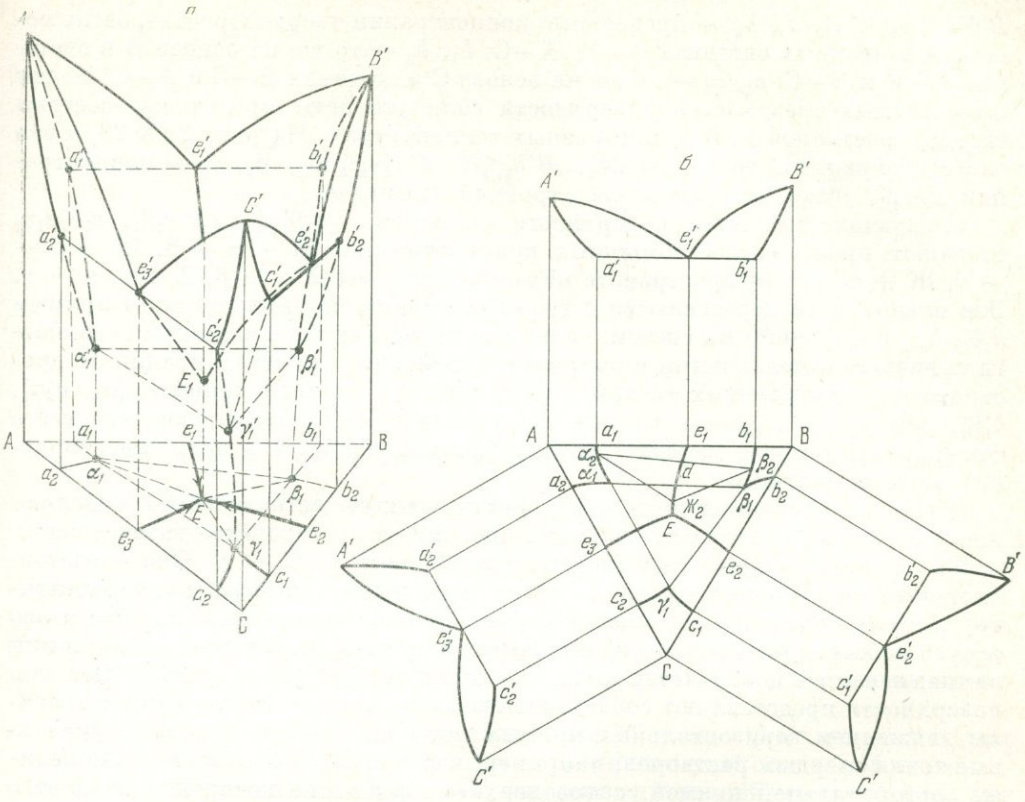


Рис. XIX.28. Пространственная (*а*) и плоская (*б*) диаграммы состояния тройной системы с ограниченной растворимостью и эвтектиками в трех двойных системах

компонентами, а с тремя предельными твердыми растворами α'_1, β'_1 и γ'_1. Это равновесие тоже нонвариантное, поскольку осуществляется четырьмя фазами — одной жидкой и тремя твердыми.

Три указанные части поверхности ликвидуса, являющиеся полями твердых растворов α, β и γ, пересекаются попарно по линиям вторичных кристаллизаций $E'e'_1$, $E'e'_2$ и $E'e'_3$, которые отвечают моновариантным равновесиям: $Ж + \alpha + \beta$, $Ж + \beta + \gamma$ и $Ж + \alpha + \gamma$. Эти линии берут начало в эвтектических точках e'_1, e'_2 и e'_3 двойных систем A—B, B—C, C—A и кончаются в тройной эвтектической точке E'.

Если поверхность ликвидуса похожа по форме на аналогичную поверхность диаграммы для системы без твердых растворов, то строение поверхности солидуса гораздо сложнее. Чтобы выяснить его, рассмотрим ход процесса кристаллизации в разных случаях. Во-первых, процесс кристаллизации может ограничиться лишь первичным выделением, в результате чего сплав затвердевает в однородный твердый раствор α, β или γ. Во-вторых, за первичной кристаллизацией может последовать вторичная, в результате чего сплав застынет в смесь двух твердых растворов $\alpha + \beta$, $\alpha + \gamma$ или $\beta + \gamma$. Наконец, за вторичной кристаллизацией может последовать третичная — эвтектическая, протекающая при постоянной температуре. Таким образом, поверхность солидуса будет состоять из семи частей.

Первые три части поверхности солидуса отделяют пространства первичных выделений $Ж + \alpha$, $Ж + \beta$ или $Ж + \gamma$ от пространства затвердевших твердых растворов α, β или γ. Эти три части представляют собой кривые поверхности, пересекающиеся с гранями призмы по линиям $A'a'_1$, $A'a'_2$, $B'b'_1$,

$B'b'_2$, $C'c'_1$, $C'c'_2$. a_1, a_2 — предельные концентрации твердых растворов на основе A в двойных системах A—B, A—C; b_1, b_2 — то же на основе B в системах A—B и B—C; c_1, c_2 — то же на основе C в системах B—C и A—C. Точки обсуждаемых трех частей поверхности солидуса дают предельные составы твердых растворов α, β, γ при разных температурах. На рис. XIX.28, *а* эти части изображены как $A'a'_1\alpha'_1a'_2$, $B'b'_1\beta'_1b'_2$, $C'c'_1\gamma'_1c'_2$ (α'_1, β'_1, γ'_1 — концентрации α-, β-, γ-твердых растворов в тройной эвтектике).

Следующие три части поверхности солидуса $a'_1b'_1\beta'_1\alpha'_1$, $b'_2c'_1\gamma'_1\beta'_1$, $c'_2a'_2\alpha'_1\gamma'_1$ отделяют пространства вторичных кристаллизаций Ж $+ \alpha + \beta$, Ж $+ \beta +$ $+ \gamma$, Ж $+ \alpha + \gamma$ от пространств механических смесей $\alpha + \beta$, $\beta + \gamma$, $\alpha + \gamma$. Эти поверхности пересекаются с гранями призмы по эвтектическим прямым $a'_1b'_1$, $b'_2c'_1$ и $c'_2a'_2$ двойных систем; далее они пересекаются с частями поверхности солидуса, отделяющими пространства первичных кристаллизаций от пространства затвердевших твердых растворов α, β и γ по кривым $a'_1\alpha'_1$, $a'_2\alpha'_1$, $b'_1\beta'_1$, $b'_2\beta'_1$, $c'_1\gamma'_1$ и $c'_2\gamma'_1$; эти кривые представляют собой геометрические места фигуративных точек твердых растворов, выделяющихся в процессе вторичной кристаллизации.

Наконец, последняя часть поверхности солидуса эвтектическая, отделяющая пространства вторичных кристаллизаций от пространства затвердевших тройных смесей предельных твердых растворов $\alpha'_1 + \beta'_1 + \gamma'_1$. Она представляет собой треугольник $\alpha'_1\beta'_1\gamma'_1$, плоскость которого расположена горизонтально, так как третичное выделение — процесс нонвариантный. Стороны этого треугольника $\alpha'_1\beta'_1$, $\beta'_1\gamma'_1$ и $\gamma'_1\alpha'_1$ являются одновременно и самыми нижними линиями частей поверхности солидуса $a'_1b'_1\beta'_1\alpha'_1$, $b'_2c'_1\gamma'_1\beta'_1$ и $c'_2a'_2\alpha'_1\gamma'_1$. Эти три поверхности представляют собой линейчатые поверхности, так как образованы движением горизонтальных прямых (коннод), соединяющих фигуративные точки твердых растворов; например, часть $a'_1b'_1\beta'_1\alpha'_1$ образована движением горизонтальной прямой, самое верхнее положение которой совпадает с $a'_1b'_1$ — эвтектической линией двойной системы A—B, а самое нижнее — $\alpha'_1\beta'_1$. При промежуточных положениях один из ее концов все время находится на линии $a'_1\alpha'_1$, а другой — на линии $b'_1\beta'_1$.

Теперь попытаемся составить себе представление о пространствах состояний. В нашей системе их четырнадцать:

1) пространство жидкого состояния Ж;

2) три пространства первичных выделений Ж $+ \alpha$, Ж $+ \beta$, Ж $+ \gamma$;

3) три пространства вторичных выделений Ж $+ \alpha + \beta$; Ж $+ \alpha + \gamma$; Ж $+ \beta + \gamma$;

4) три пространства однородных твердых растворов α, β, γ;

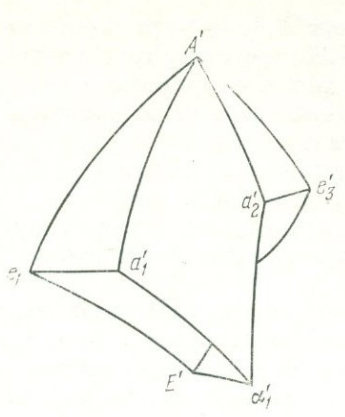
5) три пространства двухфазных смесей твердых растворов $\alpha+\beta$, $\gamma+\alpha$, $\beta + \gamma$;

6) пространство трехфазных смесей твердых растворов $\alpha + \beta + \gamma$.

Можно, пожалуй, говорить еще о пятнадцатом пространстве — пространстве третичной (эвтектической) кристаллизации; оно вырождено в плоскость тройной эвтектики (высота этого пространства имеет нулевое значение).

Пространство жидкого состояния представляет собой пространство нашей призмы, лежащее выше поверхности ликвидуса.

Пространства первичной кристаллизации Ж $+ \alpha$, Ж $+ \beta$ и Ж $+ \gamma$ напоминают аналогичные пространства диаграммы системы в отсутствие твердых растворов (см. раздел XVII.1). Одно из этих пространств — пространство первичного выделения твердого раствора α представлено на рис. XIX.29 со стороны ребра призмы AA'. Напомним, что a'_1 — фигуративная точка предельного твердого раствора на основе A двойной системы A—B, соответствующего эвтектической точке e_1 (см. рис. XIX.28); a'_2 — такая же точка двойной системы A—C и, наконец, α'_1 — фигуративная точка предельного тройного твердого раствора на основе соединения A тройной системы, соответствующего тройному эвтектическому равновесию. В точке E' изображенное здесь



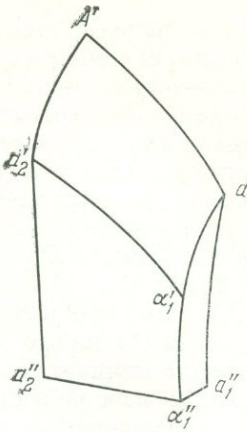


Рис. XIX.29. Пространство первичного выделения α-твердых растворов

Рис. XIX.30. Пространство тройного твердого раствора α

пространство первичной кристаллизации отличается от изображенного на рис. XVII.1 тем, что оно со стороны ребра призмы AA' срезано поверхностью $A'a'_1\alpha'_1a'_2$, под которой находится пространство твердого раствора α. Пространства первичных кристаллизаций твердых растворов β и γ имеют аналогичный вид.

Пространство вторичной кристаллизации Ж + α + β со стороны грани призмы $AA'e'_1B'B$ (см. рис. XIX.28, *а*) ограничено уже описанной нами линейчатой поверхностью $a'_1b'_1\beta'_1\alpha'_1$. Со стороны внутренней части призмы оно ограничено двумя линейчатыми поверхностями $a'_1e'_1E'\alpha'_1$ и $b'_1e'_1E'\beta'_1$, которые образованы движением двух горизонтальных прямолинейных отрезков таким образом, что один из концов каждого из этих отрезков движется по кривой вторичного выделения e'_1E', другой же конец одного из отрезков движется по кривой $a'_1\alpha'_1$, а другого отрезка—по кривой $b'_1\beta'_1$; само собой разумеется, что при этом движении длина указанных отрезков изменяется. Эти два отрезка вместе с соответствующим отрезком, образующим поверхность $a'_1b'_1\beta'_1\alpha'_1$. являются сторонами треугольника коннод, вершины которого — фигуративные точки жидкости и находящихся в равновесии с нею твердых растворов. На рис. XIX.28, *б* изображена проекция одного из таких треугольников $Ж_2\alpha_2\beta_2$. Разумеется, плоскость этого треугольника горизонтальна, и поэтому он проектируется на плоскость треугольника состава без искажения. Легко видеть, что только что описанные линейчатые поверхности (см. рис. XIX.28, *а*) $a'_1e'_1E'\alpha'_1$ и $b'_1e'_1E'\beta'_1$ аналогичны соответствующим поверхностям тройной системы при отсутствии твердых растворов, но отличаются от них тем, что не доходят до ребер призмы AA' и BB'.

Пространства вторичных кристаллизаций Ж + α + γ, Ж + β + γ вполне аналогичны только что описанному.

На рис. XIX.30 представлен вид пространства тройного твердого раствора α на основе А. Оно ограничено сверху искривленной поверхностью $A'a'_1\alpha'_1a'_2$ и тянется вниз вдоль ребра призмы AA'. Линии $a'_1a''_1$, $a'_2a''_2$ и $\alpha'_1\alpha''_1$ дают концентрации предельных твердых растворов в зависимости от температуры: первая — в системе А—В, вторая — в системе А—С и третья — в тройной системе А—В—С. На рис. XIX.28,*а* эти линии не указаны, так как рисунок этот и без них сложен. Пространства твердых растворов β и γ вполне аналогичны только что описанному.

Пространство смесей твердых растворов α + β сверху ограничено соответствующей частью поверхности солидуса $a'_1b'_1\beta'_1\alpha'_1$ (см. рис. XIX.28, *а*),

сзади плоскостью грани призмы $AA'e_1'B'B$, с одного бока криволинейной поверхностью $a_1'\alpha_1'\alpha_1''a_1''$ (см. рис. XIX.30) пространства твердого раствора α, а с другого — аналогичной поверхностью аналогичного пространства твердого раствора β. Пространства смесей твердых растворов $\alpha + \gamma$ и $\beta + \gamma$ аналогичны только что описанному.

При условии независимости растворимости от температуры пространство трехфазных смесей тройных твердых растворов $\alpha_1 + \beta_1 + \gamma_1$ представляет собой трехгранную призму, верхним основанием которой является треугольник $\alpha_1'\beta_1'\gamma_1'$ (см. рис. XIX.28), а боковые ребра параллельны боковым ребрам призмы $ABCA'B'C'$.

На рис. XIX.28,*б* изображен один из треугольников коннод $Ж_2\alpha_2\beta_2$. Его вершины — фигуративные точки твердых фаз α_2, β_2 и жидкости $Ж_2$, из которой они кристаллизуются в процессе вторичного выделения.

На рис. XIX.31 изображена та же плоская диаграмма, что и на рис. XIX.28, *б*, но с указанием фазового состава затвердевшего сплава в зависимости от области диаграммы, в которую попадает его фигуративная точка. Рассматриваемая область диаграммы, соответствующая сплавам, затвердевающим в тройной твердый раствор, обозначается α, β или γ. Все остальные области застывают в механические смеси, фазовый состав которых и указывается на соответствующих областях диаграммы; каждый такой состав дается в виде суммы двух или трех слагаемых. Первое слагаемое, состоящее из одного члена, указывает на фазу, кристаллизующуюся в процессе первичного выделения; второе слагаемое, состоящее, в свою очередь, из суммы двух членов, указывает на фазы, кристаллизующиеся в процессе вторичного выделения; наконец, третье слагаемое, представляющее собой сумму трех членов, указывает на фазы, кристаллизующиеся в процессе третичного выделения. Например, символ $\beta + (\alpha + \beta) + (\alpha + \beta + \gamma)$ указывает на то, что в процессе первичного выделения кристаллизуется фаза β, в процессе вторичного — смесь фаз α и β, и процесс заканчивается третичным выделением — кристаллизацией эвтектики. Напомним, что расплавы, фигуративные точки которых лежат на кривых вторичных выделений, не имеют первичной кристаллизации, а если эти точки попадают на отрезки, соединяющие тройную эвтектику с α_1, β_1, γ_1, то в процессе кристаллизации отсутствуют вторичные выделения.

Если в нашей системе растворимость в твердом состоянии не зависит от температуры, то при любой температуре границы областей смесей фаз на плоской диаграмме будут совпадать друг с другом и с теми границами, которые указаны на рис. XIX.31. Однако такой случай осуществляется в действительности редко; обычно же растворимость при понижении температуры падает, что ведет к уменьшению областей однородных твердых растворов и к увеличению треугольника $\alpha\beta\gamma$. Что же касается областей, аналогичных области $a_1\alpha_1\beta_1b_1$ (пространств вторичных выделений, см. рис. XIX.28, *б*), то они становятся тоньше и несколько удлиняются в горизонтальном направлении, параллельном граням призмы. Впрочем, диффузия в твердом состоянии очень медленна, поэтому получить на диаграмме границы областей, отвечающих равновесию при той или иной температуре, затруднительно.

Перейдем теперь к построению политермических, т. е. вертикальных, сечений. Рассмотрим три таких сечения: AD, FD и GH (рис. XIX.32, *а*). Начнем с разреза AD, проходящего через вершину A. Этот разрез изображен на рис. XIX.32, *б*. Пересечение поверхности ликвидуса состоит из двух частей: $A'III'$ и $D'III'$. Приступим к построению линии пересечения солидуса; для этого рассмотрим, чем оканчиваются процессы кристаллизации разных сплавов нашего разреза. Кристаллизация всех сплавов, фигуративные точки которых лежат между II и V, оканчиваются третичным выделением, являющимся нонвариантным процессом; поэтому пересечение поверхности солидуса между точками II и V представляет собой прямолинейный отрезок

$II'V'$, параллельный отрезку AD; отрезок $II'V'$ расположен на высоте, определяемой температурой кристаллизации тройной эвтектики. Сплавы, фигуративные точки которых лежат между A и I, закристаллизовываются в однородный твердый раствор α, поэтому пересечение поверхности солидуса между этими точками происходит по линии $A'I'$, понижающейся от A'.

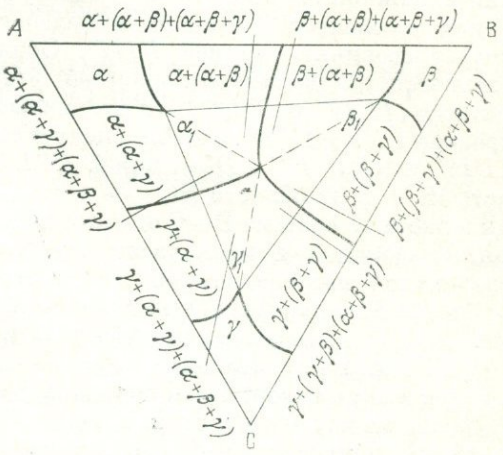
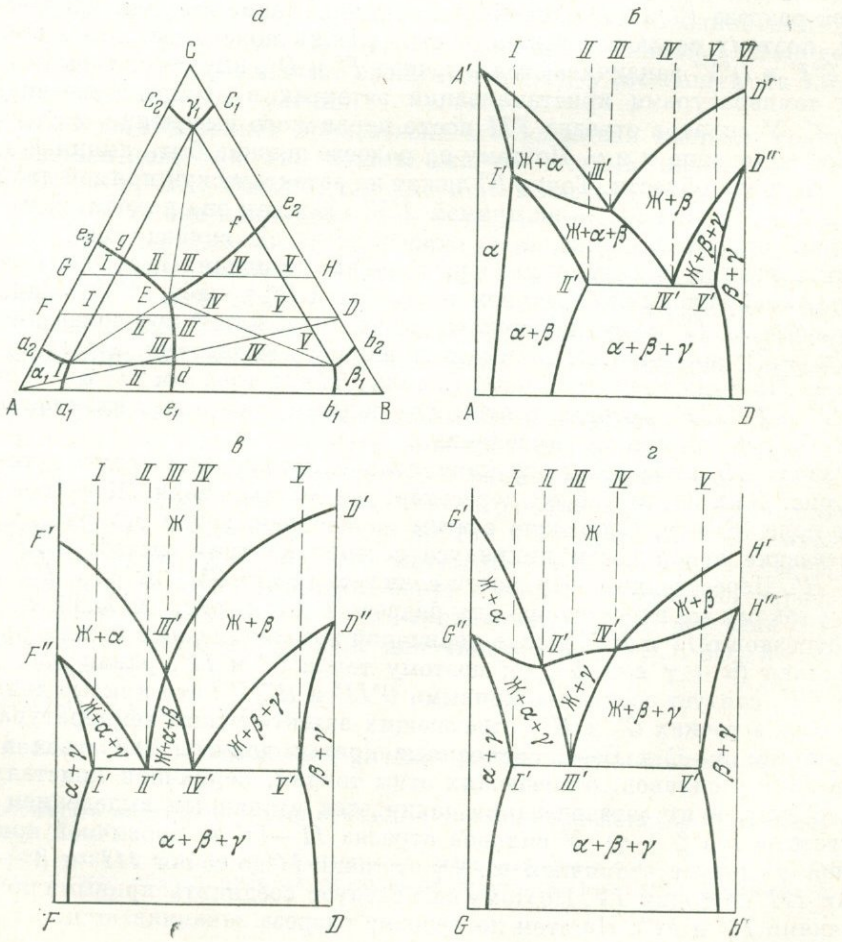


Рис. XIX.31. Плоская диаграмма системы, изображенной на рис. XIX.28, *б*, с указанием фазового состава затвердевших сплавов

Рис. XIX.32. Политермические сечения диаграммы, изображенной на рис. XIX.28, *б*

а — расположение сечений AD (*б*), FD (*в*) и GH (*г*)



Точки I' и II' соединяются линией $I'II'$, которая является частью сечения поверхности солидуса, соответствующей сплавам, затвердевающим в смесь α и β (сплавы отрезка $I—II$). Сплавы отрезка VD затвердевают в смесь $\alpha + \beta$; поэтому часть сечения поверхности солидуса $V'D''$ соединяет точки V' и D'', причем высота точки D'' определяется температурой кристаллизации эвтектики в двойной системе B—C. У сплавов отрезка $I—III$ за первичным выделением α следует вторичное выделение $\alpha + \beta$; поэтому точки I' и III' следует соединить линией $I'III'$. Область первичного выделения Ж $+ \beta$ отделяется на разрезе от областей вторичных Ж $+ \alpha + \beta$ и Ж $+ \beta + \gamma$ кривыми $III'IV'$ и $D''IV'$; эти вторичные выделения происходят у сплавов отрезков I IV и $IV'D''$, поэтому следует соединить точку I' с точкой IV' линией $III'IV'$ и точку IV' с D''—линией $IV'D''$. Линия, отделяющая на сечении область Ж $+ \beta$ от области Ж $+ \beta + \gamma$, должна оканчиваться в точке D'', так как в двойной системе B+C это вторичное выделение является эвтектической кристаллизацией и происходит при постоянной температуре. Построение завершается разделением области затвердевших сплавов.

Разрез FD, параллельный стороне AB треугольника ABC, изображен на рис. XIX.32, *в*. Пересечение поверхности ликвидуса состоит из частей $F'III'$ и $D'III'$, соответствующих: первая — выделению α, вторая — выделению β. Пересечение поверхности солидуса состоит из трех частей: часть $I'V'$ расположена между точками I и V нашего разреза и представляет собой прямолинейный горизонтальный отрезок, так как сплавы этой части разреза заканчивают свое застывание кристаллизацией тройной эвтектики. Сплавы частей разреза FI и VD заканчивают затвердевание вторичной кристаллизацией, поэтому соответствующие части сечения поверхности солидуса — линии $F''I'$ и $D''V'$ заканчиваются в точках F'' и D'', высоты которых определяются температурами кристаллизации эвтектик в двойных системах A—C и B—C. У сплавов отрезка FII после первичного выделения α следует вторичное выделение α и γ. Поэтому на разрезе должна быть линия $F''II'$, разделяющая эти области. Точка F'' лежит на эвтектической прямой двойной системы A—C; точка II' — на прямой $I'V'$, так как она находится на прямой $\alpha_1 E$ (см. рис. XIX.32, *а*), а у отвечающего ей сплава после первичной кристаллизации наступает непосредственно третичная. По совершенно аналогичным соображениям соединяем точки IV' и D'' кривой $IV'D''$. Сплавы части разреза II IV после первичного выделения α или β претерпевают вторичное ($\alpha + \beta$); но сплав III не имеет первичного выделения, а дает сразу вторичное. Поэтому следует соединить точку III' с точками II' и IV' линиями $II'III'$ и $IV'III'$, которые и отделяют области первичных выделений α или β от области вторичного выделения $\alpha + \beta$.

Разрез GH проведен тоже параллельно стороне AB треугольника ABC (см. рис. XIX.32, *а*), но он пересекает не только поля Ж $+ \alpha$ и Ж $+ \beta$, но и поле Ж $+ \gamma$. Сообразно с этим на изображающем его рис. XIX.32, *г* пересечение поверхности ликвидуса состоит из трех частей: $G'II'$, $II'IV'$ и $IV'H'$. Пересечение поверхности солидуса (части $G''I'$, $H''V'$ и $I'V'$) аналогично такому же пересечению для разреза FD (см. рис. XIX.32, *в*). У сплавов отрезков GII и HIV после первичной кристаллизации (α или β) следует вторичная ($\alpha + \gamma$ или $\beta + \gamma$); поэтому точки G'' и II', равно как и точки H'' и IV', следует соединять кривыми $G''II'$ и $H''IV'$; эти кривые должны начинаться в точках G'' и H'', отвечающих эвтектическим температурам двойных систем A—C и B—C. Указанные кривые должны кончаться в точках II' и IV': у сплавов, отвечающих этим точкам, первичная кристаллизация отсутствует, и их затвердевание начинается вторичным выделением ($\alpha + \gamma$, соответственно $\beta + \gamma$). У сплавов отрезка $II—IV$ за первичной кристаллизацией γ следует вторичная $\alpha + \gamma$ от точки II до точки III и $\beta + \gamma$ — от точки III до точки IV. Поэтому еще следует соединить кривыми точку III' с точками II' и IV'. На этом построение разреза заканчивается.

Глава XX

ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ ТРОЙНЫХ ВЗАИМНЫХ СИСТЕМ

XX.1. Понятие о взаимных системах. Способы графического изображения составов

Взаимными системами называются системы, в которых может идти реакция обмена, например между двумя солями без общего иона AX и BY [1]:

$$AX + BY \rightleftarrows AY + BX \qquad (I)$$

или вытеснения, например между солью и металлом:

$$AX + B \rightleftarrows BA + A. \qquad (II)$$

Мы будем рассматривать только взаимные системы, отвечающие уравнению (I).

Пары солей, формулы которых стоят в одной и той же части химического уравнения (AX, BY или AY, BX), называются взаимными парами солей [2].

Взаимными могут быть не только солевые, но и металлические, содержащие интерметаллиды и полупроводниковые, окисные, силикатные и органические, если в них есть части, одно- или многоатомные, способные замещать друг друга. Для большей наглядности и удобства мы в дальнейшем будем иметь в виду только солевые системы, построенные по ионному типу. Эти системы обозначаются формулами, в которых слева от одной или двух вертикальных черт стоят символы катионов, а справа — анионов. Например, формула $K, Mg \parallel Cl, SO_4$ означает взаимную систему, состоящую из хлоридов и сульфатов калия и магния.

На первый взгляд может показаться, что взаимная система является четырехкомпонентной, так как составными ее частями являются четыре соли AX, BY, AY, BX. Однако, так как в этой системе возможна химическая реакция (I), то она принадлежит к системам второго класса, или химическим системам (см. раздел II.1). Число компонентов в таких системах равно числу составных частей, уменьшенному на число независимых реакций, которые могут идти с их участием. В приведенном примере число составных частей равно четырем, а число реакций — одной; таким образом, число компонентов нашей системы равно трем, т. е. эта система трехкомпонентная.

Состав тройной взаимной системы чаще всего выражают через мольные — долевые или процентные — концентрации трех солей. В результате пересчета состава, выраженного через концентрации четырех солей, стоящих в уравнении (I), получается та или другая тройка солей, отличающиеся между собой только одной солью; две другие в этих тройках оказываются общими. Это различие, как показано ниже, не отражается на графическом изображении состава. При пересчете берут кратные (удвоенные, утроенные и т. д.) значения мольных весов (моль-эквиваленты) в соответствии с уравнением реакции обмена. Например, для системы $K, Mg \parallel Cl, SO_4$, в которой возможна реакция

$$2KCl + MgSO_4 \rightleftarrows MgCl_2 + K_2SO_4,$$

моль-эквивалент KCl принимается равным удвоенному молекулярному весу

[1] Будем обозначать катионы первыми буквами латинского алфавита (A, B), а анионы — последними (X, Y).

[2] Системы без реакции обмена или вытеснения, рассмотренные в гл. XVI—XIX, называют, когда нужно подчеркнуть их отличие от взаимных, простыми тройными системами.

и пишется K_2Cl_2 или $(KCl)_2$. Это удвоение не имеет физического смысла, но нужно для графического изображения.

Ниже в этой главе (а также в других, в которых встречаются взаимные системы) будем говорить о молях, мольных процентах, имея в виду моль-эквивалентные количества. Состав изображается в квадрате (рис. XX.1), вершины которого соответствуют моль-эквивалентам четырех солей уравнения реакции обмена, стороны — двойным системам, содержащим общий ион. Такой квадрат называется квадратом Иенеке [1]. В нашей литературе основные представления о взаимных системах даны в работах [2, 3]. На концах каждой диагонали стоят формулы солей без общего иона. Состав, выраженный в мольных процентах трех солей, изображается точкой. Он находится в двух из четырех прямоугольных треугольников, на которые можно разбить квадрат диагоналями. Выбирается треугольник, вершины которого соответствуют солям, входящим в состав смеси. Фигуративную точку смеси находят первым методом Розебома для простых тройных систем, описанным в разделе XVI.1. Положение точки определяется в прямоугольной системе координат, осями которой служат две прилегающие к одной и той же вершине (началу координат) стороны квадрата. В соответствии со сказанным выше о возможности выражения состава через две тройки солей, фигуративная точка находится не только в том треугольнике, выбор которого определен солями смеси, но и в другом треугольнике с общим катетом (см. рис. XX.1): точка F находится в треугольниках BY—BX—AY и BY—AX—AY с общим катетом AY—BY. Таким образом, ее положение в квадрате не зависит от того, через какую из этих двух троек солей был выражен состав смеси. Если состав смеси выражается через две соли без общего иона, то его фигуративная точка находится на диагонали, а ее абсцисса и ордината равны.

Обратно, например, для точки F можно найти состав, определив ее абсциссу (по стороне BY—BX) и ординату (по стороне BY—AY). Таким образом, точка F однозначно определяет состав системы.

Концентрации каждого из компонентов можно найти по одному катету, отложив на нем, например от BY вверх, отрезок, отвечающий содержанию AY, от вершины AY вниз — содержанию BY; отрезок, оставшийся между этими двумя отрезками, соответствует содержанию BX.

Существует способ выражения состава с помощью ионных процентов (долей). Будем называть ионным процентом катиона содержание данного катиона в его смеси с другим катионом, количество которой принято за 100, т. е. для катиона A в смеси rAX + qBY + pAY + oBX ионный процент A составляет

$$a = \frac{(r + p)\cdot 100}{r + p + q + o}, \qquad \text{(XX.1)}$$

та же величина для B:

$$b = \frac{(q + o)\cdot 100}{r + p + q + o}, \qquad \text{(XX.2)}$$

откуда

$$a + b = \left(\frac{r + p + q + o}{r + p + q + o}\right)\cdot 100 = 100. \qquad \text{(XX.3)}$$

Соответственно

$$x + y = 100, \qquad \text{(XX.4)}$$

где x, y — ионные проценты аниона.

Ионы, как и мольные доли, следует брать в эквивалентных количествах, т. е., например, в смесях солей K и Mg вместо K следует брать K_2. Для со-

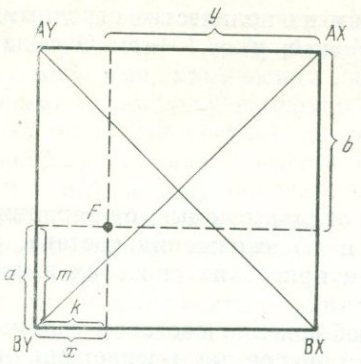


Рис. XX.1. Квадратная диаграмма составов

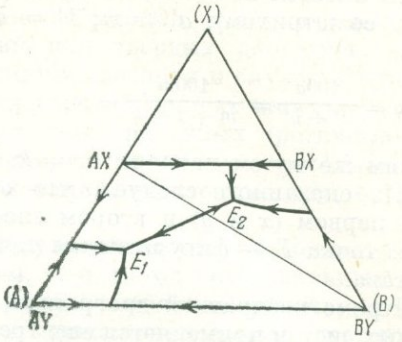


Рис. XX.2. Треугольная диаграмма составов

кращения в дальнейшем будем говорить об ионных процентах, имея в виду ион-эквивалентные проценты.

Состав смеси при этом изображают в том же квадрате с вершинами, отвечающими эквивалентным количествам четырех солей. От одной из вершин квадрата откладывают ионные проценты катиона и аниона, отсутствующих в соли соответствующей вершины. Например, от вершины BY (см. рис. XX.1) откладывают на стороне BY—BX отрезок x (абсцисса), на стороне BY—AY — отрезок a (ордината). Тем же способом, что и при выражении состава солями, находят фигуративную точку смеси. Если взять за начало координат вершину AX, то от нее влево откладывают по стороне AX—AY отрезок y, по стороне AX—BX — отрезок b. Принимая во внимание уравнения (XX.3) и (XX.4), получаем ту же точку F. Таким образом, с помощью квадрата, зная только ионные проценты, можно сразу установить, в виде каких двух троек солей может быть выражен состав смеси, состав которой дан в ионных процентах. Эту информацию нетрудно получить непосредственно из величин ионных процентов.

При пересчете ионных процентов на мольные ион, который имеется в наименьшем количестве, например X, соединяют с ионом противоположного знака, например с B, получают число молей BX; остаток ионов B, равный $b - x$, соединяют с ионами Y и получают число молей BY, остаток ионов Y, равный $y - (b-x)$, равен a. Это количество ионов Y соединяют с A, получают число молей AY. Зная, что сумма всех солей равна 100, находят процент каждой соли. Произвольность выбора иона (в данном случае B или A), который соединяют с ионом, имеющимся в наименьшем количестве, вызывает возможность нахождения фигуративной точки исходной смеси в одном из двух треугольников, отличающихся одной вершиной.

Из приведенного способа перечисления следует, что если в наименьшем количестве были ионы X и их соединили с ионами B, то соли AX в смеси не будет, ее состав сразу определяет положение фигуративной точки в треугольнике BX—BY—AY; если соединить ион X, имеющийся в наименьшем количестве, с ионом A, то будет исключена соль BX и фигуративная точка смеси окажется в треугольнике AX—BY—AY. Покажем, что положение фигуративной точки не зависит от того, как оно было найдено — по мольным или ионным процентам.

В самом деле, по первому способу для смеси BY, BX, AY откладываем от вершины BY вправо отрезок k, соответствующий мольному проценту BX, вверх — отрезок m, соответствующий мольному проценту AY. Обозначим мольный процент BY через l (очевидно, $k + m + l = 100$). Тогда в 100 молях

смеси имеется ионов A, B, X, Y (обозначим их количества строчными буквами со штрихом): $a' = m$; $b' = l + k$; $x' = k$; $y' = l + m$. Отсюда получаем

$$a = \frac{100a}{a' + b'} = \frac{100m}{m + l + k} = m.$$

Таким же путем находим: $x = k$.

Из сказанного следует, что отрезки, откладываемые от вершины BY, при первом (x и y) и втором способе (k и m) выражения состава, равны, т. е. точка F — фигуративная точка смеси при обоих способах выражения состава.

Кроме квадратной диаграммы, для изображения составов тройных взаимных систем применяется еще треугольная диаграмма, предложенная также Иенеке [1]. В этом случае концентрации ионов (эквивалентов) пересчитываются таким образом, чтобы сумма концентраций двух одноименных ионов и одного разноименного с ними была равна 100; например,

$$a + b + x = 100, \tag{XX.5}$$

где a, b, x численно отличаются от ионных процентов, рассчитанных по предыдущему методу.

Одновременно с этим будем иметь

$$a + b = x + y. \tag{XX.6}$$

Равенство (XX.5) дает возможность нанести концентрации a, b, x на треугольную диаграмму Гиббса—Розебома (рис. XX.2). Тогда вершина A будет отвечать 100% иона A, 0% иона B и 0% X. Но из уравнения (XX.6) следует, что для этой точки y тоже равно 100 и, таким образом, эта точка будет фигуративной точкой соли AY; равным образом, вершина B будет фигуративной точкой соли BY; середины боковых сторон треугольника будут фигуративными точками солей AX и BX, так как им отвечают концентрация 50% иона X и такая же концентрация иона A или B. Вся диаграмма расположится в трапеции AY—AX—BX—BY, часть же треугольника, расположенная над этой трапецией (треугольник X—AX—BX), не будет иметь реального значения. Полученная трапеция во всем совершенно аналогична квадрату рассмотренных выше диаграмм.

Оба метода изображения, использующие ионные концентрации, в исследованиях безводных солевых систем применяются редко, так как обычно известно, из каких солей приготовлена исходная смесь. Эти методы удобны в исследованиях водных взаимных систем, где составы получаются путем химического анализа и выражаются непосредственно ионными концентрациями (см. раздел XXIV.1).

Предложен способ изображения составов тройных взаимных систем с использованием весовых составов [4].

XX.2. Пространственные и плоские диаграммы систем с кристаллизацией только входящих в них солей

Диаграммы состояния взаимных систем строятся так же, как диаграммы тройных простых систем: на перпендикулярах к квадратной (реже к треугольной) диаграмме состава откладывают соответствующие температуры и через полученные таким образом точки проводят плавные поверхности. Ниже будут рассмотрены диаграммы, в основе которых лежит квадрат.

Построенные, как указано выше, поверхности вместе с расположенными между ними объемами состояния образуют пространственную диаграмму, которая своим строением сходна с диаграммами простых тройных систем:

сверху они ограничены поверхностью ликвидуса, распадающейся на отдельные поверхности — поля первичной кристаллизации тех или иных фаз, образуемых ими химических соединений или твердых растворов. Снизу диаграмма ограничена поверхностью солидуса, которая в случае отсутствия твердых растворов состоит из отдельных горизонтальных плоскостей, расположенных на разной высоте (плоскости нонвариантных третичных кристаллизаций). Между поверхностями ликвидуса и солидуса располагаются объемы первичных и вторичных кристаллизаций, отделенные друг от друга соответствующими поверхностями.

Чтобы изобразить полученную диаграмму на плоскости, применяют тот же прием, что и для простых тройных систем, т. е. метод ортогональных горизонтальных проекций с числовыми отметками: проводят целый ряд горизонтальных изотермических плоскостей и проектируют линии (изотермические) их пересечения с поверхностью нашей диаграммы на квадрат состава. Полученные таким образом изотермы вместе с проекциями пограничных кривых и дают плоскую диаграмму. Обычно ограничиваются изображением только поверхности ликвидуса и часто наносят лишь проекции пограничных кривых без изотерм. Полученная плоская диаграмма обладает многими геометрическими свойствами диаграмм простых тройных систем: в частности, для нее остаются в силе правило рычага, правило центра тяжести и правило соединительной прямой Ван Рейна—Ван Алкемаде. На этой диаграмме могут находиться нонвариантные точки тех же типов: эвтектические и перитектические. Пограничные кривые тоже могут быть конгруэнтными и инконгруэнтными. Пути кристаллизации находятся так же, как и в простых тройных системах.

Рассмотрим плоскую диаграмму состояния взаимной системы, в которой кристаллизуются только входящие в нее соли в индивидуальном состоянии, причем изотермы рассматриваются в разделе XX.3.

На рис. XX.3, *а* изображен один из двух типов диаграммы подобных систем. Этот тип характеризуется тем, что диагональ AY—BX разбивает диаграмму на диаграммы двух простых тройных систем BX—AY—AX и BX—AY—BY.

В каждой из этих диаграмм имеются все элементы диаграммы простых тройных систем: тройная эвтектика E_1 и три пограничные кривые E_1e_1, E_1e_2 и E_1e_5 — для системы BX—AY—BX; тройная эвтектика E_2 и три пограничные кривые E_2e_3, E_2e_4 и E_2e_5—для системы BX—AY—BY. В первой простой системе имеются поля: $AYe_2E_1e_5$ (поле AY), $AXe_2E_1e_1$ (поле AX), $BXe_1E_1e_5$ (поле BX); во второй — поля $BYe_3E_2e_4$ (поле BY), $BXe_4E_2e_5$ (поле BX), $AYe_3E_2e_5$ (поле AY). Поля AY в обеих системах соединяются в одно поле; то же имеет место для поля BX, и, таким образом, на диаграмме нашей взаимной системы имеются четыре поля.

Сечение по диагонали AY—BX является квазибинарным. Напомним, что в простых тройных системах так называется сечение, проходящее через фигуративные точки соединения и компонента или второго соединения, если оно соответствует двойной системе с выделением исходных веществ или их соединений. Во взаимных системах квазибинарное сечение соединяет точки компонентов, кристаллизующихся из расплавов своих смесей в индивидуальном состоянии или в виде соединений из четырех ионов, т. е. без реакции обмена. Пересекаясь с пограничной кривой, соединяющей две эвтектики взаимной системы, стабильное сечение образует седловинную точку (e_5), подробно описанную в разделе XVIII.1, являющуюся эктектической точкой этого сечения и максимумом на пограничной кривой, пересекаемой этой диагональю взаимной системы.

Диагональ, разрез по которой представляет квазибинарное сечение, называется стабильной диагональю [2, 3]. На рис. XX.3 представлена диаграмма с разными стабильными диагоналями.

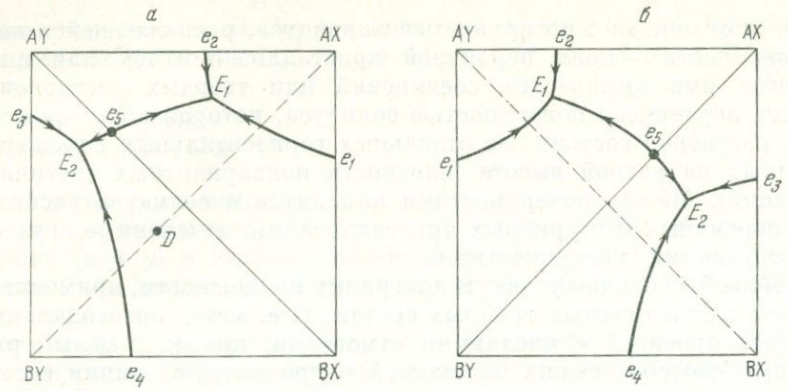


Рис. XX.3. Диаграмма состояния необратимо-взаимной системы со стабильными диагоналями AY—BX (*а*) и AX—BY (*б*)

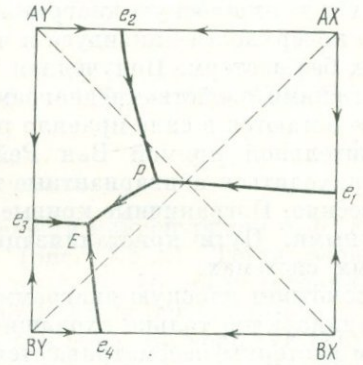


Рис. XX.4. Диаграмма состояния обратимо-взаимной системы

В тройных эвтектиках первой взаимной системы кристаллизуются смеси BY, AY, BX (эвтектика E_2) и AY, BX, AX (эвтектика E_1). Пара солей, имеющаяся в продуктах окончательного затвердевания той и другой эвтектики, т. е. в продуктах затвердевания расплавов любой смеси данных солей, называется стабильной парой. Термодинамические отношения, определяющие стабильную пару, рассмотрены в разделе XX.4. Разрез по другой диагонали AX—BY (см. рис. XX.3, *а*) не дает двойной системы. В самом деле, смешав эти соли в таком отношении, чтобы получить смесь с фигуративной точкой D, расплавив ее и охлаждая расплав, получим при первичной кристаллизации не соль AX или BY, а соль BX, которая образовалась в результате химической реакции между солями AX и BY; при вторичном выделении будут кристаллизоваться соли BX и BY и, наконец, при третичном — соли BX, BY и AY, т. е. соли стабильной пары и одна из нестабильных, та, которая была в избытке по сравнению с количеством, нужным для реакции (I). Системы, на диаграммах которых имеется квазибинарное сечение, в нашей литературе, по предложению Бергмана и Домбровской [2, 3], принято называть необратимо-взаимными. На диаграммах необратимо-взаимных систем нонвариантные точки — эвтектики — лежат по разные стороны стабильной диагонали.

На рис. XX.3, *б* представлена взаимная система A,B ‖ X,Y со стабильной диагональю AX—BY. Расположение полей отлично от имеющихся на рис. XX.3, *а*.

Крайний случай необратимо-взаимных систем представляет собой так называемые сингулярные взаимные системы. Диаграммы этих систем отличаются от изображенных на рис. XX.3 тем, что пограничная кривая E_1E_2 распадается на пару ветвей, точка пересечения которых лежит на стабильной

диагонали. Каждая изотерма, лежащая на полях (см. ниже), через которые проходит стабильная диагональ, в предельном случае распадается на пару ветвей с точкой пересечения на той же диагонали. Конкретные примеры диаграмм, приближающихся к сингулярным, приведены в разделе XX.3.

На треугольной диаграмме состава (см. рис. XX.2) нанесены стабильная диагональ AX—BY и линии вторичных кристаллизаций. Как видно, диаграмма имеет в общем тот же вид, что и на рис. XX.3, *б*. Поля и пути кристаллизации совершенно аналогичны. Стрелками указано падение температуры.

Существуют взаимные системы, в которых нет квазибинарного сечения. За ними в нашей стране утвердилось название обратимо-взаимных [2, 3]. На рис. XX.4 представлена диаграмма такой системы. Точка P отвечает равновесию трех солей AX, AY, BX с жидкостью, но в отличие от эвтектики E_1 (см. рис. XX.3, *а*) здесь вместо совместной кристаллизации этих трех солей имеет место инконгруэнтный процесс: соль AX растворяется, а соли AY и BX выделяются. Кристаллизация заканчивается в перитектической точке, если в исходной смеси было недостаточно компонента BY для перевода всего AX и AY. В противном случае кристаллизация закончится в эвтектической точке, сплав закристаллизуется в соли AY, BX, BY. На диаграммах обратимо-взаимных систем нонвариантные точки лежат по одну сторону от диагонали, отвечающей стабильной паре солей.

Пара солей (в данном случае AY и BX) выделяется в обеих нонвариантных точках и представляет собою стабильную пару системы. Таким образом, в обратимо-взаимных системах хотя и нет стабильной диагонали, есть стабильная пара — та пара солей, которая присутствует в продуктах кристаллизации расплава любой смеси компонентов системы.

Строение плоской диаграммы состояния взаимной системы было выведено также непосредственно (минуя ее отношение к простым тройным системам) на основе правила фаз и принципа соответствия [5].

XX.3. Диаграммы состояния реальных взаимных систем

Взаимные системы, в которых кристаллизуются только исходные соли, встречаются редко. В большинстве случаев образуются твердые растворы тех или иных концентраций в соединениях с общим ионом, реже — без него. Кроме соединений, компоненты в той же системе могут образовывать твердые растворы. Образующиеся соединения могут давать твердые растворы как с компонентами, так и между собой. Получается необозримо большое число комбинаций и «типов» диаграммы систем, многие из которых реализованы экспериментально (преимущественно в нашей стране).

Процессы, сопровождающие кристаллизацию, аналогичны процессам в простых тройных системах; реакции обмена, происходящие в инконгруэнтных процессах при нонвариантных и моновариантных равновесиях, аналогичны инконгруэнтным процессам в простых тройных системах.

Приведем некоторые полученные экспериментально диаграммы.

K,Tl ‖ Cl,SO_4 (рис. XX.5). Это редкий пример системы без соединений и без констатированных твердых растворов. Линии вторичных выделений пересекаются со стабильной диагональю с резким изменением хода, что приближает систему к сингулярной.

Na, Sr ‖ Cl, F (рис. XX.6, *а*). В системе имеется конгруэнтно плавящееся соединение $SrCl_2 \cdot SrF_2$, образующее с Na_2Cl_2 стабильное сечение. Им и стабильной диагональю SrF_2—Na_2Cl_2 диаграмма разделяется на три системы, состав которых изображается симплексами. Линии вторичных выделений пересекаются с диагональю SrF_2—Na_2Cl_2 с резким изменением хода. Ход изотерм в поле SrF_2 указывает на хребет в поле SrF_2 в пространственной диаграмме. Система ближе к сингулярной, чем предыдущая.

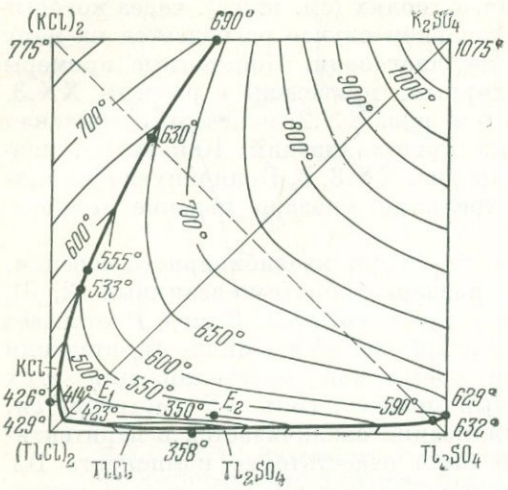
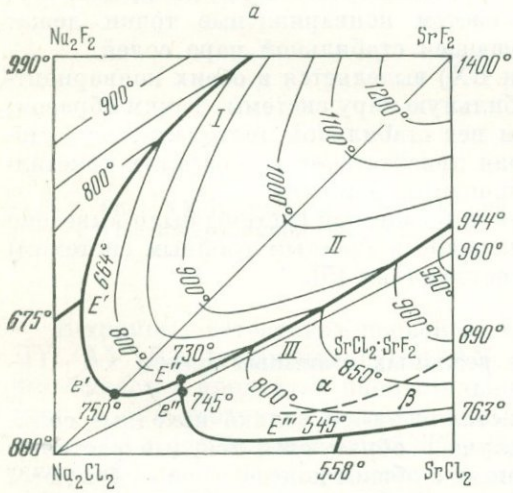


Рис. XX.5. Диаграмма состояния системы K, Tl ‖ Cl, SO_4



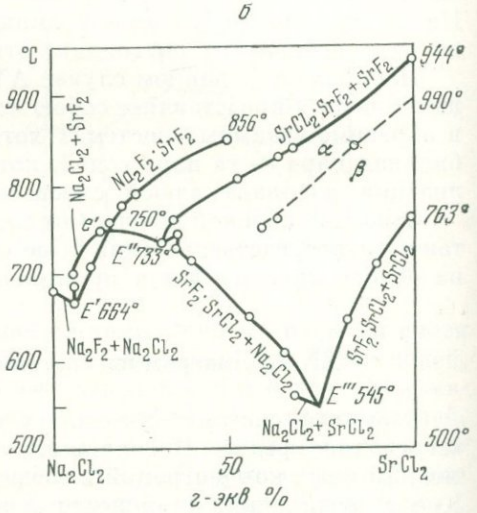


Рис. XX.6. Диаграмма состояния системы Na, Sr ‖ Cl, F

а — плоская диаграмма; *б* — проекция на сторону Na_2Cl_2—$SrCl_2$

На рис. XX.6, *б* представлена ортогональная проекция моделей вторичных выделений и нонвариантных точек на сторону Na_2Cl_2—$SrCl_2$.

Cs, K ‖ Cl, SO_4 (рис. XX.7). Хлориды образуют между собой непрерывный ряд твердых растворов, так же как и сульфаты. Квадрат составов разделяется на два поля пограничной кривой, на которой пересекаются изотермы. На этой линии имеется температурный минимум.

K, Mg ‖ Cl, SO_4 (рис. XX.8). Образуется конгруэнтно плавящееся соединение, содержащее все четыре иона, и, кроме того, соединения только из хлоридов и только из сульфатов. На рис. XX.8, *а* изображена плоская, на рис. XX.8, *б* — пространственная диаграмма. На последней хорошо виден «купол», образуемый соединением из четырех ионов.

XX.4. Стабильная пара тройных взаимных систем

Как видно из изложенного, расплавление взаимной пары солей ведет к кристаллизации стабильной пары в смеси с той солью, которая была в избытке. Поэтому предвидение стабильной пары, т. е. направления реакции обмена при кристаллизации из расплава представляет важную задачу. Бекетов [6], определив теплоты растворения нескольких взаимных пар до

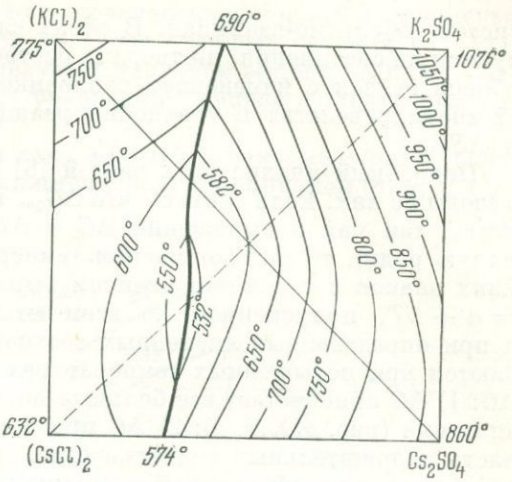
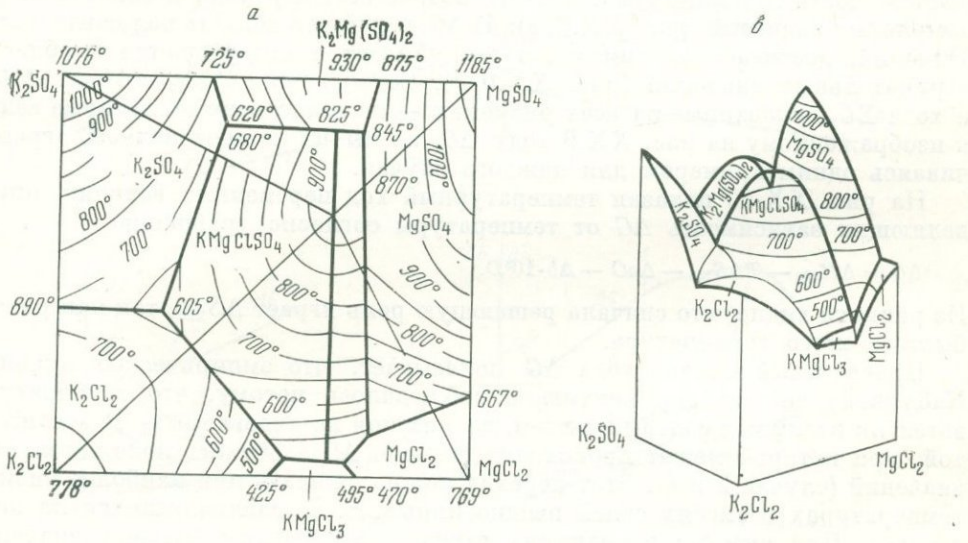


Рис. XX.7. Диаграмма состояния системы $Cs,K \parallel Cl,SO_4$

Рис. XX.8. Диаграмма состояния системы $K,Mg \parallel Cl,SO_4$

а — плоская диаграмма;
б — пространственная диаграмма



и после сплавления, нашел, что реакции обмена экзотермичны. Каблуков [7], сопоставляя теплоты образования солей взаимной пары, на двух примерах показал, что стабильная пара отвечает солям, сумма теплот образования ($-\Delta H_{298}$) которых больше, т. е. реакция обмена сопровождается выделением теплоты. Это правило, известное под названием правила Каблукова, было подтверждено экспериментальным исследованием диаграмм состояния многочисленных взаимных систем.

Однако в условиях кристаллизации, как следует из термодинамики (гл. II), реакция идет в сторону уменьшения не энтальпии (H), но изобарного потенциала, т. е. в результате реакции обмена должна получиться пара с меньшим изобарным потенциалом. Иначе говоря, в реакции $\Delta G < 0$. Это значит, что правило Каблукова равносильно утверждению о тождестве знаков ΔH_{298} и ΔG_T реакций обмена, причем T — температура эвтектики взаимной системы. Для предвидения стабильной пары надо знать соотношения ΔG и ΔH_{298} реакций обмена. При этом важно учесть связь этих функций в широком температурном интервале, так как стабильная пара выделяется из расплава при температуре двух эвтектик, если иметь в виду систему необратимо-взаимную, и при температуре эвтектики и перитектики, если

система обратимо-взаимная. В обоих случаях предполагается, что не образуются ни соединения, ни твердые растворы. Температурный ход ΔG реакции обмена связан с изменением теплоемкости солей, стоящих справа и слева от знака равенства в уравнении реакции, а также с соотношением ΔH_{298} и ΔS_{298}.

Подробный анализ этих связей [8] мы опускаем и даем лишь главные выводы из них. Если считать, что ΔG_{298} и ΔH_{298} меньше нуля (что легко допустить, так как в выражении $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ при 298° К $T\Delta S$ играет малую роль), то при повышении температуры при определенных соотношениях знаков a и b в упрощенном выражении мольной теплоемкости $C_p = a + bT$, примененном ко всем четырем солям, а в некоторых случаях и при определенных численных соотношениях значений a и b солей, получаются при повышенных температурах следующие четыре возможных хода ΔG: 1) ΔG приобретает все большие по абсолютной величине отрицательные значения (рис. XX.9, *а*); 2) ΔG при некоторой температуре переходит в область положительных значений (рис. XX.9, *б*); 3) ΔG сначала приобретает все большие по абсолютной величине отрицательные значения, т. е. уменьшается, достигает минимума, а далее возрастает, переходя в область положительных значений (рис. XX.9, *в*); 4) ΔG, перейдя в область положительных значений, достигает максимума, затем убывает и возвращается в область отрицательных значений (рис. XX.9, *г*). Соотношения ΔH_{298}, ΔG_{298}, ΔS_{298} и хода ΣC_p, указанные на всех рисунках,— не единственные, которые ведут к изображенному на рис. XX.9 ходу ΔG, но мы их не перечисляем, ограничиваясь одним примером для каждого случая.

На рис. XX.10 показан температурный ход переменных величин, определяющих зависимость ΔG от температуры согласно уравнению

$$\Delta G = \Delta H_{298} - T\Delta S_{298} - \Delta aC - \Delta b \cdot 10^3 D.$$

Из рисунка видно, что сначала решающую роль играет ΔS_{298}, так как растет быстрее всего температура.

Проведенный анализ хода ΔG показывает, что эмпирическое правило Каблукова до сих пор неизменно соблюдалось потому, что температура эвтектик взаимных солевых систем, до сих пор исследованных, не достигает той, при которой может происходить переход ΔG в область положительных значений (случаи 2 и 4). Этот переход можно ожидать при наиболее низких температурах в смесях солей неоднотипных, т. е. различающихся по виду формул. При участии в реакциях таких солей бывают большие значения ΔS_{298}, Δa и Δb. Если в системе образуется соединение, то его теплота образования, энтропия и ход теплоемкости могут внести изменения, и в стабильной паре окажутся не пара простых солей, но соединения и соль.

Такие системы были найдены экспериментально и получили в нашей литературе название адиагональных. В отсутствие же соединений расхождению знаков ΔH_{298} и ΔG_T (т. е. несоблюдению правила Каблукова) благоприятствуют полиморфные превращения солей исходной пары выше 298°, но ниже температуры эвтектики. Наиболее вероятно расхождение знаков ΔH_{298} и ΔG_T при кристаллизации расплавов высокоплавких веществ, в частности оксидных, силикатных, а также металлических систем, если в них образуются соединения, способные обмениваться своими частями. Мыслимо также изменение направления реакции при охлаждении твердого сплава ниже эвтектической температуры. Медленность процессов в твердом состоянии затрудняет наблюдение этого явления.

При той большой роли, которую играет ΔH_{298} во взаимных системах, представляло интерес найти связь этой величины с кристаллохимическими характеристиками солей, прежде всего с радиусами и зарядами ионов.

Метод, основанный на вычислении энергии решеток по уравнению Капустинского $U = nz_1z_2/(r_1 + r_2)$, ранее примененный [9] для суждения о знаке

ΔH_{298} реакций обмена между солями из одновалентных ионов, был применен к вычислению ΔH_{298} и распространен на более сложные реакции [10, 11].

Были выведены уравнения, связывающие тепловой эффект реакции с зарядами и радиусами. Анализ этих уравнений привел к следующим выводам.

Реакции, в которых одноименные ионы имеют одинаковые заряды, экзотермичны, если больший катион соединяется с большим анионом (a, b, x, y —

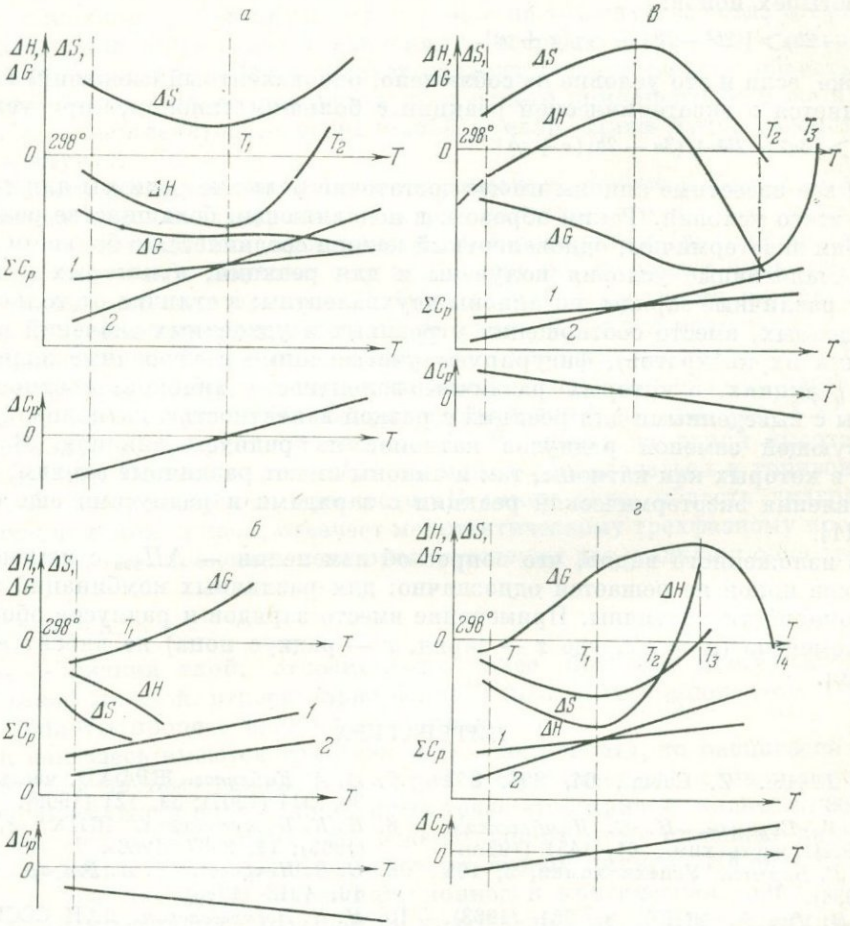


Рис. XX.9. Температурный ход термодинамических функций при реакциях обмена

а — кривая ΔG при всех температурах ниже 0° С;
б — кривая ΔG переходит в область положительных значений;
в — кривая ΔG в области положительных значений проходит через максимум;
г — кривая ΔG проходит в области отрицательных значений через минимум.
1 — начальное значение ΣC_p; *2* — конечное

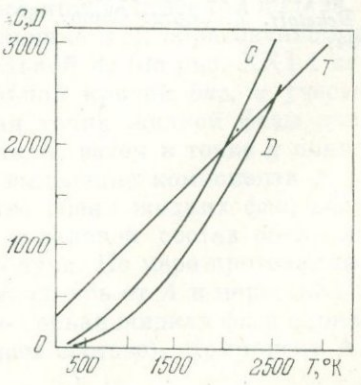


Рис. XX.10. Температурный ход переменных величин уравнения $\Delta G = \Phi(T)$

радиусы соответствующих ионов). В реакции типа

$$2AX + BY_2 = 2AY + BX_2,$$

чтобы она была экзотермична, одновалентный катион A, соединяющийся с большим анионом ($y > x$), может и не быть больше B: достаточно условия $3a^2 > 2b^2$. Если оно не соблюдено, то все же одновалентный (меньший) катион может соединяться с большим анионом, но разность $3a - 2b$ должна превосходить по абсолютной величине выражение, включающее радиусы всех четырех ионов:

$$(3a - 2b) > [(2b^2 - 3a^2 - xy)/(x + y)].$$

Но даже если и это условие не соблюдено, одновалентный (меньший) катион соединяется в экзотермической реакции с большим анионом, при условии

$$xy > |3a^2 - 2b^2 + (3a - 2b)(x + y)|.$$

Почти все известные анионы имеют достаточно большие радиусы для соблюдения этого условия. Таким образом, в подавляющем большинстве реакций, если они экзотермичны, одновалентный катион соединяется с большим анионом. Аналогичные условия получены и для реакций, в которых катионы имеют различные заряды, но анионы двухвалентны; в отличие от только что приведенных, вместо соотношения утроенных и удвоенных значений радиусов (или их квадратов), фигурируют учетверенные и утроенные значения.

В реакциях, в которых различны валентности анионов, соотношения сходны с выведенными для реакций с разной валентностью катионов, с соответствующей заменой радиусов катионов на радиусы анионов. В реакциях, в которых как катионы, так и анионы имеют различные заряды, связь направления экзотермической реакции с зарядами и радиусами еще сложнее [11].

Из изложенного видно, что вопрос об изменении — ΔH_{298} с изменением радиусов ионов не решается однозначно: для различных комбинаций ионов закономерности различны. Применение вместо зарядов и радиусов обобщенных моментов ($\mu = z/r$, где z — заряд, r — радиус иона) не вносит единообразия.

ЛИТЕРАТУРА

1. *E. Jänecke.* Z. Chem., 64, 805, 843 (1908).
2. *А. Г. Бергман, Н. С. Домбровская.* ЖРХО, часть хим., 61, 1451 (1929).
3. *А. Г. Бергман.* Успехи химии, 5, 105 (1936).
4. *Г. В. Пинаев.* ЖНХ, 8, 751 (1963).
5. *В. Я. Аносов.* Изв. АН СССР, ОХН, 17, 73 (1949); 18, 60 (1949).
6. *N. Beketoff.* Z. anorg. Chem., 40, 355 (1904).
7. *И. А. Каблуков.* ЖРФХО, часть хим., 30, 914 (1907); 39, 121 (1909).
8. *Н. К. Воскресенская.* ЖНХ, 8, 1190 (1963); 11, 2387 (1966).
9. *Б. В. Некрасов, Д. А. Бочвар.* ЖОХ, 10, 1918 (1940).
10. *Н. К. Воскресенская.* ДАН СССР, Новая серия, 81, 585 (1951); Изв. СФХА, 26, 99 (1955).
11. *Н. К. Воскресенская, Е. Л. Кривовязов.* ЖНХ, 7, 2426 (1962).

Глава XXI

ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ КОНДЕНСИРОВАННЫХ ТРОЙНЫХ СИСТЕМ С ОГРАНИЧЕННОЙ РАСТВОРИМОСТЬЮ В ЖИДКОМ СОСТОЯНИИ

При рассмотрении диаграмм тройных систем с ограниченной растворимостью в жидком состоянии мы остановимся на том случае, когда отсутствуют образования химических соединений и твердых растворов (диаграммы с простой эвтектикой). Здесь следует различать два варианта: область расслаивания может лежать целиком в поле одного компонента или же в двух полях, т. е. пересекаться с пограничной кривой. Ниже будут рассмотрены эти два случая.

1. Область расслаивания лежит в поле одного компонента. На рис. XXI.1,*а* изображена плоская диаграмма для рассматриваемого случая, а на рис. XXI.1, *б* — внешний вид пространственной диаграммы (на ней некоторые линии не нанесены). Понятно, что эта диаграмма не может быть получена путем наложения политермической бинодальной поверхности на диаграмму состояния тройной системы с простой эвтектикой, но это наложение должно сопровождаться еще некоторым изменением поверхности ликвидуса. Таким образом, на рис. XXI.1,*а* в поле компонента А попадает область расслаивания с пограничной кривой *bkc*. Сопряженные точки *b′* и *c′* (см. рис. XXI.1, *б*), как принадлежащие двойной системе А—В, лежат на одной высоте (см. раздел XII.1). Однако линия *b′k′c′* не может располагаться в горизонтальной, т. е. изотермической, плоскости. В самом деле, область диаграммы, ограниченная этой кривой, отвечает монотектическому трехфазному процессу (см. гл. XII), т. е. процессу, в котором участвуют две жидкие и одна твердая фазы:

$$Ж_1 \rightleftarrows Ж_2 + A, \qquad (I)$$

где $Ж_1$ — жидкий слой, относительно более богатый компонентом А; $Ж_2$ — такой же слой, относительно более бедный этим компонентом. При отнятии теплоты процесс идет слева направо.

Так как здесь имеются три фазы и три компонента, то равновесие моновариантно, и поэтому разные точки кривой *b′k′c′* отвечают разным температурам; однако каждая пара сопряженных точек этой кривой, конечно, отвечает одной определенной температуре. Уже по одному этому признаку линия *bkc* (см. рис. XXI.1, *а*) не является изотермической линией. На рис. XXI.1, *а* в области расслаивания видны пять коннод и критическая точка *k*.

Чтобы решить вопрос, отвечает ли критической точке *k* температура, более высокая или более низкая, чем температура нонвариантного равновесия (I) в двойной системе А—В, рассмотрим процесс кристаллизации сплава, фигуративная точка которого *i* лежит в треугольнике *Abf*, образованном частью *Ab* стороны *AB* треугольника *ABC*, касательной *Af* (на рис. XXI.1 не показана), проведенной из точки *A* к бинодальной кривой *bkc*, и участком *bf* этой кривой. Сначала, когда фигуративная точка жидкой фазы движется от *i* до *g*, происходит выделение компонента А, затем в точке *g* появляется вторая жидкая фаза $Ж_2$, и продолжается выделение компонента А, сопровождаемое изменением количества и состава обеих жидких фаз; состав их дается концами соответствующих коннод, а валовой состав обеих жидких фаз — точкой *m*, лежащей на отрезке *gh* — луча. По мере протекания монотектического процесса точка *m* движется, удаляясь от *A* и пересекая коннолы. Когда она, наконец, придет в точку *h*, то первая жидкая фаза окончательно израсходуется (последняя капля в нашем составе). Компонент А будет

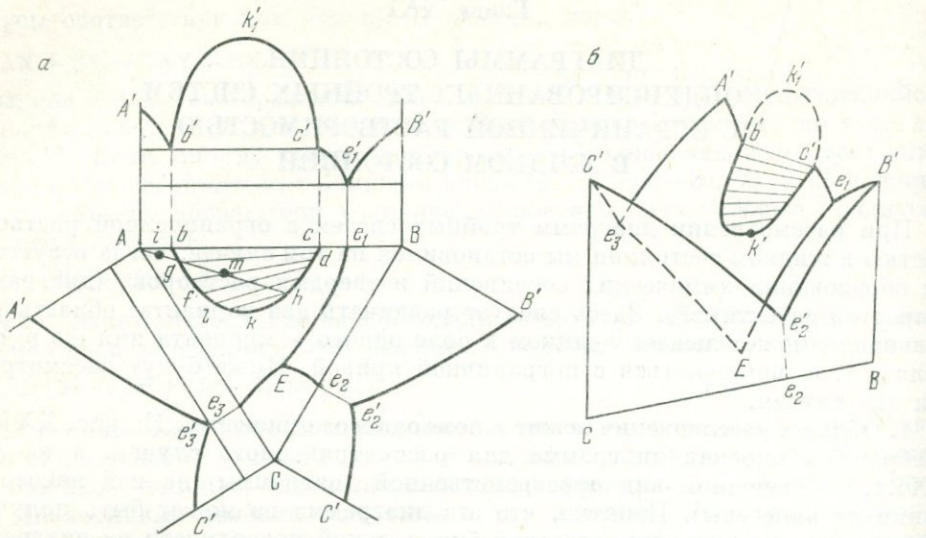


Рис. XXI.1. Плоская (*а*) и пространственная (*б*) диаграммы состояния тройной системы с ограниченной взаимной растворимостью компонентов A и B, когда область расслаивания лежит в поле одного компонента

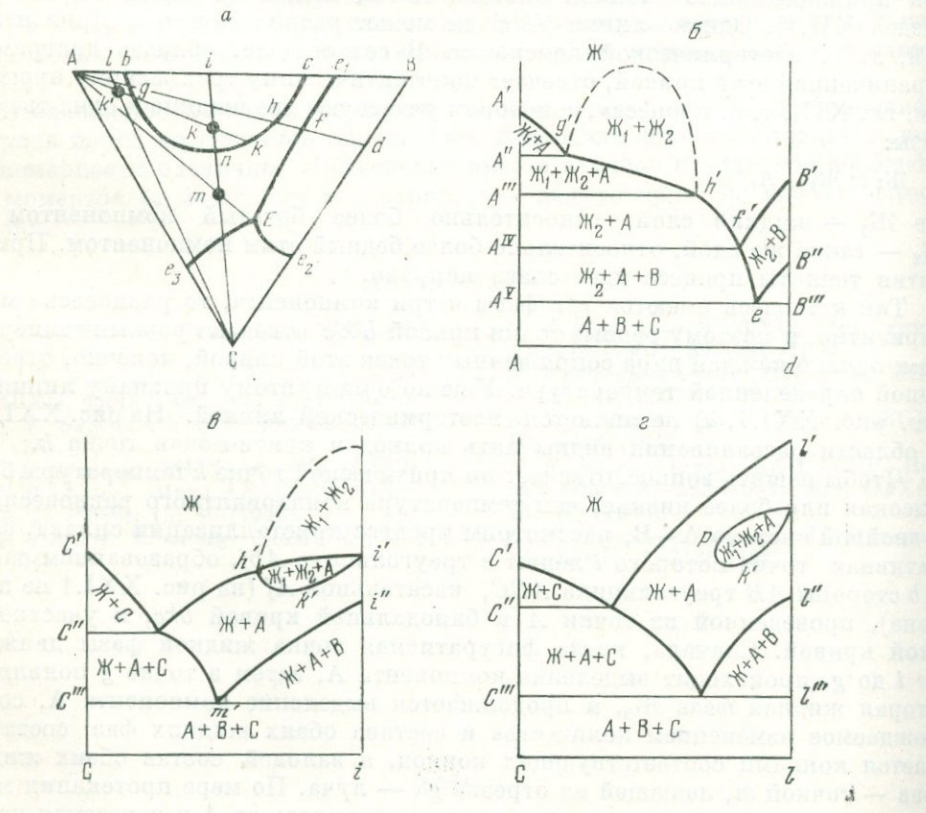


Рис. XXI.2. Политермические сечения диаграммы состояния, когда область расслаивания лежит в поле одного компонента

а — расположение сечений *Ad* (*б*), *Ci* (*в*), *Cl* (*г*)

продолжать выделяться из оставшейся второй жидкой фазы. Дальнейшая кристаллизация происходит так же, как в отсутствие расслаивания в системе. Из сказанного следует, что точке f отвечает более низкая температура, чем точке g, а точке d, изображающей состояние второго жидкого слоя в первый момент его появления, отвечает та же температура, что и точке g (так как жидкости g и d находятся в равновесии). Таким образом, на правой ветви нашей бинодальной кривой температура падает от c к k; всматриваясь в расположение коннод, замечаем, что и на левой ветви этой кривой температура падает от b к k. Можно доказать, что точке k отвечает наинизшая температура монотектического процесса. Если бы, например, в точке g температура была бы ниже, чем в точке k, то и в точке d температура была бы ниже, так как температуры, отвечающие точкам g и d, одинаковы. Но это противоречит установленному нами положению, что на ветви ck температура падает от c к k.

Аналогично происходит монотектический процесс в тех случаях, когда луч, проведенный из фигуративной точки выделяющегося компонента (в данном случае A) к точке исходного сплава, пересекает бинодальную кривую в двух точках, лежащих по разные стороны от критической. Если обе эти точки лежат по одну сторону от критической, как, например, для луча Al (на рис. XXI.1, a не нанесен), то ход монотектического процесса будет несколько иным, количество второй жидкой фазы (ее первой капле отвечает состав точки h) сначала будет увеличиваться, а затем уменьшаться, и, наконец, она исчезнет, в чем можно убедиться, применяя к коннодам правило рычага; наконец, второй слой исчезает. После этого будет продолжаться выделение A из первой жидкой фазы.

Наконец, если указанный луч проходит через критическую точку, то по достижении ее фигуративной точкой валового состава жидких фаз состав последних становится тождественным, т. е. расслаивание прекращается. Укажем еще, что фигуративные точки фаз, находящихся в равновесии в ходе монотектического процесса, например A, g и d, образуют вершины треугольника коннод, внутри которого лежит точка исходного состава.

Процесс затвердевания сплавов, фигуративные точки которых лежат вне треугольника Abf, ничем не отличается от кристаллизации сплавов системы с неограниченной растворимостью в жидком состоянии.

Перейдем теперь к политермическим разрезам нашей диаграммы. Рассмотрим три таких разреза: Ad, Ci и Cl (рис. XXI.2, a), причем опишем лишь отличия их от соответствующих разрезов диаграммы системы с неограниченной растворимостью в жидком состоянии.

Начнем с первого разреза, который изображен на рис. XXI.2, $б$. Сечение части поверхности ликвидуса, отвечающей выделению компонента A, состоит из четырех ветвей: $A'g'$, отвечающей равновесию $Ж_1 + A$, $g'h'$ — равновесию $Ж_1 + Ж_2 + A$ и $h'f'$ — равновесию $Ж_2 + A$. Ветвь $g'h'$ не представляет собой горизонтальной прямой, так как она получена сечением поверхности $b'k'c'$ (см. рис. XXI.1, $б$), которая, как указано выше, не является горизонтальной плоскостью. Под областями $Ж_1 + A$ и $Ж_1 + Ж_2$ на разрезе лежит область $Ж_1 + Ж_2 + A$, которая ограничена сверху и снизу горизонтальными прямыми $A''g'$ и $A'''h'$.

Указанные прямые действительно горизонтальны, так как у всех сплавов, лежащих на отрезке Ag нашего разреза (см. рис. XXI.2, a), монотектический процесс начинается, когда фигуративная точка жидкости придет в g, т. е. при одной и той же температуре; этот процесс для всех сплавов нашего сечения кончается, когда фигуративная точка жидких фаз придет в h, т. е. тоже при одной и той же температуре. Остальные части сечения не представляют собой ничего нового, за исключением области расслаивания $Ж_1 + Ж_2$. Если линию нашего разреза Ad (см. рис. XXI.2, a) приближать к стороне треугольника AB, вращая ее вокруг точки A, то область

$Ж_1 + Ж_2 + A$ (см. рис. XXI.2,*б*) становится все уже и при совпадении линии разреза со стороной AB обращается в горизонтальную прямую.

Рассмотрим разрез Ci (рис. XXI.2, *в*). Это сечение отличается от аналогичного сечения системы с неограниченной растворимостью в жидком состоянии некоторыми элементами, расположенными в правой верхней части разреза. Таковы, прежде всего, область расслаивания $Ж_1 + Ж_2$, а также находящаяся под ней область монотектических равновесий $Ж_1 + Ж_2 + A$. Чтобы составить себе представление о линиях, ограничивающих эту последнюю область, следует установить форму пространства этого равновесия. Это пространство ограничено с одной стороны поверхностью $b'k'c'$ (см. рис. XXI.1, *б*), а с другой — поверхностью, образующейся движением горизонтальной прямой, левый конец которой перемещается по ребру AA', а правый последовательно проходит через все точки кривой $b'k'c'$, опускаясь, пока эти точки лежат на $b'k'$, и поднимаясь, когда точки принадлежат $k'c'$. Таким образом, эта поверхность линейчатая. На ней имеется ребро, совпадающее с горизонтальной прямой равновесия $Ж_1 + Ж_2 + A$ двойной системы A—B; общий вид этой поверхности конусообразный с тем, однако, отличием, что вместо вершины конуса она будет иметь ребро, являющееся куском ребра AA' призмы. После сказанного ясно, что на нашем разрезе (см. рис. XXI.2, *в*) указанная область ограничена снизу кривой $h'k'l'$, самая нижняя точка которой k' лежит над пересечением линии нашего разреза с прямой, соединяющей на рис. XXI.1,*а* точку A с точкой k.

Рассмотрим последний разрез Cl, изображенный на рис. XXI.2, *г*. Единственная его особенность — область монотектических равновесий $Ж_1 + Ж_2 + A$, ограниченная замкнутой кривой pk'; самая нижняя точка этой кривой k' отвечает пересечению нашего разреза с прямой, соединяющей точки A и k на рис. XXI.1, *а*, а самая левая точка p — пересечению того же разреза с касательной, проведенной из точки A к кривой bkc (на рис. XXI.1, *а* не проведена).

2.Область расслаивания налагается на два поля. Если область расслаивания налагается на два поля, то через нее проходит одна из кривых вторичного выделения. В этом случае нам придется иметь дело с монотектическим четырехфазным равновесием, которое может быть выражено схемой

$$Ж_1 \rightleftarrows A + B + Ж_2, \qquad (II)$$

причем при отнятии теплоты от системы процесс идет направо, а при поглощении теплоты системой — налево. Это равновесие — нонвариантное, так как в его осуществлении участвуют четыре фазы; поэтому в ходе этого процесса температура и концентрации жидких фаз остаются постоянными, и может измениться лишь число жидких и твердых фаз. Кроме четырехфазного монотектического процесса, здесь еще встречается уже известный нам трехфазный монотектический процесс.

Считаем необходимым указать, что область расслаивания не может захватывать тройную эвтектику, так как, если бы это произошло, в равновесии было бы пять фаз: $Ж_1$, $Ж_2$, A, B и C, что вообще не может иметь места при постоянном давлении в тройной системе. На рис. XXI.3 показана плоская диаграмма для рассматриваемого варианта. На этой фигуре линия e_3d вторичного выделения A и C пересекает область гетерогенных жидких состояний bkc в точках d и f. Вдоль линии e_3d идет процесс $Ж_1 \rightleftarrows A + C$, а в точке d возникает вторая жидкая фаза состава, определяемого точкой f, и начинается четырехфазн й нонвариантный монотектический процесс

$$Ж_1 \rightleftarrows A + C + Ж_2, \qquad (III)$$

Точки d и f находятся на бинодали и одновременно на линии вторичных выделений. Внутри области расслаивания линия вторичных выделений становится коннодой, связывающей точки d и f, отвечающие растворам, равно-

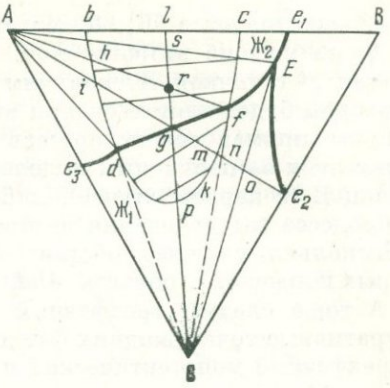


Рис. XXI.3. Плоская диаграмма состояния тройной системы с простой эвтектикой и с ограниченной взаимной растворимостью компонентов A и B, когда область расслаивания налагается на два поля

весным с твердыми A и C. При продолжающейся потере теплоты количество первого жидкого слоя уменьшается, а количество фаз A, C и второго жидкого слоя увеличивается. Процесс закончится, когда вся первая жидкая фаза будет израсходована. Затем происходит вторичное выделение тех же твердых фаз A и C, но уже из второго жидкого слоя ($Ж_2 \rightleftarrows A + C$). Этот процесс, как говорят, идет по линии fE, т. е. во время его протекания фигуративная точка жидкой фазы движется по этой линии. Отрезок fE — обычная кривая вторичных выделений. Как и в случае системы без расслаивания, затвердевание заканчивается кристаллизацией тройной эвтектики в точке E:

$$Ж_2 \rightleftarrows A + B + C. \qquad (IV)$$

Рассмотрим затвердевание сплавов, принадлежащих к разным участкам нашей диаграммы. Начнем со сплава, фигуративная точка которого попадает в область Abh, где h — точка пересечения бинодальной кривой с линией Af. Этот процесс начинается для указанных сплавов первичным выделением компонента A, причем фигуративная точка жидкой фазы движется по лучу, соединяющему исходную точку с точкой A, удаляясь от последней; когда эта движущаяся точка достигнет бинодальной кривой bkc, то возникает вторая жидкая фаза и начинается трехфазный монотектический процесс (см. раздел XXI.1). Соображениями, аналогичными изложенным выше, можно показать, что на ветви bd температура падает от точки b к d. Это ясно также и из условий пересечения области расслаивания $Ж_1 + Ж_2$ с полем начала первичного выделения A. Как следствие этого, на ветви cf температура падает от c к f. Таким образом, в трехфазном монотектическом процессе фигуративные точки жидких слоев будут двигаться по этим двум ветвям bd и cf, удаляясь от точек b и c и приближаясь к точкам d и f, но они не могут дойти до этих точек. В самом деле, если точка исходного сплава лежит на прямой Ah, а не внутри треугольника Abh, то в процессе трехфазной монотектической кристаллизации валовой состав жидких слоев достигнет точки f, которая указывает состав второй жидкости. Сопряженная с f точка d будет соответствовать лишь бесконечно малому количеству $Ж_1$, которое в этот момент будет израсходовано окончательно. Это следует из того, что точка валового состава жидкости, двигаясь по прямой hf, пересекает конноды; отрезки коннод справа от точек пересечения указывают на количество $Ж_1$, а слева — на количество $Ж_2$. Когда точка валового состава жидких фаз придет в точку f, то часть конноды, отвечающая $Ж_1$, обратится в нуль, и система будет состоять из второй жидкой фазы и кристаллов A.

Вернемся к обсуждению процессов, происходящих при охлаждении сплава, фигуративная точка которого лежит внутри треугольника Abh, а не на его стороне Ah. Первый жидкий слой израсходуется еще раньше, а фигуративные точки обеих жидких фаз даже не дойдут до точек d и f.

Когда израсходуется $Ж_1$, будет продолжаться процесс первичного выделения A, но уже из второго слоя. Соединив последнюю достигнутую точку на ветви cf с точкой A, получим прямую (на рис. XXI.3 не проведена), по которой будет двигаться при этом процессе фигуративная точка жидкой фазы. Эта прямая может пересечь либо кривую e_1E, либо кривую fE; сообразно с этим за первичным выделением A последует либо вторичное выделение A и B (в первом случае), либо A и C (во втором случае). Дальнейший ход процесса затвердевания не представляет никаких особенностей.

Несколько сложнее обстоит дело со сплавами, фигуративные точки которых попадают в область Ahd. У них за процессом первичного выделения A тоже следует трехфазный монотектический процесс, но в ходе его фигуративные точки жидких фаз дойдут до точек d и f, после чего последует четырехфазный монотектический процесс, который, как и следующие за ним процессы, рассмотрен выше.

У сплавов с составами, изображающимися точками в области Ade_3, затвердевание начинается первичным выделением компонента A, затем вторичным выделением A и C, за которым следует четырехфазный монотектический процесс, и т. д., как описано выше. Аналогичным образом происходит затвердевание сплавов с составами, изображающимися точками в области Cde_3, но теперь в процессе первичного выделения кристаллизуется, конечно, не A, а C.

Если фигуративная точка исходного сплава находится в области $bdfc$, то до начала затвердевания происходит разделение жидкого сплава на два слоя, и поэтому затвердевание жидкого сплава сразу начинается трехфазным монотектическим процессом. Этот и следующие за ним процессы протекают аналогично процессам со сплавами областей Abh или Ahd в зависимости от того, в какую область попадает фигуративная точка исходного сплава: в область $bhfc$ или область hdf. Само собой разумеется, что затвердевание сплавов, фигуративные точки которых лежат на отрезке df, начинается четырехфазным монотектическим процессом.

Посмотрим теперь, как будет протекать затвердевание сплавов, фигуративные точки которых попадают в область dkf. Из условий пересечения пространства расслаивания $Ж_1 + Ж_2$ с полем начала первичного выделения следует, что часть dkf поверхности этого пересечения будет иметь наклон к линии df, и эта линия будет совокупностью ее самых низких точек (напомним, что точки d и f соответствуют одной и той же температуре). Выше, в разделе XXI.1, было доказано, что критическая точка k — самая низкая точка бинодальной кривой; аналогично можно доказать, что в данном случае эта точка — самая высокая на части dkf бинодальной кривой.

Совершенно ясно, что у сплавов, фигуративные точки которых попадают в область dkf, затвердевание начинается трехфазным монотектическим процессом, причем фигуративные точки жидких слоев двигаются по ветвям kd и kf, удаляясь от точки k и приближаясь к точкам d и f; по достижении последних наступает четырехфазный монотектический процесс, течение которого, как и следующих за ним процессов, описано выше. Если фигуративная точка исходного сплава попадает в треугольник Cde_3, то затвердевание протекает аналогично процессу сплавов области Ade_3, но первым выделяется компонент C, а не A.

Затвердевание сплавов области $Cdkf$ начинается первичным выделением компонента C; когда фигуративная точка жидкой фазы приходит на кривую dkf, то начинается трехфазный монотектический процесс и дальнейшее затвердевание идет, как и для сплавов области dkf. Кристаллизация сплавов остальных областей идет так же, как и при неограниченной растворимости в жидком состоянии.

Составим себе некоторое представление о тех пространствах состояний, которые включают гетерогенные состояния жидких фаз (см. рис. XXI.2, *а*).

Пространство гетерогенного жидкого состояния (рис. XXI.4) ограничено со стороны грани призмы AB областью расслаивания в двойной системе А—В, т. е. бинодальной кривой $bk'c$; снизу оно ограничено линейчатыми поверхностями $bcfd$ и dkf, пересекающимися по горизонтальному прямолинейному ребру df, которое является самым низким температурным элементом рассматриваемого пространства; наконец, сверху это пространство покрыто поверхностью $bk'cfkd$, отделяющей его от пространства однородной жидкости.

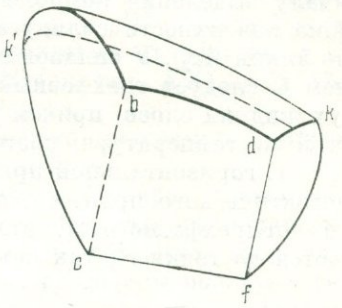


Рис. XXI.4. Вид пространства гетерогенного жидкого состояния (см. рис. XXI.3)

Пространство состояний равновесия компонента С с двумя жидкими фазами представляет собой конусовидное тело, основанием которого служит поверхность dkf (см. рис. XXI.3); вместо вершины у него ребро — часть ребра призмы, отвечающего компоненту С; наконец, снизу оно срезано проходящей через прямую df горизонтальной плоскостью четырехфазных монотектических равновесий.

Пространство состояний равновесия компонента А с двумя жидкими фазами имеет наиболее сложное строение. Оно несколько походит на аналогичное пространство, описанное в разделе XXI.1, но срезано снизу проходящей через прямую df горизонтальной плоскостью четырехфазных монотектических состояний.

Перейдем теперь к изучению политермических разрезов, ограничиваясь двумя такими разрезами по линиям Ae_2 и Cl (см. рис. XXI.3). Разрез по линии Ae_2, проходящий через фигуративную точку компонента А и эвтектику двойной системы В—С, изображен на рис. XXI.5, *а*. Пересечение поверхности ликвидуса состоит из следующих четырех частей: $A'i'$ — пересечение части ликвидуса, отвечающего выделению А из жидкого слоя $Ж_1$, $i'g'$ — то же из двух жидких слоев $Ж_1 + Ж_2$, $g'm'$ — выделение С из двух жидких слоев $Ж_1 + Ж_2$ и $m'e_2'$ — выделение С из жидкого слоя $Ж_2$. Пересечение поверхности солидуса, т. е. плоскости тройной эвтектики, — горизонтальная прямая линия $A^{IV}oe_2''$. Кроме того, на разрезе имеется целый ряд линий, разграничивающих области того или иного выделения. У сплавов отрезка Ai (см. рис. XXI.3) за первичным выделением следует трехфазный монотектический процесс, который для всех сплавов этого отрезка начинается при одной и той же температуре; поэтому на разрезе эти две области разделены горизонтальной прямой $A''i'$.

Далее за этим процессом следует четырехфазный монотектический процесс, который, как нонвариантный, протекает при постоянной температуре; так как этот процесс имеет место у всех сплавов отрезка An (см. рис. XXI.3), ему отвечает горизонтальная прямая до точки n'(см. рис. XXI.5, *а*). Область трехфазного монотектического процесса $Ж_1 + Ж_2 + A$ ограничена справа частью $i'g'$ пересечения поверхности ликвидуса. Наклон этой части определяется наклоном $bdfc$ (см. рис. XXI.3). Область вторичного выделения $Ж_2 + A + C$ ограничена справа наклонной линией $n'o$, так как у сплавов отрезка рис. XXI.3 за первичным выделением С следует вторичное выделение А + С. Правая часть описываемого разреза ничем не отличается от

разреза системы без расслаивания. Сплавы отрезка im (см. рис. XXI.3) претерпевают в жидком состоянии расслаивание, поэтому на разрезе мы видим сечение области гетерогенных жидких состояний, ограниченное пунктирной линией.

Рассмотрим разрез по прямой Cl (см. рис. XXI.3), изображенный на рис. XXI.5, *б*. Пересечение поверхности ликвидуса состоит из трех ветвей: $C'p'$ отвечает началу выделения С из жидкости $Ж_1$, $p'g'$ — началу выделения того же компонента из смеси двух жидких слоев $Ж_1 + Ж_2$, наконец, $g'l''$ — началу выделения компонента А из смеси жидких слоев $Ж_1 + Ж_2$. Пересечение поверхности солидуса такое же, как и в предыдущем случае (разрез по линии Ae_2). У сплавов отрезка Cp (см. рис. XXI.3) за первичным выделением С следует трехфазный монотектический процесс выделения из смеси двух жидких слоев, причем для всех этих сплавов он начинается при одной и той же температуре; поэтому область $Ж_1 + С$ отделена от области $Ж_1 + Ж_2 + С$ горизонтальной прямой $C''p'$; далее следует область трехфазного монотектического процесса, которая внизу ограничена прямой нонвариантного четырехфазного монотектического процесса $C'''g'$. Эта прямая продолжается до точки r', так как этот процесс наступает в ходе затверде-

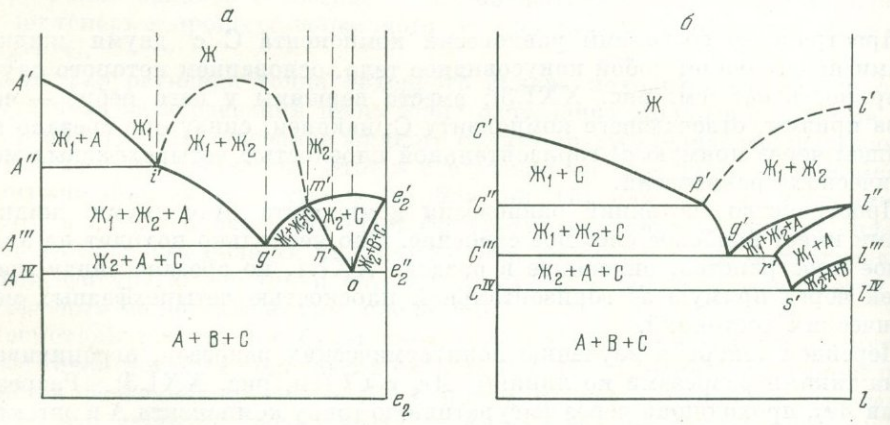


Рис. XXI.5. Политермические сечения через диаграмму состояния тройной системы, когда область расслаивания налагается на два поля (см. рис. XXI.3)

а — сечение по линии Ae_2; *б* — сечение по линии Cl

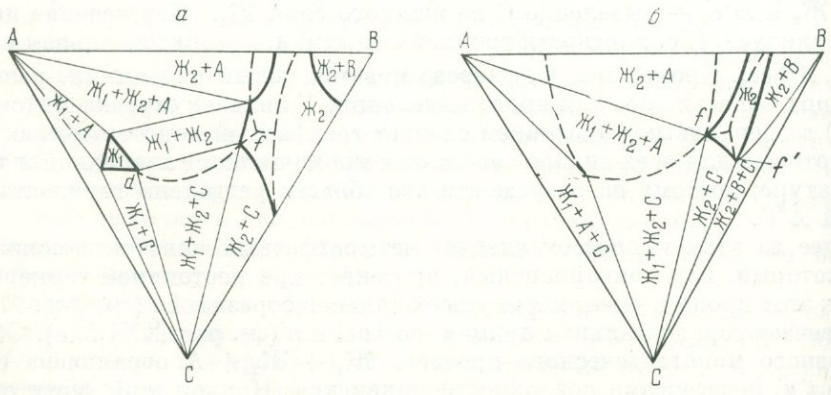


Рис. XXI.6. Изотермические сечения через диаграмму состояний тройной системы, когда область расслаивания налагается на два поля (см. рис. XXI.3)

а — сечение при температуре в области трехфазного монотектического процесса; *б* — сечение при температуре нонвариантного четырехфазного процесса

вания всех сплавов отрезка *Cr*. Область $Ж_1 + Ж_2 + C$ ограничена справа линией $p'g'$, наклон которой определяется наклоном поверхности *dkf* (см. рис. XXI.3).

За четырехфазным монотектическим процессом следует процесс вторичного выделения $Ж_2 + A + C$. Область его ограничена снизу прямой $C^{IV}l^{IV}$, являющейся пересечением поверхности солидуса, а справа — кривой $r's'$, которая отделяет его от области $Ж_1 + A$. Под ветвью $g'l''$ лежит область трехфазного монотектического процесса $Ж_1 + Ж_2 + A$, которая снизу ограничивается кривой $r'l''$, причем точка l'' лежит на монотектической прямой двойной системы A—B. Над кривыми $p'g'$ и $g'l''$ лежит область гетерогенных жидких состояний $Ж_1 + Ж_2$, отделенная от области гомогенных жидких состояний пунктирной линией $p'l'$ (см. рис. XXI.5, *б*). Остальные части разреза не представляют ничего нового.

Рассмотрим изотермические разрезы нашей диаграммы, причем будем считать A наиболее высокоплавким компонентом.

На рис. XXI.6, *а* изображен изотермический разрез, проведенный при температуре, лежащей в области температур трехфазного монотектического процесса $Ж_1 + Ж_2 + C$. На нем области трехфазных монотектических равновесий $Ж_1 + Ж_2 + A$ и $Ж_1 + Ж_2 + C$ разделены областью гетерогенного жидкого состояния $Ж_1 + Ж_2$. Область гомогенного жидкого состояния $Ж_1$ занимает небольшой треугольник вокруг точки *d* (см. рис. XXI.3). Расположение других областей не нуждается в пояснениях.

На рис. XXI.6, *б* показан изотермический разрез при температуре, отвечающей нонвариантному четырехфазному монотектическому процессу. В начале этого процесса области $Ж_1 + Ж_2 + A$ и $Ж_1 + Ж_2 + C$ разделены прямой монотектического процесса (*df*) на рис. XXI.3. В следующий момент при той же температуре три треугольника $Ж_1 + Ж_2 + A$, $Ж_1 + Ж_2 + C$ и $Ж_1 + A + C$ сливаются в одну область $Ж_1 + Ж_2 + A + C$, а после окончания четырехфазного монотектического процесса эта область заменяется треугольником $Ж_2 + A + C$.

Само собой разумеется, что рассмотренные в этой главе варианты могут быть осложнены полиморфным превращением твердой фазы, а также образованием химических соединений и твердых растворов. Однако все эти осложнения не дают каких-либо принципиально новых элементов в диаграмме. Кроме того, в рассмотренных случаях мыслимо образование трех жидких слоев, которые, однако, на практике до сих пор не наблюдались.

Глава XXII

ДИАГРАММЫ РАСТВОРИМОСТИ ТРОЙНЫХ СИСТЕМ

В настоящей главе будут рассмотрены тройные системы, состоящие из воды и двух солей с общим ионом, менее полно — системы из двух жидкостей и одной соли. Однако все изложенное в главе можно применить к растворимости любых веществ в любых растворителях, лишь бы образованная ими система была простая тройная, т. е. в ней не было бы реакций обмена или вытеснения. Впрочем, последнее условие само собой разумеется, так как реакция обмена в присутствии третьего вещества переведет систему в разряд четверных (см. гл. XXIII) [1].

[1] Равновесиям в водно-солевых системах посвящена специальная литература [1—7], а также они представлены в некоторых руководствах по гетерогенным равновесиям [8—10].

XXII.1. Изображение системы, содержащей воду и две соли с общим ионом и водой

Вначале рассмотрим изотермы растворимости системы, считая, что соли не вступают в соединение ни друг с другом, ни с водой. Эти изотермы будут представлять собой изотермические сечения диаграммы состояния тройной системы первая соль—вторая соль—вода [1]. Напомним вид этих сечений: это треугольная диаграмма, причем вершины треугольника отвечают H_2O и солям AX и AY[2], а температура лежит ниже эвтектической температуры двойной системы, образованной солями AX—AY, но выше эвтектической температуры двойных систем, образованных водой, с одной стороны, и той или иной солью — с другой (системы H_2O—AX и H_2O—AY). На рис. XXII. 1 дана изотермическая диаграмма H_2O—AX—AY, представленная по второму способу Розебома. Значения отдельных элементов на диаграмме следующие: вершины треугольника отвечают чистым компонентам, точка b на стороне H_2O—AX указывает на растворимость соли AX в чистой воде при выбранной температуре, точка c — то же для соли AY, ветвь bE — кривая растворимости соли AY в насыщенных растворах соли AX, ветвь cE — то же для растворимости соли AX в насыщенных растворах соли AY; точка E отвечает раствору, насыщенному обеими солями. Поле H_2O—bEc отвечает области ненасыщенных растворов; треугольник b—E—AX — области смеси растворов, насыщенных солью AX, с этой же солью в твердом состоянии; c—E—AY — области смесей растворов, насыщенных солью AY, с той же солью в твердом состоянии; поле E—AX—AY — области смесей твердых солей AX—AY с раствором, насыщенным обеими солями. Система, изображаемая точкой F, состоит из смеси насыщенного раствора с фигуративной точкой G и твердой соли AX; равным образом, система, изображаемая точкой H, состоит из насыщенного раствора с фигуративной точкой J и твердой соли AY. Количество твердой соли в растворе в этих двух случаях может быть вычислено по правилу рычага. Система, изображаемая точкой K, представляет собой смесь раствора, насыщенного обеими солями (фигуративная точка E) с этими солями в твердом состоянии. Содержание раствора и твердых солей в эвтонической точке может быть вычислено по правилу центра тяжести. Точки полей b—E—AX, c—E—AY и E—AX—AY могут еще изображать состояние соответствующих пересыщенных растворов.

Если рассматриваемая температура ниже 0° С, то на диаграмме будет еще присутствовать поле льда. В этом случае область H_2O—M—N будет полем льда, а область MN—cEb — полем ненасыщенных растворов.

Представление о форме изотермы растворимости в системе, образованной водой и двумя солями с общим ионом, можно получить и другим путем (не через пространственную диаграмму). Возьмем при данной температуре насыщенный раствор соли AX с избытком соли на дне; определим его растворимость и отложим ее значение на стороне H_2O—AX треугольника Гиббса—Розебома. Сохраняя температуру постоянной, будем прибавлять к нашему раствору соль AY небольшими порциями. Каждая порция соли AY будет растворяться, но при этом вследствие влияния на растворимость соли с общим ионом концентрация соли AX будет изменяться. Нанесем полученные значения концентраций на треугольную диаграмму обычным способом: проще всего это сделать, приняв сторону треугольника H_2O—AX за ось абсцисс, а сторону H_2O—AY — за ось ординат косоугольной системы координат с углом 60° (так как треугольник Гиббса—Розебома — равносто-

[1] Концентрация может быть дана как в весовых, так и мольных долях или процентах.
[2] A — катион, X и Y — анионы, если соли с общим анионом AX и BX ничем по существу не отличаются.

ронний) и откладывая концентрацию соли AX как абсциссу, а концентрацию соли AY как ординату. Полученные точки соединяем плавной кривой и получаем ветвь кривой растворимости соли AX в ненасыщенных растворах соли AY. Эта кривая кончается в точке E, отвечающей раствору, насыщенному обеими солями. Положение точки E определяют по концентрации того раствора, который при дальнейшем внесении очередной порции соли AY уже больше не изменяется. Необходимо следить за тем, чтобы на дне все время был избыток соли AX, если прибавление соли AY вызывает увеличение растворимости AX, что, впрочем, бывает довольно редко.

Чтобы построить ветвь кривой cE, отвечающей растворимости соли AY в ненасыщенных растворах AX, поступают таким же образом, но исходят от насыщенного раствора AY и вносят в него небольшими порциями соль AX; при этом приходим к той же точке E. Точка E, отвечающая раствору, насыщенному обеими солями, называется эвтоникой (в переводе означает «легконапряженная»), а сам раствор эвтоническим. Эти термины были введены Н. С. Курнаковым и С. Ф. Жемчужным в 1919 г. В эвтонике находятся в равновесии четыре фазы (включая пар). Так как температура задана, то система условно-нонвариантна.

Когда нет необходимости давать на диаграмме весь треугольник Гиббса—Розебома, обычно вычерчивают лишь как называемый «водный угол», т. е.

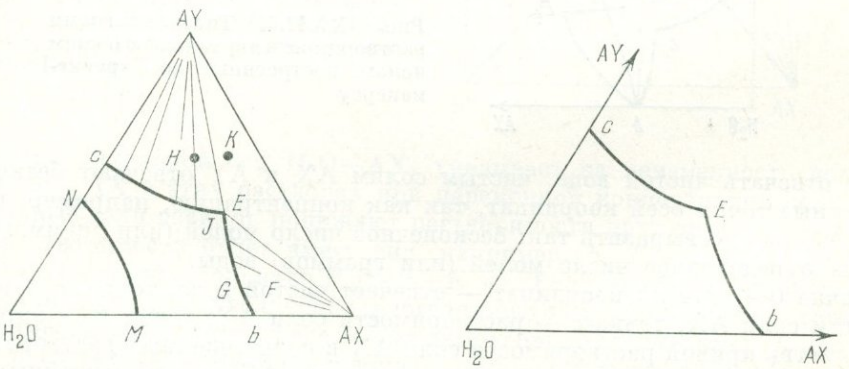


Рис. XXII.1. Изотермическая диаграмма Гиббса—Розебома растворимости двух солей с общим ионом

Рис. XXII.2. «Водный угол» изотермы растворимости двух солей с общим ионом

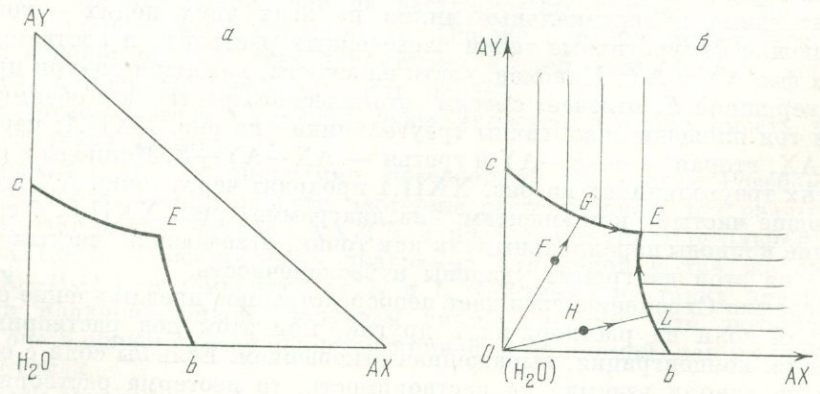


Рис. XXII.3. Изотерма растворимости двух солей с общим ионом, построенная по второму способу Розебома (*а*) и по способу Схрейнемакерса (*б*)

угол треугольника, вершина которого является фигуративной точкой воды. Диаграмма при этом принимает вид, изображенный на рис. XXII.2.

Перейдем к другим способам изображения той же диаграммы. Описанную диаграмму можно преобразовать в диаграмму по первому способу Розебома: оставляя все расстояния на сторонах равностороннего треугольника H_2O—AX и H_2O—AY, увеличим угол, лежащий при вершине H_2O, до прямого (рис. XXII.3, *а*).

Кроме только что описанных треугольных диаграмм, часто применяют еще изображение по Схрейнемакерсу (см. раздел XVI.1). Диаграмма представлена на рис. XXII.3, *б*: по оси абсцисс отложена концентрация соли AX, а по оси ординат — концентрация соли AY, причем концентрации выражены отношениями (см. гл. IV) — количеством той или другой соли, приходящейся на определенное количество воды, чаще всего числом граммов или молей, приходящихся на 100 *г*, 100 или 1000 молей воды. Тогда начало координат 0

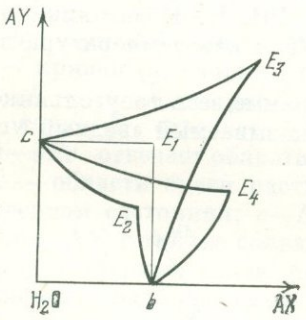


Рис. XXII.4. Типы диаграмм растворимости двух солей с общим ионом, построенных по Схрейнемакерсу

будет отвечать чистой воде, чистым солям AX и AY отвечают бесконечно удаленные точки осей координат, так как концентрацию, например, чистой соли AX можно выразить так: бесконечное число молей (или граммов) соли AX на определенное число молей (или граммов) воды.

Точка 0 — начало координат — отвечает чистой воде, точка *b* — растворимости соли AX, точка *c* — растворимости соли AY; точка *E* — эвтоника; *bE* — ветвь кривой растворимости соли AX в ненасыщенных растворах соли AY; *cE* — ветвь кривой растворимости соли AY в ненасыщенных растворах соли AX. Площадь, ограниченная слева ветвью *bE*, а сверху и снизу горизонтальными линиями, отвечает смесям растворов с твердой солью AX, а аналогичная площадь, ограниченная снизу ветвью кривой *cE*, а слева и справа вертикальными линиями,— смесям растворов с твердой солью AY; горизонтальные и вертикальные линии на этих двух полях — конноды, соединяющие фигуративные точки насыщенных растворов и соответственно твердых фаз AX и AY. Наконец, часть плоскости, лежащая внутри прямого угла с вершиной *E*, отвечает смесям эвтонического раствора с обеими солями. Эти три площади аналогичны треугольникам на рис. XXII.1: первая — *b*—*E*—AX, вторая — *c*—*E*—AY и третья — AX—AY—*E*. Конноды в первых двух этих треугольниках на рис. XXII.1 проходят через точки AX или AY, отвечающие чистым компонентам; на диаграмме рис. XXII.3, *б* соответствующие конноды параллельны, так как точки, отвечающие чистым компонентам, на этой диаграмме удалены в бесконечность.

Диаграмма Схрейнемакерса дает непосредственное представление о влиянии одной соли на растворимость другой, при этом под растворимостью понимается концентрация, выраженная отношением. Если бы соли с общими ионами не влияли взаимно на растворимость, то изотерма растворимости, по Схрейнемакерсу, представляла бы собой совокупность двух прямых bE_1, cE_1 (рис. XXII.4), параллельных координатным осям; в самом деле, положение всех точек, соответствующих растворам, насыщенным солью AX, на

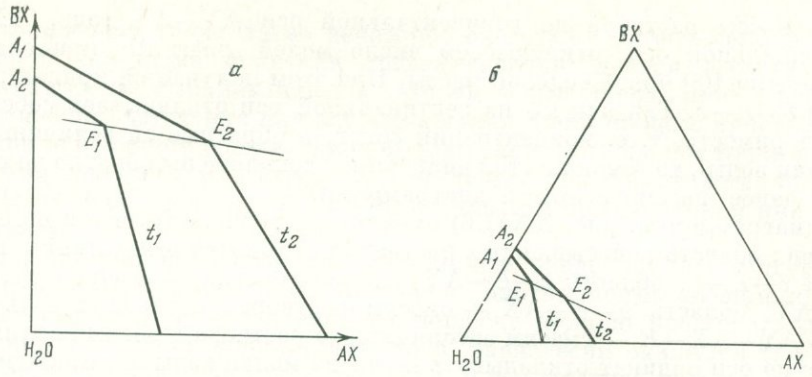


Рис. XXII.5. Сопоставление диаграмм растворимости при разных температурах двух солей с общим ионом, построенных по Гиббсу — Розебому (*б*) и Схрейнемакерсу (*а*)

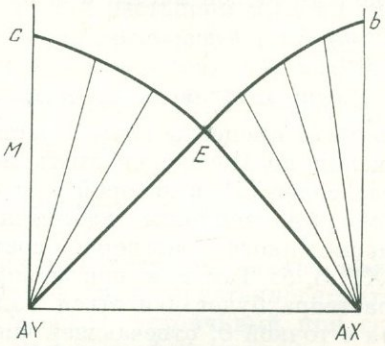


Рис. XXII.6. Изотерма растворимости двух солей с общим ионом, построенная по так называемому способу Иенеке

прямой, параллельной оси H_2O—AX, указывает на неизменность концентрации соли AX в этих растворах при переменной концентрации соли AY. Если данные соли взаимно понижают растворимости друг друга, то вся изотерма растворимости будет иметь вид, например, b—E_2—c, т. е. расположится внутри прямоугольника H_2O—b—E_1—c. Если, наоборот, прибавление одной соли вызывает увеличение растворимости другой, то вся изотерма растворимости расположится вне этого прямоугольника (например, b—E_3—c). Может встретиться и комбинированное взаимодействие: изотерма растворимости b—E_4—c соответствует случаю, когда прибавление соли AY увеличивает растворимость соли AX, а прибавление соли AX понижает растворимость соли AY. Об отражении диаграммами влияния соли на растворимость другой сказано ниже (см. раздел XXII.4).

Обычно влияние одной соли на растворимость другой с общим ионом сводится к понижению растворимости. Однако влияние может быть и обратным: в некоторых случаях присутствие второй соли с общим ионом не понижает, а повышает растворимость первой.

Недостатком метода Схрейнемакерса является неприменимость к диаграмме правила рычага.

На одной и той же диаграмме, построенной по методам Розебома или Схрейнемакерса, можно нанести изотермы растворимости для разных температур. Например, на рис. XXII.5, *а* изображена прямоугольная, а на рис. XXII.5, *б* — косоугольная диаграмма для одной и той же системы AX—BX—H_2O при температурах t_1 и t_2. Соединяя на таких диаграммах эвтоники плавной кривой, получаем линию эвтоник, или эвтоническую линию; она в общем случае является кривой, а не прямой, как на приведенных рисунках.

Опишем еще четвертый способ, известный как способ Иенеке (см. раздел XVI.1) [2]. Принимаем сумму концентраций солей (в молях), называемую солевой массой, за 100 и откладываем полученный таким образом состав

солевой массы раствора по горизонтальной оси AY—AX (рис. XXII.6), по вертикальной оси откладываем число молей воды M, приходящееся в растворе на 100 молей солевой массы. При этом получается кривая растворимости b—E—c. Так как мы на вертикальной оси откладываем собственно не растворимость, т. е. концентрации солей, а обратные ей величины (концентрации воды), то точки на этой диаграмме расположены обратно по сравнению с ранее рассмотренными диаграммами.

На диаграмме (см. рис. XXII.6) имеются те же области, что и на описанных выше; область ненасыщенных растворов находится выше линии растворимости c—E—b, область c—E—AY отвечает смесям растворов с твердой солью AY, область b—E—AX — смесям растворов с твердой солью AX, область AY—AX—E — смесям эвтонического раствора с обеими солями.

Если по оси ординат откладывать не число молей воды M, приходящееся на 100 молей солевой массы, а величину N, связанную с M равенством

$$N = \frac{100M}{100 + M}, \qquad \text{(XXII.1)}$$

то чистой воде (т. е. $M = \infty$) будет отвечать $N = 100$ [1]. Легко видеть, что M — мольные проценты воды в растворе. Более полные сведения о способе изображения по Иенеке читатель может получить в книге о насыщенных растворах солей [2], в которой этот способ широко применяется.

Рассмотрим процессы изотермического испарения. Будем исходить из ненасыщенного раствора, состав которого дается точкой F на рис. XXII.3, *б*. Так как при испарении теряется вода, то фигуративная точка раствора будет двигаться по прямой, соединяющей точку исходного раствора с точкой 0, отвечающей чистой воде. Фигуративная точка F будет двигаться по направлению, указанному стрелками от F к G. Напомним, что при этом отношения между долями компонентов в растворе остаются постоянными.

В точке G (пересечение луча OF с соответствующей ветвью кривой растворимости cE) начнется выделение соли AY, а фигуративная точка раствора пойдет по этой ветви по направлению к эвтонике, т. е. от G к E; по достижении эвтоники при продолжающейся кристаллизации AY начнется выделение соли AX; т. е. в равновесии будут находиться четыре фазы: эвтонический раствор, кристаллы AX, кристаллы AY и пар. Но так как температура фиксирована заранее, то равновесие нонвариантно и кристаллизация обеих солей AX и AY из эвтонического раствора будет происходить не только при постоянной температуре и давлении насыщенного пара, но и при неизменной концентрации раствора. Приведенные рассуждения имеют значение для всех эвтонических и переходных точек, рассмотренных в этой главе. Количества солей, выделяющихся из эвтонического раствора, будут находиться в том же отношении, в каком они находились в растворе. По мере удаления воды из раствора, насыщенного только одной солью, концентрация растворенных веществ вообще возрастает и, следовательно, давление пара понижается. Так как эвтонический раствор обладает максимальной суммарной концентрацией растворенных веществ, то его давление пара минимально.

---

[1] Подставляя в формулу (XXII.1) $M = \infty$, получим неопределенность ∞/∞, которую легко раскрыть по правилу Лопиталя. Это можно сделать и более элементарным способом, разделив и числитель, и знаменатель на M; тогда получается

$$N = 100/(100/M + 1).$$

Подставив вместо M бесконечность, получим

$$N_{M=\infty} = 100/(100/\infty + 1) = 100.$$

При таком преобразовании метод теряет в наглядности.

Эвтоническая точка имеет некоторое сходство с эвтектической: обе они являются конечными пунктами кристаллизации: первая — растворов при изотермическом выпаривании, а вторая — расплавов при охлаждении; по достижении эвтектики или эвтоники дальнейший процесс кристаллизации идет при неизменном составе жидкой фазы; наконец, обе эти точки являются кратными точками (см. раздел IV.3) на диаграмме. Это сходство было отражено Н. С. Курнаковым и С. Ф. Жемчужным в предложенном ими термине «эвтоника».

Если система находится под постоянным давлением в отсутствие пара и другого газа, например под поршнем, плотно примыкающим к жидкой поверхности (при этом давление на поршень должно превышать давление пара, иначе поршень поднимется), то в равновесии окажутся три фазы — две соли и раствор. Так как и давление, и температура постоянные, то правило фаз имеет вид $\varphi + v = k$. Если же над раствором имеется газ, через который на раствор передается давление, превышающее давление пара, то нейтральный газ следует рассматривать как компонент, так как газ всегда в той или иной мере растворим в жидкости, т. е. система перестает быть тройной.

XXII.2. Образование кристаллогидратов

Перейдем к рассмотрению изотермических диаграмм растворимости для того случая, когда одна из солей образует с водой кристаллогидраты. Если соль AX образует кристаллогидрат $AX \cdot nH_2O$, устойчивый при соприкосновении с растворами всех возможных при данной температуре концентраций, то вид диаграммы изменится сравнительно мало: на диаграмме Гиббса—Розебома этому гидрату отвечает точка, лежащая не в вершине треугольника, а на стороне H_2O—AX; на диаграмме Схрейнемакерса точка, отвечающая этому гидрату, находится не в бесконечности, а на конечном расстоянии от начала координат. На рис. XXII.7, *а* и *б* изображены диаграммы для этого случая: первая — Гиббса—Розебома и вторая — Схрейнемакерса. Значение областей на диаграмме (см. рис. XXII.7, *а*): H_2O—*b*—*E*—*c* — область ненасыщенных растворов; *E*—*c*—AY — смеси растворов, насыщенных только AY, с той же твердой солью; *b*—*E*—$AX \cdot nH_2O$ — смеси растворов, насыщенных в отношении кристаллогидрата $AX \cdot nH_2O$ с кристаллами того же гидрата; область *E*—$AX \cdot nH_2O$—AY отвечает смесям эвтонического раствора, твердой соли AY и кристаллогидрата $AX \cdot nH_2O$, а область AY—AX—$AX \cdot nH_2O$ — смесям твердых солей AY, AX и кристаллогидрата $AX \cdot nH_2O$.

Если при данной температуре при превышении некоторой концентрации раствора кристаллогидрат обезвоживается, то диаграмма усложняется. На рис. XXII.8, *а* показана диаграмма Гиббса—Розебома для этого случая: мы видим, что каждой форме соли AX отвечает своя ветвь кривой растворимости, что согласуется с принципом соответствия: *bD* — ветвь, отвечающая растворимости гидрата $AX \cdot nH_2O$; *DE* — ветвь, отвечающая безводной соли AX; *D* — точка превращения (переходная), отвечающая равновесию раствора с обеими формами; область *b*—*D*—$AX \cdot nH_2O$ отвечает смесям растворов, насыщенных кристаллогидратом $AX \cdot nH_2O$, с этим кристаллогидратом в твердом виде; *D*—*E*—AX— смесям растворов, насыщенных безводной солью AX, с кристаллами этой соли; *D*—AX—$AX \cdot nH_2O$ — смесям раствора, отвечающего точке перехода, с кристаллами соли AX и ее гидрата $AX \cdot nH_2O$; область *E*—AY—AX отвечает смесям эвтонического раствора с кристаллами солей AX и AY.

Проследим по диаграмме Схрейнемакерса для этого же случая (см. рис. XXII.8, *б*) ход изотермического испарения раствора, соответствующего фигуративной точке *F*. Сначала удаляется вода, и фигуративная точка

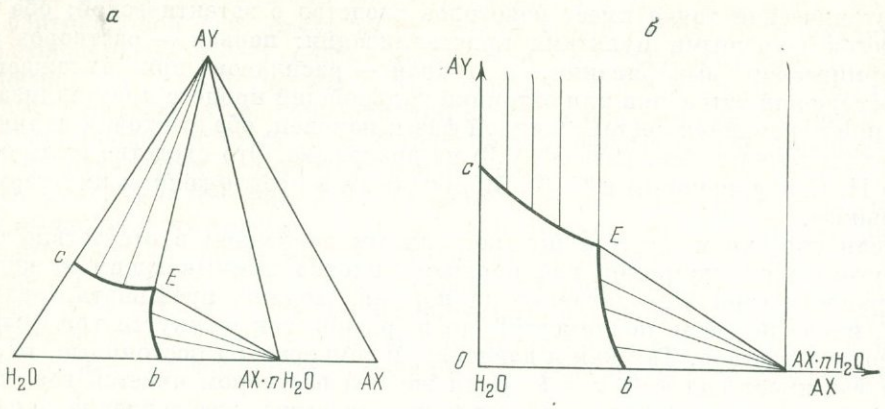


Рис. XXII.7. Изотерма растворимости двух солей с общим ионом с образованием кристаллогидрата, не обезвоживающегося второй солью, построенная по способу Гиббса — Розебома (*а*) и по способу Схрейнемакерса (*б*)

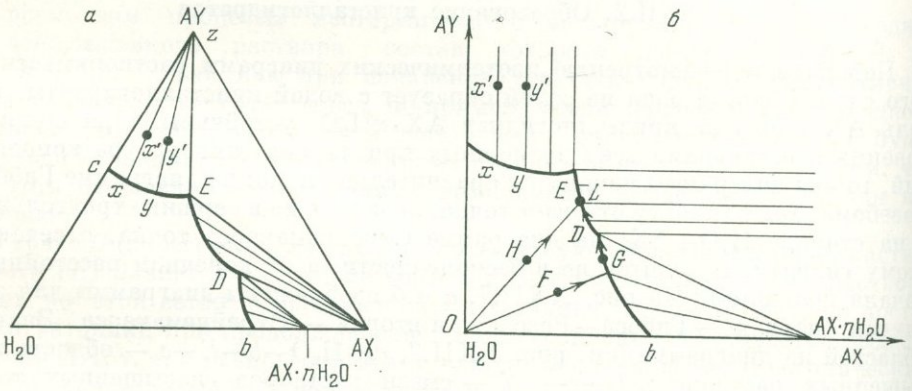


Рис. XXII.8. Изотерма растворимости двух солей с общим ионом с образованием кристаллогидрата, обезвоживающегося при некоторой концентрации второй соли, построенная по способу Гиббса—Розебома (*а*) и по способу Схрейнемакерса (*б*)

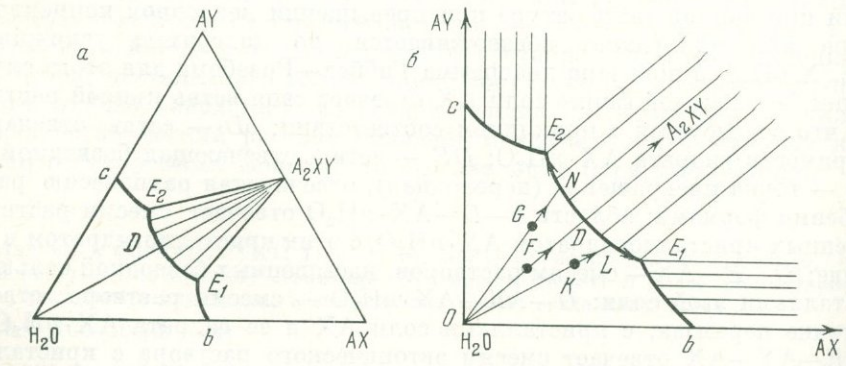


Рис. XXII.9. Изотерма растворимости двух солей с общим ионом с образованием безводной двойной соли, растворяющейся конгруэнтно, построенная по способу Гиббса—Розебома (*а*) и по способу Схрейнемакерса (*б*)

раствора движется от F к G. По достижении этой точки начинается при продолжающемся испарении воды кристаллизация гидрата $AX \cdot nH_2O$, и фигуративная точка раствора направится по кривой bD к точке превращения D, по достижении которой начнется выделение безводной соли AX и растворение кристаллогидрата $AX \cdot nH_2O$. Таким образом, по мере испарения воды из раствора будет происходить обезвоживание ранее выпавшего кристаллогидрата. При этом имеем четыре фазы (раствор, соль AX, ее кристаллогидрат $AX \cdot nH_2O$ и пар), а так как температура фиксирована заранее, то равновесие нонвариантно, т. е. состав раствора не может измениться, пока не обезводится весь находящийся на дне кристаллогидрат. Когда весь кристаллогидрат перейдет в безводную соль, начнется выделение этой соли из раствора с одновременным изменением состава последнего. Его фигуративная точка будет двигаться по ветви DE по направлению к эвтонике E, по достижении которой из раствора будут одновременно выделяться соли AX и AY. Состав этого раствора до полного его высыхания меняться не будет.

Если состав исходного раствора был дан точкой H, то процесс изотермического испарения будет значительно проще: от H до L — испарение воды, далее до эвтоники E — испарение воды и кристаллизация безводной соли AX и в эвтонике — одновременная кристаллизация обеих солей AX и AY до полного высыхания раствора.

Разбор диаграмм для систем, в которых одна или обе соли образуют несколько кристаллогидратов, не представляет затруднений.

XXII.3. Образование двойных солей

Согласно принципу соответствия, двойная соль [1] имеет собственную ветвь растворимости, и этим изотерма растворимости похожа на изотерму при образовании кристаллогидрата; однако полные диаграммы в этих двух случаях отличаются друг от друга. На рис. XXII.9, *а* изображена диаграмма Гиббса—Розебома для случая образования безводной двойной соли A_2XY, а на рис. XXII.9, *б* — диаграмма Схрейнемакерса для той же системы. Если двойная соль образует кристаллогидрат, то вместо диаграммы на рис. XXII.9, *а* мы получим диаграмму, изображенную на рис. XXII.10, *а*, а вместо диаграммы на рис. XXII.9, *б* — диаграмму рис. XXII.10, *б*; на обеих диаграммах (см. рис. XXII.10, *а* и *б*) гидрату двойной соли отвечает точка F.

Когда в системе образуется двойная соль, то могут представиться два варианта: двойная соль либо не разлагается, либо разлагается водой. Примером двойной соли, не разлагаемой водой, могут служить обыкновенные квасцы $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$. Если приготовить насыщенный раствор квасцов и подвергнуть его испарению при обыкновенной температуре, то из раствора будут выкристаллизовываться опять квасцы; таким образом, при испарении раствора квасцов их составные части (K_2SO_4 и $Al_2(SO_4)_3$) выделяются количественно в том же отношении, в котором они были в растворе. О таких двойных солях говорят, что они растворяются конгруэнтно (см. раздел XVIII.1). Итак, конгруэнтно растворяющиеся двойные соли не разлагаются; если приготовить их насыщенный раствор, непосредственно или растворяя соответствующие количества входящих в их состав простых солей, и подвергнуть его изотермическому выпариванию, то из него будет выделяться данная двойная соль.

Примером двойной соли, разлагаемой водой, может служить карналлит $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$. Если последовательно вносить в воду небольшие порции

[1] В настоящем разделе будет употребляться термин «двойная соль» как для двойных, так и для комплексных солей.

этой соли, то первые порции растворяются нацело; однако в конце концов наступит момент, когда вновь внесенная порция будет разлагаться на составные части (KCl и $MgCl_2$), причем хлористый магний будет переходить в раствор, а хлористый калий, по крайней мере частично, осаждаться. Таким образом, вода частично разлагает карналлит. Если растворить такое количество карналлита, которое может раствориться нацело, и подвергнуть этот раствор изотермическому выпариванию, то по достижении насыщения из жидкости будет выделяться не карналлит, а хлористый калий; хлористый же магний будет оставаться в растворе. Только по достижении некоторого определенного значения концентрации хлористого магния из раствора начнет выделяться карналлит. С другой стороны, можно растворить карналлит без разложения в достаточно концентрированном растворе хлористого магния.

Итак, карналлит разлагается чистой водой, но устойчив к соприкосновению с раствором, содержащим хлористый магний с концентрацией не ниже некоторой определенной. О таких двойных солях, как карналлит, говорят, что они растворяются инконгруэнтно.

Таким образом, инконгруэнтно растворяющиеся двойные соли при попытке приготовить их насыщенный раствор простым растворением двойной

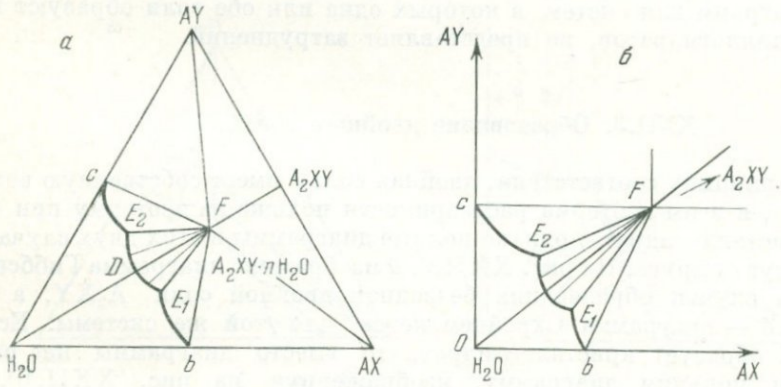


Рис. XXII.10. Изотерма растворимости двух солей с общим ионом с образованием кристаллогидрата двойной соли, растворяющейся конгруэнтно, построенная по способу Гиббса—Розебома (*а*) и по способу Схрейнемакерса (*б*)

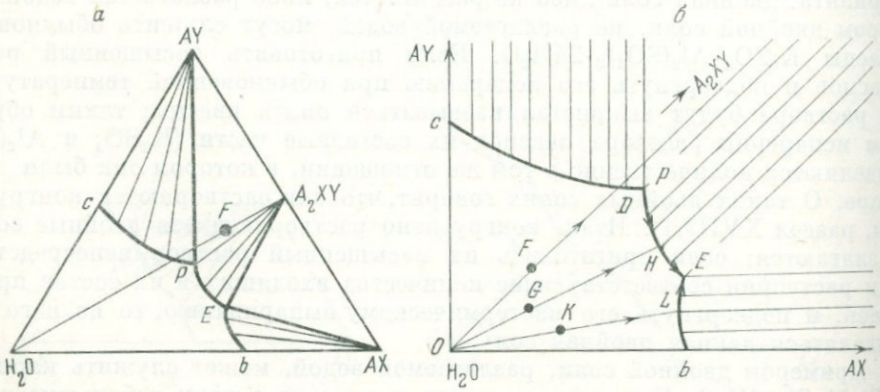


Рис. XXII.11. Изотерма растворимости двух солей с общим ионом с образованием соединения, растворяющегося инконгруэнтно, построенная по способу Гиббса—Розебома (*а*) и по способу Схрейнемакерса (*б*)

соли в воде разлагаются, причем одна из их составных частей частично остается твердой. Если подвергнуть ненасыщенный раствор такой соли изотермическому испарению, то по достижении насыщения из него будет выделяться не двойная соль, а одна из входящих в ее состав простых солей (обычно менее растворимая), а кристаллизация двойной соли начнется лишь тогда, когда концентрация этой другой входящей в ее состав соли примет некоторое определенное значение.

Изотермическая диаграмма растворимости тройной системы из двух солей с общим ионом и водой с образованием конгруэнтно растворимой соли изображена на рис. XXII.9, *а* и *б*. Проведем на этих диаграммах прямую H_2O—*D* (см. рис. XXII.9, *а*) или *0D* (см. рис. XXII.9, *б*), которые проходят через начало координат и характеризуются отношением координат для любой точки, равным отношению количества молей простых солей в одном моле двойной; назовем эту прямую лучом данной двойной соли. Характерной особенностью диаграмм систем с образованием конгруэнтно растворимой двойной соли является то, что луч двойной соли пересекает ветвь ее растворимости (на диаграмме рис. XXII.10, *а*, *б* проведены лучи двойной соли A_2XY) и разделяет исходную (первичную) диаграмму на вторичные диаграммы. Последние относятся к системам, образованным водой, двойной солью и той или иной простой солью. Каждая из вторичных диаграмм вполне аналогична диаграмме с кристаллизацией простых солей (см. рис. XXII.3, *б* и XXII.4); в них имеется по две ветви растворимости (bE_1 и DE_1 в первой, DE_2 и cE_2 — во второй) и по эвтонике (E_1 и E_2).

Проследим процесс изотермического испарения ненасыщенного раствора конгруэнтно растворяющейся двойной соли (точка *F* на рис. XXII.9, *б*). Сначала происходит только удаление воды, и фигуративная точка раствора идет по лучу *0D* от *F* к *D*; далее, когда эта точка придет в *D* (т. е. когда раствор достигнет насыщения), начнется кристаллизация двойной соли, которая будет идти до полного испарения воды. Таким образом, процесс кристаллизации двойной соли из ее раствора в данном случае происходит так же, как кристаллизация простых солей из их растворов. В нашем случае при образовании двойной соли 1 моль соли AX соединяется с 1 молем соли AY; поэтому соотношение количеств (молекулярных) составных частей в двойной соли 1 : 1, и ее луч является биссектрисой координатного угла.

Если подвергнуть изотермическому выпариванию раствор K, не лежащий на луче двойной соли, то по достижении его фигуративной точкой точки *L* начнется выделение двойной соли, и его фигуративная точка пойдет по кривой DE_1, от точки *L* к точке E_1. В этой последней точке будет происходить одновременное выделение двойной соли и соли AX, причем состав раствора будет оставаться неизменным до полного его высыхания.

При выпаривании идет конгруэнтный процесс, соли кристаллизуются в том же соотношении, в каком они имеются в растворе; точка E_1 является, таким образом, эвтоникой для всех растворов, фигуративные точки которых лежат в угле *b0D*. Совершенно аналогичным образом можно показать, что для растворов, фигуративные точки которых лежат в угле *c0D* (например, раствор с фигуративной точкой *G*), эвтоникой будет точка E_2.

Итак, диаграмма нашей системы H_2O—AX—AY делится лучом двойной соли на две вторичные системы H_2O—AX—A_2XY и H_2O—A_2XY—AY. Прибавляя к насыщенному раствору соли AX или соответственно AY (с избытком твердой соли на дне) двойную соли A_2XY, придем к эвтонике E_1 или соответственно E_2. Если к насыщенному раствору соли AX (с избытком соли на дне) прибавить небольшими порциями не двойную соль, а простую соль AY, то сначала фигуративная точка раствора пойдет по кривой *bE*, как и при прибавлении двойной соли. Однако по достижении эвтоники E_1 процесс будет существенно другим — при прибавлении двойной соли последняя остается на дне вместе с солью AX. При прибавлении же к эвтоническому

раствору с избытком твердых солей соли AY последняя будет реагировать с AX, образуя двойную соль. Прибавляемая соль AY будет растворяться, так же как и твердая соль AX, а соответствующее количество соединения A_2XY выделяться из раствора. Состав последнего не будет изменяться, пока не израсходуется вся находившаяся на дне соль AX. Дальнейшее прибавление соли AY вызовет реакцию с находящейся в растворе солью AX с образованием двойной соли и движение фигуративной точки раствора по ветви двойной соли, вплоть до точки E_2. Прибавление к этому эвтоническому раствору соли AY не вызовет никаких изменений, соль AY не будет растворяться. Таким образом, осуществится переход из одной вторичной системы в другую. То же самое произойдет, если, не дожидаясь израсходования твердой соли AX, просто удалить ее. Когда твердой соли AX уже нет, то прибавление к эвтоническому раствору E_1 небольших порций соли AY вызовет передвижение фигуративной точки раствора вдоль линии E_1DE_2 по направлению от E_1 к E_2. По достижении эвтоники E_2 прибавление соли AY уже не будет вызывать никаких процессов. Таким же образом, исходя из насыщенного раствора соли AY, можно прибавлением соли AX достигнуть эвтоники E_1.

Рассмотрим теперь систему H_2O—AX—AY с образованием инконгруэнтно растворяющейся двойной соли A_2XY. На рис. XXII.11, *а* и *б* изображены изотермические диаграммы растворимости для этой системы. Характерной особенностью этих диаграмм является то, что луч двойной соли (прямая H_2O—A_2XY на рис. XXII.11, *а* и *0D* на рис. XXII.11, *б*) не пересекает ее ветви кривой растворимости (точнее, пересекает продолжение этой ветви), и диаграмму первичной системы нельзя разбить, как это имеет место при конгруэнтной растворимости двойной соли, на две вторичные диаграммы. Если будем вносить в воду небольшими порциями инконгруэнтно растворимую двойную соль, то она сначала будет растворяться целиком, и фигуративная точка раствора будет перемещаться от *0* к *D* (см. рис. XXII.11, *б*). По достижении точки *D* раствор окажется насыщенным в отношении соли AY, но ненасыщенным в отношении соли AX (точка *D* лежит на ветви *cP*, отвечающей растворам, насыщенным солью AY, но не насыщенным солью AX). Вследствие этого при дальнейшем прибавлении двойной соли последняя будет разлагаться, причем соль AX будет переходить в раствор, а соль AY не будет; при этом фигуративная точка раствора движется по ветви *cP*, отвечающей растворам, насыщенным в отношении соли AY, от точки *D* к точке *P*. Когда фигуративная точка раствора придет в точку *P*, то дальнейшее разложение двойной соли прекратится, и прибавляемая теперь двойная соль будет оставаться без изменения. Точка *P*, как видно, похожа на эвтонику; ниже, однако, будет показано, что она не является эвтоникой.

Проследим теперь процесс изотермического испарения ненасыщенного раствора двойной соли. Пусть состав этого раствора изображается точкой *F*, лежащей на луче двойной соли. Сначала происходит только удаление воды, причем фигуративная точка раствора движется по прямой *0D* от точки *F* к *D*, по достижении которой фигуративная точка раствора пойдет по кривой *cP* от точки *D* к точке *P*, что сопровождается выделением из раствора соли AY. В точке *P* начнется выделение двойной соли A_2XY. Однако так как эта соль относительно богаче солью AY, чем раствор, отвечающий точке *P*, то последний будет терять соль AY в относительно больших количествах, чем она в нем содержится. Поэтому находящаяся на дне соль AY будет растворяться — равновесие будет нонвариантным: четыре фазы (две соли, раствор и пар), температура постоянная. Точка *P* не эвтоника, а точка перехода, в ней идет инконгруэнтный процесс: при испарении выпавшая ранее соль AY растворяется, а двойная соль A_2XY выделяется. После того как вся находящаяся на дне соль AY израсходуется, продолжится выделение двойной соли, и фигуративная точка раствора пойдет по кривой *PE*, от *P* к *E*. По достижении этой последней точки произойдет совместное выделение двой-

ной соли A_2XY и соли AX, которое будет продолжаться до полного высыхания, так как точка E — эвтоника. Итак, на изотермической диаграмме растворимости тройной водной солевой системы с образованием инконгруэнтно растворяющейся соли имеется одна точка перехода и одна эвтоника. Аналогичным образом будет происходить испарение всех растворов, из которых по достижении насыщения начинает выделяться соль AY.

Посмотрим теперь, как будет происходить испарение растворов, которые по достижении насыщения начинают выделять инконгруэнтно растворяющуюся двойную соль A_2XY. В качестве примера такого раствора возьмем раствор, отвечающий точке G. Сначала фигуративная точка его будет двигаться по прямой $0H$ от G к H, что соответствует выделению из раствора только пара. По достижении фигуративной точкой положения H начнется выделение двойной соли, но так как раствор по сравнению с нею беднее солью AY, то он будет обогащаться солью AX, и фигуративная точка пойдет по кривой PE по направлению к E. По достижении этой точки произойдет совместное выделение двойной соли и соли AX до полного высыхания раствора. Точка E является, таким образом, эвтоникой. Нетрудно показать, что при изотермическом испарении растворов, из которых начинает выделяться соль AX, фигуративная точка раствора придет в конце концов в ту же эвтоническую точку E.

Следовательно, на изотермической диаграмме растворимости данной системы имеется всего одна эвтоника, которая является конечным пунктом кристаллизации. Прибавляя небольшими порциями двойную соль к раствору, насыщенному простой солью AX или AY, можно прийти к эвтонике E в первом случае и к переходной точке P во втором.

Рассмотрим теперь, что произойдет, если к раствору, насыщенному одной солью, прибавлять небольшими порциями не двойную, а другую простую соль. Возьмем раствор, насыщенный солью AY, с избытком твердой соли на дне (*c* на рис. XXII.11, *б*) и будем прибавлять к нему небольшими порциями простую соль AX. Сначала вносимая соль AX будет растворяться, а соответствующее количество соли AY — выделяться из раствора, при этом фигуративная точка раствора будет двигаться по ветви cP, от c к P. После того как она придет в точку P, при дальнейшем прибавлении соли AX последняя будет реагировать с солью AY с образованием двойной соли, вследствие чего находящаяся на дне соль AY для сохранения постоянства состава будет переходить в раствор. После полного израсходования соли AY, находившейся в осадке, при дальнейшем прибавлении соли AX будет происходить выделение одной двойной соли A_2XY; вследствие этого раствор станет беднее солью AY по сравнению с солью AX (выделяющаяся из раствора двойная соль относительно богаче солью AY, чем раствор P), и его фигуративная точка будет двигаться по ветви PE, от P к E. По достижении точки E дальнейшее прибавление соли AX не вызовет никаких процессов, и вся вновь прибавленная соль AX останется без изменений на дне. Таким образом, прибавляя к насыщенному раствору AY соль AX, можно дойти до эвтоники E.

Пусть теперь дан раствор b, насыщенный солью AX с избытком соли на дне (см. рис. XXII.11, *б*); будем прибавлять к нему небольшими порциями соль AY. Сначала прибавленная соль будет растворяться и вытеснять соответствующее количество соли AX из раствора. При этом фигуративная точка раствора движется по ветви bE, от b к E. По достижении точки E при дальнейшем прибавлении соли AY последняя будет реагировать с имеющейся солью AX с образованием двойной соли, которая будет выделяться, а находящаяся на дне соль AX — растворяться. После полного израсходования осадка соли AX при продолжающемся прибавлении соли AY последняя будет реагировать с имеющейся в растворе солью AX с образованием двойной соли, которая будет выделяться, и фигуративная точка раствора пойдет

по ветви EP, от E к P. В точке P дальнейшее прибавление соли AY не вызовет никаких процессов, прибавленная соль не будет растворяться, и мы будем иметь четыре фазы: раствор P, двойную соль A_2XY, соль AY и пар.

На диаграмме тройной системы H_2O—AX—AY, в которой образуется конгруэнтно растворяющаяся двойная соль A_2XY, луч двойной соли — отрезок прямой H_2O—A_2XY (см. рис. XXII.9, *б*), соединяющий фигуративные точки воды и двойной соли, изображает своими точками составы растворов, образованных водой и двойной солью. При конгруэнтном растворении A_2XY эти растворы образуют полную двойную систему из воды и двойной соли. Такие двойные системы, являющиеся частями тройных и вообще более высококомпонентных, как было сказано ранее, называются квазибинарными (см. гл. XVIII). Отрезок H_2O—A_2XY, отвечающий такой квазибинарной системе и разбивающий диаграмму первичной системы H_2O—AX—AY на диаграммы двух вторичных систем H_2O—AX—A_2XY и H_2O—A_2XY—AY, носит название сингулярной секущей.

На диаграмме тройной системы H_2O—AX—AY с образованием инконгруэнтно растворяющейся двойной соли луч двойной соли не является сингулярной секущей. Смешаем двойную соль A_2XY с таким количеством воды, чтобы валовой состав смеси изображался точкой F на рис. XXII.11, *а*. Так как эта точка попадает в треугольник P—AY—A_2XY, то соответствующая смесь после достижения равновесия будет состоять из раствора P, двойной соли A_2XY и простой соли AY. Из этого следует, что система, образованная двойной солью и водой, является не двойной, а тройной.

Не следует думать, что двойная соль растворяется конгруэнтно при всех температурах. Можно привести целый ряд примеров, когда она растворяется конгруэнтно лишь ниже или выше некоторой определенной температуры. Возможность изменения характера растворения с температурой можно показать следующей схемой:

$$AX + AY \rightleftarrows A_2XY.$$

Двойная соль (сухая) может существовать в равновесии со своими тоже твердыми компонентами при некоторой определенной температуре, называемой температурой превращения (см. гл. XVIII). С одной стороны, от этой температуры стабильна смесь, а двойная соль метастабильна; с другой стороны, наоборот. Благодаря медленности процессов в твердых телах, метастабильное состояние может продолжаться неопределенно долго. Допустим, что двойная соль стабильна выше температуры превращения. Тогда при температуре t_1, лежащей ниже температуры превращения, диаграмма растворимости системы H_2O—AX—AY состоит из ветвей только простых солей (рис. XXII.12, *а*). Растворимость метастабильной при этой температуре двойной соли, изображаемая линией FDG, больше (растворимость выражена через концентрации солей—компонентов) растворимости стабильных простых солей и их стабильной смеси в эвтонике. При изменении температуры до t_2 (рис. XXII.12, *б*) обе ветви изотермы bEc, а также кривая FDG передвинутся настолько, что последняя коснется первой в точке E. Это означает, что в растворе, насыщенном двойной солью, концентрации AX и AY те же, что в эвтоническом растворе. Двойная соль начиная с t_2 перестала быть метастабильной. Температура t_2 является температурой превращения. Равновесие пяти фаз (включая пар) в трехкомпонентной системе нонвариантно и может существовать только при одной определенной температуре и одном давлении (в данном случае — давлении пара раствора, насыщенного тремя твердыми фазами). Вне эвтоники одна из простых солей в равновесии не участвует, и оно может осуществляться при различных температурах.

При изменении температуры до t_3 (рис. XXII.12, *в*) кривая растворимости двойной соли приобретает с ветвью AX общую точку P; между E и этой точкой кривая растворимости двойной соли находится ниже, чем соответ-

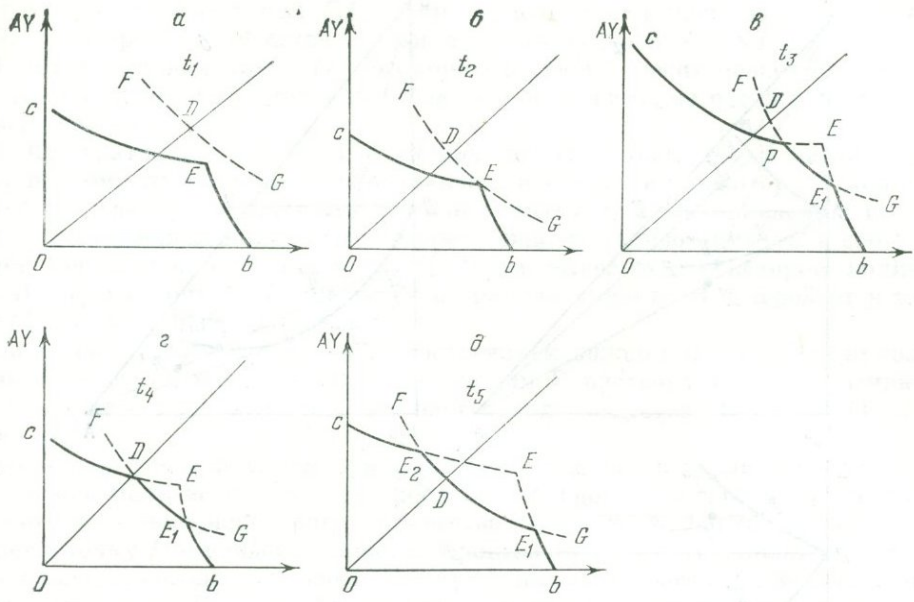


Рис. XXII.12. Изотермы растворимости систем с образованием двойной соли при различных температурах (появление ветви двойной соли и связь ее изменения с температурой)

ствующий участок ветви соли AX, которая окажется метастабильной. Однако, как видно из диаграммы, двойная соль в этой области температур растворяется инконгруэнтно, и точка P является переходной.

При дальнейшем изменении температуры в конце концов дойдем до некоторой температуры t_4 (рис. XXII.12, *г*), при которой переходная точка сольется с точкой D, отвечающей растворимости чистой двойной соли; диаграмма (см. рис. XXII.12, *г*) указывает, что начиная с t_4 двойная соль растворяется конгруэнтно — при дальнейшем изменении температуры выше t_4 диаграмма растворимости имеет вид, изображенный на рис. XXII.12, *д*.

Итак, имеется область температур, в которой двойная соль метастабильна. В этой области температур на диаграмме, отвечающей только стабильным фазам, ветвь двойной соли отсутствует. Границей этой области является точка (температура) превращения (в нашем случае t_4), при которой на изотерме растворимости появляется точка двойной соли, теперь уже не метастабильной. Далее имеется интервал температур (t_2 — t_4), в котором двойная соль растворяется инконгруэнтно; этот интервал, лежащий между точкой превращения и той температурой, при которой соль начинает растворяться конгруэнтно, называется интервалом превращения. Наконец, имеется область температур (в нашем случае она лежит за температурой t_4), в которой двойная соль растворяется конгруэнтно.

XXII.4. Процессы высаливания и всаливания

Высаливанием называется процесс выделения одного вещества из его раствора (под влиянием других); всаливанием, наоборот, растворение его под влиянием других веществ. По диаграммам растворимости Схрейнемакерса можно определить непосредственно, что будет происходить при прибавлении к раствору, насыщенному, например, веществом B, не взаимодействующего с ним вещества A. Сложнее это сделать по диаграммам с выражением концентраций долями или процентами.

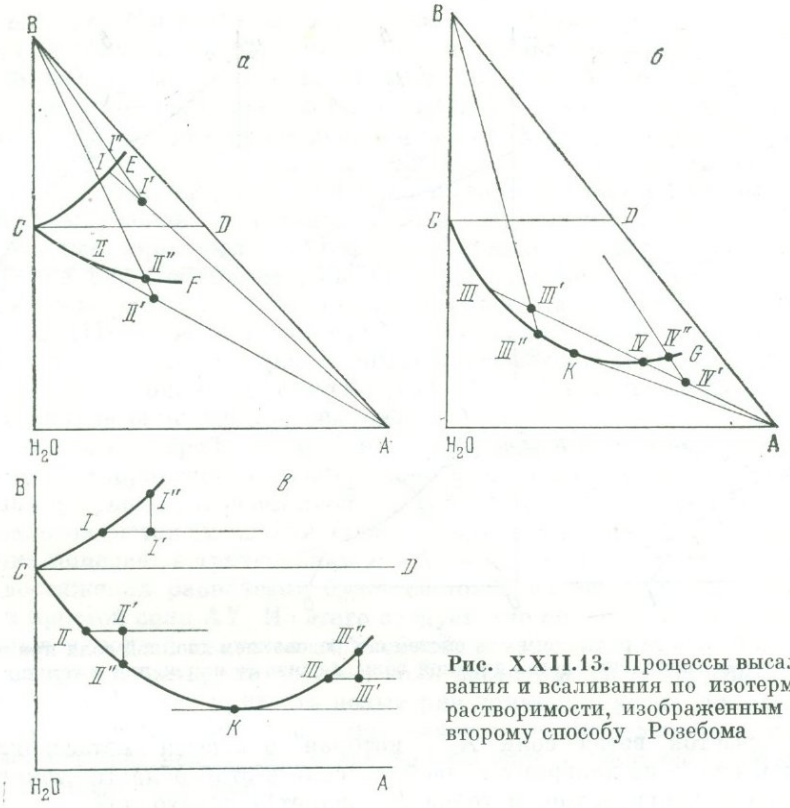


Рис. XXII.13. Процессы высаливания и всаливания по изотермам растворимости, изображенным по второму способу Розебома

На рис. XXII.13, *а* изображены по второму способу Розебома ветви двух изотерм растворимости. Они не доведены до эвтоник. Точка *C* соответствует раствору, насыщенному веществом B и, конечно, не содержащему A. Пусть изотерма *CE* идет, поднимаясь от точки *C* к точке *I*, изображающей раствор, также насыщенный веществом B, но содержащий некоторое количество A. Добавим к раствору I еще вещество A. Тогда, согласно правилу соединительной прямой (см. гл. XVI), точка *I*, изображающая состав исходного раствора, несколько сместится по направлению к вершине и займет положение *I'*; при этом точка *I'* окажется ниже изотермы растворимости *CE*, раствор в этой точке окажется не насыщенным по отношению к B. Чтобы он стал насыщенным, необходимо растворить в нем дополнительно некоторое количество B. Тогда точка *I'* сместится по направлению к *B* и придет на изотерму *CE* (точка *I''*).

Если растворимость в тройной системе изображается изотермой *CF*, которая идет, опускаясь от точки *C*, то влияние добавки к раствору иное. Соединим точки *C* и *D* линией, параллельной стороне концентрационного треугольника H_2O—A, и ту же точку *C* с вершиной *A*. Ветвь *CF* расположена в треугольнике *CDA*, т. е. ниже линии *CD* и выше линии *CA*. Прибавление вещества A к раствору, изображаемому точкой *II* на изотерме, переместит фигуративную точку в *II'*, находящуюся в области ненасыщенных растворов. Чтобы раствор стал насыщенным, надо прибавить некоторое количество B или дать раствориться сохранившемуся на дне осадку B. Тогда получится раствор II'' на изотерме.

Таким образом, в двух рассмотренных случаях прибавление A ведет к всаливанию, т. е. к дополнительному растворению B. Если изотерма растворимости *CG* (рис. XXII.13, *б*), отвечающая растворимости вещест-

ва B, проходит ниже линии CA, то при прибавлении к насыщенному раствору B некоторого количества A могут иметь место два случая.

1. Фигуративная точка III исходного раствора лежит между точками C и K (точка касания касательной, проведенной к изотерме растворимости CG из вершины A).

2. Фигуративная точка IV раствора лежит дальше точки касания K.

В первом случае при дополнительном растворении некоторого количества A фигуративная точка III раствора сместится по направлению к точке A и придет в положение III', которое лежит выше изотермы CG и соответствует пересыщенному раствору. Из него выделится некоторое количество B, причем точка III' сместится по направлению от B и перейдет в точку III'', лежащую на изотерме CG.

Во втором случае аналогичным построением можно показать, что прибавление вещества A к насыщенному веществом B раствору IV, фигуративная точка которого правее K, вызовет растворение вещества B (точки IV, IV' и IV'').

Если дан раствор C (см. рис. XXII.13, *б*), насыщенный веществом B и не содержащий вещества A, то последовательное прибавление A вначале вызовет выделение некоторого количества B, но когда фигуративная точка придет в точку K и пойдет дальше, то процесс станет противоположным, т. е. дальнейшее прибавление вещества A будет вызывать растворение выпавших ранее кристаллов B. Если фигуративная точка насыщенного раствора, лежащая на изотерме растворимости, дойдет до точки G (пересечения изотермы с линией CA), то все выпавшие кристаллы B окажутся растворенными.

Площадь $A—C—B$ на диаграмме (см. рис. XXII.13, *а*) является областью всаливания, площадь $C—A—H_2O$ — в зависимости от того, куда попадает первоначальная фигуративная точка исходного раствора: на отрезок изотермы растворимости CK или на отрезок той же изотермы (см. рис. XXII.13,*б*) за точкой касания K — будет площадью всаливания или соответственно высаливания.

Из сказанного следует, что если изотерма идет от точки C, понижаясь, то по ней непосредственно нельзя определить, какой процесс будет происходить при прибавлении вещества A к раствору, насыщенному веществом B. Для этого необходимо предварительно провести линию CA и касательную к изотерме AK, тогда положение изотермы растворимости компонента B по отношению к этим двум прямым укажет на характер процесса.

Все эти вопросы могут быть разрешены количественно проще с помощью диаграммы Схрейнемакерса (рис. XXII.13, *в*). Если изотерма растворимости попадает в область, лежащую выше прямой CD, проведенной параллельно оси A через точку C, отвечающую раствору, насыщенному B, то при растворении в нем некоторого количества A для сохранения насыщения вещества B нужно растворить в нем еще некоторое количество B (точки I' и I''), т. е. происходит процесс всаливания.

Если изотерма растворимости B попадает в площадь, лежащую ниже линии CD, то в зависимости от положения фигуративной точки на изотерме может происходить тот или другой процесс. Если точка, отвечающая исходному раствору, попадает на понижающуюся часть изотермы CK, то при прибавлении A к раствору, насыщенному веществом B, имеет место высаливание (точки II, II' и II''). Если исходная точка раствора попадает на часть изотермы растворимости B правее точки K (минимум на изотерме), то при прибавлении вещества A будет иметь место всаливание (точки III, III' и III'').

Приведенные соображения подчеркивают отмеченную в разделе XXII.1 необходимость в суждениях о влиянии одного вещества на растворимость другого учета способа выражения концентраций.

XXII.5. Способы определения состава твердой фазы

Наиболее часто определяют состав твердой фазы методом остатков Схрейнемакерса, основанным на применении уже известного правила соединительной прямой. При смешении двух тройных смесей (систем) получается третья, фигуративная точка которой лежит на прямой, соединяющей фигуративные точки исходных систем. Таким образом, если имеется насыщенный раствор, находящийся в равновесии с одной и той же твердой фазой, то, определив состав этого раствора и некоторого количества смеси кристаллов, отжатых по возможности от раствора, называемой остатком [1], и нанеся отвечающие им составы на диаграмму, находят фигуративную точку, отвечающую составу неизвестной твердой фазы. Эта точка будет лежать на прямой, соединяющей две полученные экспериментально фигуративные точки: насыщенного раствора и остатка. Эта прямая называется лучом Схрейнемакерса. Сделав такое построение с двумя растворами, находящимися в равновесии с одной и той же фазой, получаем фигуративную точку твердой фазы как пересечение указанных прямых. Так, например, на рис. XXII.8, *а* и *б* x и y — фигуративные точки растворов, x' и y' — фигуративные точки остатков; точка z — пересечение прямых xx' и yy' дает состав твердой фазы (в данном случае этой фазой будет соль AY). На рис. XXII.8, *б* прямые xx' и yy' получаются параллельными, и точка их пересечения лежит, таким образом, в бесконечности в направлении оси ординат. Отсюда следует, что этой точке отвечает соль AY. Подробнее об этом см. в работах [12, 13]. При использовании метода стараются взять остаток так, чтобы в нем было как можно меньше раствора.

Второй способ — способ Банкрофта состоит в том, что проба насыщенного раствора анализируется, затем отбирается другая проба того же раствора, немного охлаждается (или нагревается, если растворимость убывает с повышением температуры), что вызывает выделение некоторого количества твердой фазы. Раствор вновь анализируется. Фигуративные точки обоих растворов наносят на диаграмму и соединяют прямой. Согласно правилу рычага, фигуративная точка выкристаллизовывавшейся твердой фазы должна лежать на полученной прямой.

Третий способ определения состава твердой фазы — метод Камерона заключается в том, что к системе примешивается незначительное количество индифферентного по отношению к ней и легко определяемого вещества и после наступления равновесия определяется его содержание в жидкой фазе и в кристаллах твердого вещества, по возможности отделенных от раствора. По этим данным можно вычислить количество раствора, приставшего к кристаллам твердой фазы, и определить состав последней. При этом предполагается, что примесь нашего вещества к кристаллам твердой фазы обусловливается исключительно прилипшим к ним раствором, т. е. что прибавленное вещество не поглощается этими кристаллами. Применение индифферентного вещества с радиоактивным изотопом повышает чувствительность метода.

Для идентификации твердых фаз широко применяется иммерсионный метод определения показателей преломления и другие методы микроскопического исследования, кроме того — рентгенография, определение микротвердости и других свойств, позволяющих качественно определять отдельные фазы в смеси кристаллов.

---

[1] Под остатком подразумевается сумма всех солей в данном растворе и некоторого количества раствора.

XXII.6. Образование твердых растворов

Если в системе, состоящей из двух солей с общим ионом и воды, имеет место образование непрерывного ряда твердых растворов, то, согласно принципу соответствия, изотерма растворимости состоит лишь из одной ветви. Лучи Схрейнемакерса в этом случае не пересекаются в одной точке, а точки их пересечения со стороной равностороннего или прямоугольного треугольника, противолежащей вершине H_2O, указывают состав твердых растворов в процентах или долях безводных солей. Если твердые растворы образованы гидратами солей, то состав выделяющихся твердых растворов дается точками пересечения лучей Схрейнемакерса с прямой, соединяющей фигуративные точки гидратов. Если в ряду твердых растворов имеется разрыв, т. е. если в системе образуется два или несколько рядов твердых растворов, то каждому ряду их отвечает своя ветвь изотермы растворимости. Эти ветви пересекаются в нонвариантных точках, в которых находятся в равновесии соответствующие предельные твердые растворы с жидкими растворами. Часть луча между изотермой растворимости и стороной, отвечающей безводным солям, или прямой, соединяющей фигуративные точки кристаллогидратов, представляет собой конноду.

Способы изображения в треугольных диаграммах не дают ясного представления о зависимости составов твердых растворов от состава жидких. Эта связь выявляется более наглядно путем построения по тем же экспериментальным данным, кроме диаграммы в равностороннем треугольнике, еще второй диаграммы, связывающей состав солевой массы насыщенного раствора с составом кристаллов, с которыми этот раствор находится в равновесии.

Так как состав твердых растворов в общем случае не тождествен составу солевой массы, то при испарении состав той или другой фазы непрерывно изменяется. Важно экспериментально определить состав твердых растворов, пришедших в равновесие с раствором, или первых выделившихся кристаллов. Поэтому экспериментально стремятся найти состав кристаллов, выделившихся в возможно меньшем количестве и достаточно долго взбалтываемых в нем.

Зная состав жидких фаз и равновесных с ними твердых, отмечают на стороне равностороннего треугольника, противолежащей вершине H_2O, две точки: одна из них указывает состав твердого раствора (по лучу Схрейнемакерса), вторая — состав солевой массы, содержащейся в данном жидком растворе. Эта точка лежит на прямой, соединяющей вершину H_2O с фигуративной точкой раствора. На рис. XXII.14, *а* раствору m_1 соответствуют S_1 — твердая фаза и S_2 — солевая масса. Таким образом находятся характеристики ряда растворов на изотерме. На некотором расстоянии от основания треугольника строят квадрат, две стороны которого параллельны стороне AB треугольника, а две другие лежат на одной вертикали с вершинами A и B. Нижняя сторона разбивается на 100 частей, как сторона AB треугольника. Из точек S_1 и S_2 опускаются перпендикуляры на нижнюю сторону квадрата, ставшую осью составов. Получают точки x_1 и x_2, соответствующие составам солевой массы и твердой фазы. Через точку d_1 пересечения линии S_2x_2 с диагональю проводят горизонтальную линию и получают точку y_1, находящуюся от вершины 0 начала координат квадрата на расстоянии, равном $0x_2$. На линии d_1y_1 отмечаем точку n_1, находящуюся от вертикальной стороны квадрата на расстоянии $0x_1$. В результате этого построения получается точка n_1 с координатами x_1 и y_1. Произведя такое построение для ряда точек изотермы растворимости, получим кривую — состав твердой фазы (абсцисса), состав солевой массы (ордината). Эти кривые называются кривыми распределения.

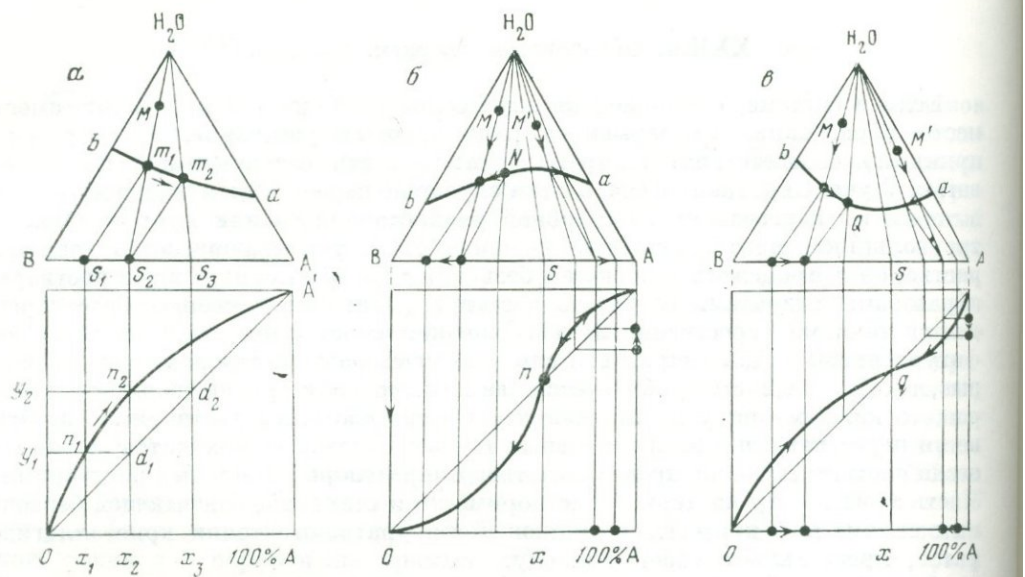


Рис. XXII.14. Изотермы растворимости двух солей с общим ионом и воды при образовании ими непрерывного ряда твердых растворов

а — изотерма растворимости и кривые распределения без экстремумов; *б* — та же изотерма с максимумами; *в* — та же изотерма с минимумами

Розебом показал, что существует пять типов кривых распределения.

Тип. I. Непрерывный ряд твердых растворов без экстремумов (см. рис. XXII.14, *а*). Кривая распределения — кривая, целиком лежащая над диагональю $0A'$ — диагональю квадрата.

Проследим путь кристаллизации при испарении раствора, фигуративная точка которого M. Кристаллизация раствора начнется тогда, когда эта фигуративная точка раствора придет в точку m_1, лежащую на кривой растворимости ab; состав солевой массы изобразится точкой S_2. Первые выпавшие кристаллы S_1 твердого раствора, как видно из рисунка, богаче компонентом B, чем соответствующая им солевая масса. Поэтому в процессе дальнейшего изотермического испарения происходит обогащение солевой массы раствора компонентом A; фигуративная точка m_1 будет двигаться по кривой растворимости от b к a, а по кривой распределения — от n_1 к n_2. Когда раствор полностью высохнет, твердый раствор по своему составу должен быть тождествен солевой массе исходного раствора, т. е. фигуративная точка твердого раствора придет в точку S_2.

Определить положение фигуративной точки последней капли раствора, зная кривую распределения, можно следующим образом: на горизонтальной оси кривой распределения отложим абсциссу x_2, равную BS_2, из полученной точки x_2 восставим перпендикуляр к оси абсцисс, который пересечет кривую распределения в точке n_2. Тогда ордината этой точки y_2 укажет на состав солевой массы последней капли раствора, равновесного с твердым раствором состава x_2. Чтобы найти состав последней капли раствора (его солевая масса y_2), отложим на основании треугольника от вершины B отрезок BS_3, равный $0y_2$. Соединим точку S_3 прямой с вершиной треугольника, отвечающей воде. Точка пересечения прямой H_2O—S_3 с кривой растворимости (m_2) укажет состав последней капли. Отсюда видно, что с помощью кривой распределения можно получить дополнительные сведения о процессе испарения.

Итак, кристаллизация раствора, отвечающего точке M, изобразится на кривой растворимости криволинейным отрезком m_1m_2, а на кривой распределения — n_1n_2. В тройных водно-солевых системах с общим ионом и водой в случае образования непрерывного ряда твердых растворов и при отсутствии экстремумов растворимости изменение состава твердого раствора в системе происходит только в одном направлении — от менее растворимой соли к более растворимой, в данном случае — от B к A.

При рассмотрении других типов диаграмм обратим внимание лишь на особенности каждой из них.

Тип II. Непрерывный ряд твердых растворов с минимумом растворимости (рис. XXII.14, *б*). На рисунке кривая растворимости имеет максимум N, которому отвечает минимум растворимости: отрезок H_2O—N указывает на максимальное содержание воды в растворе состава N. Раствор, соответствующий точке N, при изотермическом испарении не изменяет своего состава; состав твердого раствора и солевой массы одинаков, что видно по кривой распределения. При испарении его выделяется твердый раствор, по составу тождественный с его солевой массой S.

Для других растворов, например изображенных точками M и M', построения вполне аналогичны построениям для диаграмм типа I (см. рис. XXII.14, *а*), которые нами подробно рассмотрены выше. Направление движения фигуративных точек растворов при испарении на изотерме растворимости и на кривой распределения показано стрелками.

Тип III. Непрерывный ряд твердых растворов с максимумом растворимости. На рис. XXII.14, *в* кривая растворимости имеет минимум (точка Q на диаграмме растворимости и q — на кривой распределения), которому отвечает максимум растворимости (H_2O—Q). Аналогично предыдущему случаю (см. рис. XXII.14, *б*) раствор, отвечающий точке Q, при изотермическом испарении не изменяет своего состава. Система, соответствующая этой точке, условно-нонвариантна. Кривая распределения пересекает диагональ в точке q. Для растворов других составов соответствующие построения аналогичны указанным выше типам (см. рис. XXII.14, *а*).

Направление движения фигуративных точек показано стрелками.

Тип IV. Твердый раствор с разрывом сплошности, причем концентрация одного из компонентов в солевой массе меньше, чем в одном ряду твердых растворов, и больше, чем в другом. На диаграмме (рис. XXII.15, *а*) раствору E соответствует солевая масса S_2. При изотермическом испарении раствора, отвечающего точке E, из него одновременно выделяются твердые растворы S_1 и S_3. Испарение происходит конгруэнтно. Точка E — эвтоника. На кривой распределения точкам S_1, S_2 и S_3 соответствуют точки e_1, e_2 и e_3

При испарении растворов, более богатых B, чем раствор E (например, M), выделяющиеся твердые растворы всегда будут обогащаться компонентом B, приближаясь к составу S_1. При испарении растворов, более богатых A, чем S_2, составы твердых растворов будут приближаться к S_2. Испарение раствора E происходит конгруэнтно, этот раствор — эвтонический. Направления изменения составов жидких и твердых фаз указаны стрелками. Достигнув состава раствора E, растворы высыхают без изменения состава с выделением фаз S_1 и S_2.

Тип V. Твердые растворы с разрывом сплошности, причем концентрация одного из компонентов в солевой массе растворов всегда больше, чем в обоих твердых растворах, находящихся в равновесии с ними. Диаграмма растворимости и кривая распределения изображены на рис. XXII.15, *б*. В этом случае имеется раствор, изображенный точкой P, который находится в равновесии с двумя твердыми фазами S_1 и S_3. Его солевая масса соответствует точке S_2. При изотермическом испарении этого раствора состав его не меняется (система в этой точке условно-нонвариантна): при испарении фаза S_1 растворяется, а фаза S_3 выделяется (инконгруэнтный процесс).

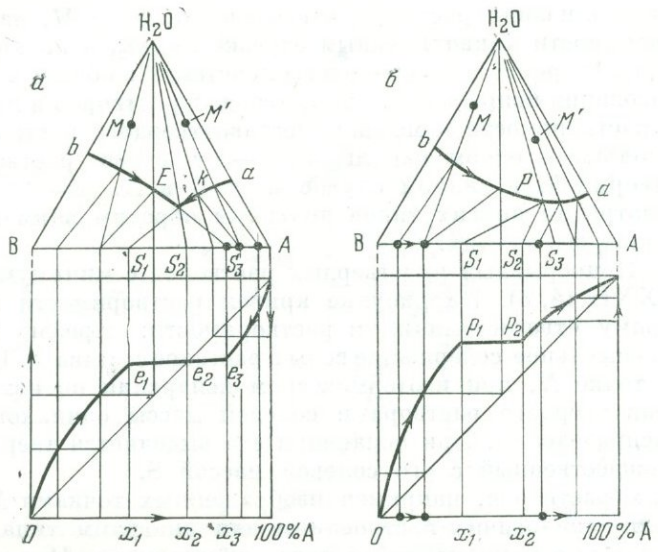


Рис XXII.15. Изотермы растворимости и кривые распределения двух солей с ограниченной взаимной растворимостью

а — перитектический тип; *б* — эвтектический тип

Точка P — переходная. Если фаза S_1 растворится целиком, то при дальнейшем испарении фигуративная точка жидкой и твердой фаз будет двигаться по направлению к a, соответственно к А. Если в начальный момент испарения раствору Р отвечает фаза S_1, то из раствора Р начинает выделяться твердая фаза, соответствующая точке S_3, а при дальнейшем испарении фигуративные точки жидкой фазы и твердого раствора будут двигаться в направлении, как указано выше.

Переходя к кривой распределения, отметим, что точки P_1 и P_2, отвечающие твердым растворам, находящимся в равновесии с раствором Р, лежат на горизонтальной части кривой распределения по одну сторону от диагонали.

При испарении остальных растворов, отличных от Р (например, М и М′), составы выделяющихся твердых растворов будут меняться. Направления изменения состава жидких и твердых растворов для этого случая показаны стрелками.

Рассматривая рис. XXII.15, *а* и *б*, отметим, что фигуративные точки твердых растворов на кривых распределения, находящихся в равновесии с одним и тем же жидким раствором, расположены в случае диаграммы типа V по одну сторону, а типа IV — по обе стороны от диагонали квадрата.

Диаграммы тройных водных систем с образованием непрерывных рядов твердых растворов при замене в них оси температур величиной, характеризующей содержание воды, качественно аналогичны диаграммам ликвидуса двойных систем I и III типов Розебома. Сходны и кривые распределения. Аналогия между кривыми распределения водных систем IV и V типов Розебома и диаграммами ликвидуса тех же типов сложнее, так как значение ординаты (состав солевой массы) трудно рассматривать как замену оси температур. Кривые распределения рассмотрены в статьях Чиркова [13]. Считаем необходимым отметить, что в них номера IV и V типа Розебома переставлены. Кроме того, кривая распределения типа IV изображена неправильно. Некоторые дополнения к вопросам, рассмотренным в настоящей главе, можно найти в монографиях [1—10].

XXII.7. Политермические диаграммы состояния систем, образованных водой и двумя солями с общим ионом

Рассмотрим политермы растворимости тройных систем, образованных двумя солями с общим ионом (AX, BX) и водой. Для построения таких политерм пользуются обычной декартовой прямоугольной системой координат (рис. XXII.16, *а*), причем на оси t откладывают температуры, а на оси y — концентрацию одной соли (например, AX) и на оси z — концентрацию другой (например, BX). Обычно рассматривают температуру как главную переменную и через определенные интервалы ее проводят изотермические плоскости; эти плоскости будут параллельны координатной плоскости *0*—AX—BX. На рис. XXII.16, *а* изображены четыре таких изотермических плоскости для температур t_0, t_1, t_2 и t_3. Далее в каждой из этих плоскостей строят изотерму растворимости для соответствующей температуры. На рис. XXII.16, *а*, например, для температуры t_0 $0C_0$ (*0* — начало координат, совпадает с с точкой t_0 и с фигуративной точкой чистой воды) — растворимость чистой соли AX, $0D_0$ — растворимость чистой соли BX, E_0 — эвтоника, C_0E_0 — ветвь изотермы, дающая растворимость соли AX в ненасыщенных растворах соли BX, и D_0E_0 — ветвь изотермы, дающая растворимость соли BX в ненасыщенных растворах соли AX.

Аналогичную картину получают и для других изотерм; в результате построения получим следующие пространственные образования: через ось температур проходят две координатные плоскости t—*0*—AX и t—*0*—BX (третью координатную плоскость AX—*0*—BX пока не рассматриваем), образующие друг с другом прямой двухгранный угол; в этом углу расположены изотермы растворимости таким образом, что плоскости их перпендикулярны к оси температур. Точки, отвечающие растворимости отдельных солей и эвтоникам, соединяем плавными линиями и получаем таким образом кривую растворимости соли AX — C_0C_3, кривую растворимости соли BX — D_0D_3 и эвтоническую кривую E_0E_3. Эти кривые показывают зависимость от температуры соответственно растворимости соли AX в воде, растворимости соли BX в воде и одновременной растворимости обеих солей AX и BX в воде. Указанные три кривые являются политермическими.

Кроме того, в полученном нами пространственном образовании (см. рис. XXII.16, *а*) имеются две системы изотерм: 1) C_0E_0, C_1E_1, C_2E_2 и C_3E_3 и 2) D_0E_0, D_1E_1, D_2E_2 и D_3E_3. Проводим через каждую такую систему изотерм плавные поверхности $C_0C_3E_3E_0$ и $D_0D_3E_3E_0$. Эти поверхности изображают зависимость от температуры растворимости соли AX в ненасыщенных растворах соли BX (первая поверхность) и, наоборот, соли BX в ненасыщенных растворах соли AX (вторая поверхность). Обе эти поверхности — политермические.

Разъясним, наконец, значение объемов в нашем пространственном образовании. Объем, заключенный между указанными политермическими поверхностями и координатными плоскостями t—*0*—AX и t—*0*—BX, соответствует ненасыщенным растворам. Объем, лежащий вне этого пространства, т. е. выше политермической поверхности $D_0D_3E_3E_0$ и спереди политермической поверхности $C_0C_3E_3E_0$, отвечает пересыщенным растворам или смесям, образованным растворами с твердыми солями; этот объем может быть разделен на части, отвечающие: 1) смесям соли AX с насыщенными ею растворами; 2) смесям соли BX с насыщенными ею растворами и 3) смесям обеих солей AX и BX с соответствующими эвтоническими растворами. Это разделение можно произвести совершенно аналогично разделению, указанному на рис. XXII.5, *а*, но, конечно, вместо разделяющих кривых теперь следует провести соответствующие поверхности.

Изображенное на рис. XXII.16, *а* пространственное образование носит название политермической пространственной диаграммы растворимости

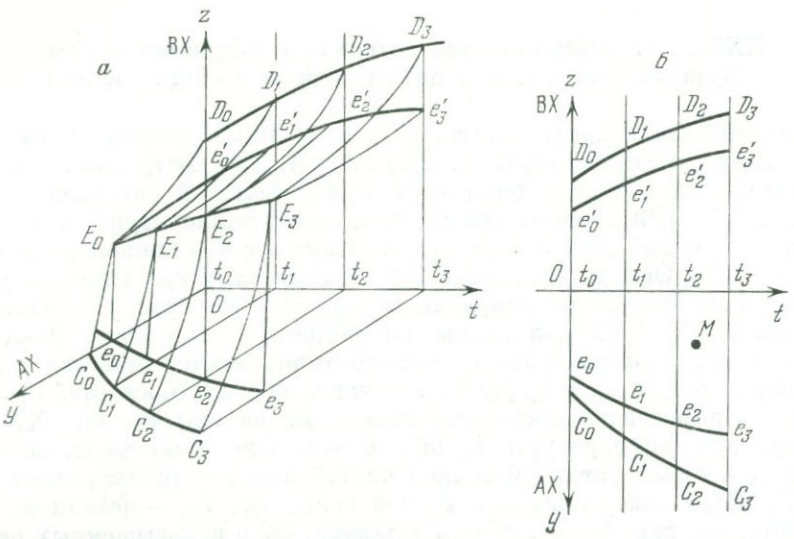


Рис. XXII.16. Пространственная политермическая диаграмма растворимости тройной системы из двух солей с общим ионом и воды (*а*) и ее эпюр (*б*)

системы AX—BX—H_2O. Легко видеть, что точки оси температур $0t$ дают изображение состояний воды при разных температурах.

На диаграмме (см. рис. XXII.16, *а*) каждой фазе отвечает свой геометрический образ: ненасыщенным растворам — объем $t_0C_0E_0D_0t_3C_3E_3D_3$; растворам, насыщенным солью AX,— поверхность $C_0C_3E_3E_0$ (поле соли AX); растворам, насыщенным солью BX,— поверхность $D_0D_3E_3E_0$ (поле соли BX) и т. д., т. е. принцип соответствия является опять выполненным.

Подобная пространственная диаграмма обладает большой наглядностью, но получение ее требует построения пространственной модели и обращение с нею связано с целым рядом неудобств. Так, например, расчеты при помощи диаграмм требуют иногда проведения на них тех или иных линий; проведение же на пространственной диаграмме линий, лежащих, например, в объеме, отвечающем ненасыщенным растворам, технически либо невозможно, либо очень затруднительно. Поэтому необходимо построение политермической диаграммы растворимости, лежащей в плоскости, т. е. плоской политермической диаграммы растворимости солей AX и BX в воде. Такая плоская диаграмма получается из пространственной при помощи ортогональных проекций.

При проектировании пространственной политермы растворимости на координатные плоскости $t—0$—AX и $t—0$—BX получаются следующие проекции (рис. XXII.16, *б*):

а) горизонтальные: $e_0e_1e_2e_3$ — эвтонической линии, $C_0C_3e_3e_0$ — поле соли AX и $t_0t_3e_3e_0$ — поле соли BX;

б) вертикальные: $e'_0e'_1e'_2e'_3$ — эвтонической линии, $t_0t_3e'_3e'_0$ — поле соли AX и $D_0D_3e'_3e'_0$ — поле соли BX.

Объем, отвечающий ненасыщенным солям, дает тоже две проекции[1]: горизонтальную $t_0t_3C_3C_0$ и вертикальную $t_0t_3D_3D_0$. Повернув вертикальную плоскость $t—0$—BX так, чтобы она совпадала с горизонтальной плоскостью $t—0$—AX и расположилась выше оси температур $0t$ (по стрелке на рис. XXII.16, *а*), получим соответствующий эпюр (см. рис. XXII.16, *б*), при-

[1] Чтобы спроектировать объем на данную плоскость, надо из всех точек его опустить перпендикуляры на данную плоскость; основания этих перпендикуляров в своей совокупности дадут проекцию данного объема.

чем ось температур будет служить осью проекций. Горизонтальные проекции фигуративных точек насыщенных солью АХ растворов в воде лежат на линии C_0C_3, а соответствующие вертикальные проекции — на оси температур. Аналогичным образом вертикальные проекции фигуративных точек насыщенных солью ВХ растворов лежат на линии D_0D_3, а соответствующие им горизонтальные проекции — на оси температур. Проекции эвтонических точек лежат на линии e_0e_3 (горизонтальные проекции) и $e_0'e_3'$ (вертикальные проекции). Фигуративные точки растворов, насыщенных солью АХ, но не насыщенных солью ВХ, имеют горизонтальные проекции, лежащие в плоскости $e_0e_3C_3C_0$, в то время как отвечающие им вертикальные проекции лежат в плоскости $e_0'e_3't_3t_0$.

Совершенно аналогично этому горизонтальные проекции фигуративных точек растворов, насыщенных солью ВХ и не насыщенных солью АХ, лежат в полосе $e_0e_3t_3t_0$, а отвечающие им вертикальные проекции — в полосе $e_0'e_3'D_3D_0$. Горизонтальные проекции фигуративных точек растворов, не насыщенных ни той, ни другой солью, лежат в полосе $e_0e_3t_3t_0$, а отвечающие им вертикальные проекции — в полосе $e_0'e_3't_3t_0$. Наконец, если положение проекций фигуративных точек не удовлетворяет указанным выше требованиям, то такие растворы пересыщены в отношении одной или обеих солей, или же мы имеем дело со смесями насыщенных растворов и соответствующими твердыми солями. Если в системе образуются гидраты солей или двойные соли, то диаграмма получает соответствующее усложнение: каждой новой твердой фазе будет отвечать свое поле, отделенное от других полей соответствующими пограничными линиями, изображающими состояние равновесия систем, образованных двумя твердыми фазами и насыщенных в отношении их обоих растворов. Равным образом на диаграмме может присутствовать поле льда, отделенное от других полей пограничными линиями, отвечающими равновесиям между раствором, льдом и соответствующей солью.

Для построения проекций пространственных политерм нет нужды сначала строить пространственные модели последних, а затем проектировать их на координатные плоскости и развертывать образованный ими двухгранный угол. На самом деле поступают проще: горизонтальную линию $0t$ на рис. XXII.16, *б* принимают за ось температур; в соответствующих точках этой оси восставляют перпендикуляры и откладывают на них концентрации одной соли (в нашем случае соли АХ) вниз от оси температур, а другой соли (соли ВХ) — вверх от нее. Полученные точки соединяют соответствующими линиями и получают таким образом горизонтальную и вертикальную проекции пространственной политермы.

Приведенные проекции пространственных политерм достаточно наглядны, но имеют существенный недостаток: так как плоскости изотерм перпендикулярны оси температур, то изотермы растворимости сливаются с перпендикулярами к этой оси (например, изотерма растворимости $C_0E_0D_0$ на рис. XXII.16, *а* дает одну вертикальную прямую C_0D_0 на рис. XXII.16, *б*). Имея такой чертеж и задав на этой прямой, например, горизонтальную проекцию точки какого-либо раствора солей АХ и ВХ, насыщенного одной из них, невозможно, не имея пространственной модели, отыскать соответствующую вертикальную проекцию. Поэтому был предложен другой способ построения плоской политермы растворимости. Этот способ основан на построении проекции пространственной политермы на координатную плоскость АХ—*0*—ВХ, или, что дает буквально то же, на параллельную ей плоскость. Легко видеть, что при этом проектировании получаются изотермы растворимости без всякого искажения. На рис. XXII.17, *а* показана подобная проекция пространственной политермы (см. рис. XXII.16, *а*), а на рис. XXII.17, *б* — такая же плоская политерма, дополненная полем выделения льда. На последней мы имеем следующие области: OE_1EE_2 — поле выделения льда

AX—E_1EE_3' — поле выделения соли AX и BX—E_2EE_3' — поле выделения соли BX. На этой же политерме имеются пограничные линии (линии вторичной кристаллизации, линии двойных эвтектик): EE_3' — линия моновариантного равновесия — раствор, насыщенный обеими солями AX и BX, и обе соли в твердом состоянии (эвтоническая линия); EE_1 — линия моновариантного равновесия — раствор, соль AX, лед; EE_2 — линия моновариантного равновесия — раствор, соль BX, лед. Точка E является точкой тройной эвтектики и отвечает равновесию раствора, насыщенного обеими солями, с обеими солями в твердом состоянии и льдом. Из этой точки выходят указанные выше пограничные линии EE_3', EE_1 и EE_2.

Само собой разумеется, что при построении плоских политерм такого рода нет необходимости исходить из заранее построенной пространственной

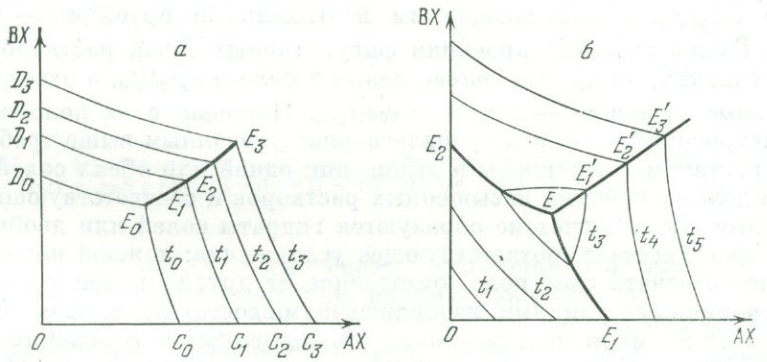


Рис. XXII.17. Проекции изотерм растворимости и эвтектической линии (см. рис. XXII.16, *а*) на плоскость AX—*0*—BX.

а — политермическая плоская диаграмма; *б* — та же диаграмма, дополненная полем льда

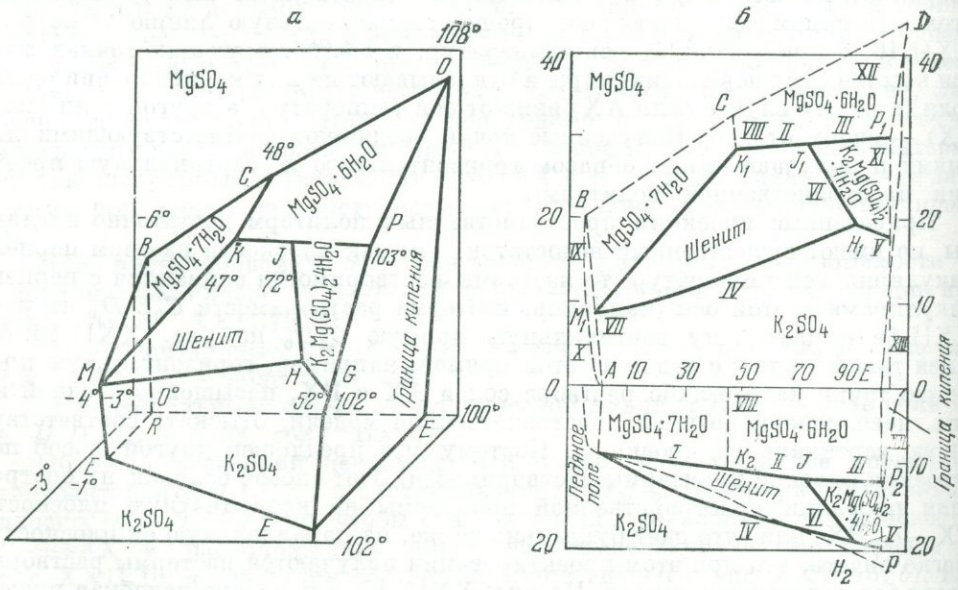


Рис. XXII.18. Политермическая пространственная диаграмма системы K_2SO_4—$MgSO_4$—H_2O (*а*); *б* — ее эпюр

модели, а достаточно нанести на одну и ту же систему осей координат АХ—*0*—ВХ несколько изотерм и провести пограничные линии, соединив ими соответствующие точки изотерм. На рис. XXII.5, *а* изображена политерма растворимости системы АХ—ВХ—H_2O в несколько упрощенном виде: даны всего две изотермы при t_1 и t_2, эвтоники соединены прямой линией E_1E_2, хотя на самом деле соответствующая пограничная кривая (эвтоническая линия) в системе имеет кривизну; ветви изотерм растворимости тоже показаны прямыми, хотя на самом деле они обычно искривлены.

Иногда для получения политермы растворимости изотермы наносят не на прямоугольную диаграмму, а на треугольную диаграмму Гиббса—Розебома. На рис. XXII.5, *б* дан пример такой диаграммы для системы АХ—ВХ—H_2O, причем в ней сделаны те же упрощения, что и на рис. XXII.5, *а*. Такую диаграмму можно рассматривать как проекцию на плоскость АХ—*0*—ВХ пространственной политермы, построение которой отлично от описанного выше только тем, что координатные плоскости, пересекающиеся по оси температур, образуют друг с другом не прямой угол, а угол 60°, а проектирующие прямые проводятся параллельно этим плоскостям. При этом получаются не ортогональные, а так называемые параллельные проекции.

На рис. XXII.18, *а* дан пример более сложной диаграммы — политермическая пространственная диаграмма системы сульфат калия—сульфат магния—вода, а на рис. XXII.18, *б* — ее эпюр. Концентрация дана в весовых процентах. В этой системе образуются двойные соли: шенит $K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ и калиастраханит $K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$.

Мы не будем останавливаться на описании дальнейших деталей, а отошлем интересующихся к литературе, указанной в начале главы [1—9].

XXII.8. Диаграмма растворимости веществ в смеси двух растворителей

Рассмотрим кратко диаграмму растворимости одного вещества в смеси двух растворителей А и В, например какой-либо соли в смесях воды и спирта. Взяв равносторонний треугольник Гиббса—Розебома, нанеся в нем точки, отвечающие растворимости вещества С в разных смесях А и В при определенной постоянной температуре, получим изотерму растворимости (кривая *ab* на рис. XXII.19). Область *ABba* отвечает ненасыщенным растворам, а область *Cab* — пересыщенным растворам или смесям твердой соли с соответствующими насыщенными растворами.

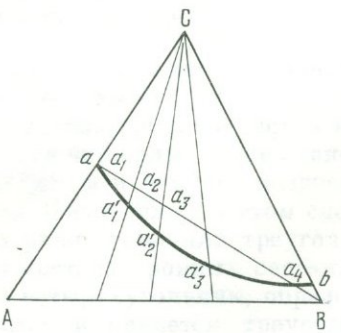


Рис. XXII.19. Изотерма растворимости одного вещества в двух растворителях

Если изотерма растворимости имеет форму, изображенную на рис. XXII.19 (что далеко не всегда имеет место) [1], то можно осуществить следу-

[1] Например, в системе нитрил янтарной кислоты—спирт—вода изотерма растворимости обращена выпуклостью не к стороне, отвечающей двойной системе H_2O—C_2H_5OH (*AB* на нашей диаграмме), а к вершине треугольника, отвечающей нитрату янтарной кислоты (точка *C* на нашей диаграмме).

ющие состояния. При прибавлении небольшого количества растворителя B к насыщенному раствору C в A сначала выделяется некоторое количество C, причем концентрация раствора будет понижаться (см. рис. XXII.19), так как прибавление вещества B к раствору a смещает фигуративную точку этой смеси из a, например, в a_1, и полученная смесь a_1 разлагается на раствор состава a_1' и некоторое количество твердого вещества C. При дальнейшем прибавлении растворителя B фигуративная точка займет последовательно положения a_2', a_3', a_4', т. е. сначала количество выпавшего вещества C будет увеличиваться, достигнет максимума, после чего станет убывать и, наконец, исчезнет — все выпавшие кристаллы C растворятся (точка a_4), дальнейшее прибавление C переводит систему в область ненасыщенных растворов.

Дальнейшее описание явлений, которые могут наблюдаться при работах с такими системами, и диаграммы растворимости вещества в смеси двух растворителей, когда это вещество образует химическое соединение (сольват) с одним из растворителей, приведены в книге Таммана [10, стр. 197—200].

ЛИТЕРАТУРА

1. *Я. Г. Вант-Гофф.* Лекции об образовании и разложении двойных солей. М.— Л., Изд-во АН СССР, 1937.
2. *E. Jänecke.* Gesättigte Salzlosungen vom Standpunkt der Phasenlehre. Halle, 1908.
3. *W. Gh. Blasdale.* Equitlibria in Saturated Salt Solutions. New York, 1927.
4. *В. Е. Грушвицкий.* Физико-химический анализ в галургии. Л., ОНТИ — Химтеорет, 1937.
5. *И. А. Каблуков.* Правило фаз в применении к насыщенным растворам солей. Л., Госхимтехиздат, 1933.
6. *В. Альтгаммер.* Расчеты и графика соляных растворов. Л., Госхимтехиздат, 1932.
7. *F. F. Purdon, V. W. Slater.* Aqueous Solutions and the Phase Diagram. London, 1946.
8. *А. Финдлей.* Правило фаз и его применение. Изд. 2-е. Под ред. *А. В. Раковского.* ГОНТИ, 1932.
9. *Г. Тамман.* Руководство по гетерогенным равновесиям. Л., ОНТИ — Химтеорет, 1935.
10. *Я. Г. Вант-Гофф.* Исследование условий образования океанических соляных отложений, в особенности стассфуртских соляных залежей. Л., ОНТИ—Химтеорет., 1936, стр. 34.
11. *В. Я. Аносов.* ЖОХ, **36**, 582, 592, 596 (1966); **37**, 593 (1967); **39**, 1652 (1969).
12. *В. Я. Аносов, М. И. Озерова, Н. П. Бурмистрова, А. П. Щедрина.* Пособие к практическим занятиям по физико-химическому анализу. Растворимость. Изд. Казанского гос. ун-та, 1969.
13. *С. К. Чирков.* ЖНХ, **1**, 2803, 2813 (1956).

V

Глава XXIII

ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНЫЕ КОНДЕНСИРОВАННЫЕ СИСТЕМЫ (ПРОСТЫЕ И ВЗАИМНЫЕ). ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ

В настоящей главе более или менее систематически, хотя и менее подробно, чем двойные и тройные, будут рассмотрены четверные системы. Более полные сведения о четверных системах можно найти в работах [1—5].

XXIII.1. Применение правила фаз

Приводим соотношения, следующие из правила фаз (см. раздел II.4) в приложении к четверным системам:

Число фаз	1	2	3	1	5	6
Число степеней свободы	5	4	3	2	1	0
Число степеней свободы, когда один из параметров принят постоянным	4	3	2	1	0	—

Характеризуя равновесия в соответствии с последней строкой приведенных данных, следует, строго говоря, отметить условность характеристики. Однако обычно слово «условно» опускается. В настоящей главе, как и в предыдущих, мы также будем его опускать, что не может привести к недоразумениям, так как равновесия без постоянства одного из параметров в этой главе не встречаются.

XXIII.2. Общие методы изображения составов простых четверных систем в пространстве

Простыми четверными называются системы из четырех компонентов, между которыми невозможны реакции обмена или вытеснения.

Если самым общим методом изображения простых тройных систем является метод треугольника Гиббса—Розебома, то для четверных систем таковым является метод тетраэдра, предложенный Розебомом и немного позднее независимо от него в несколько иной форме Е. С. Федоровым. В этом способе правильный тетраэдр играет ту же роль, что равносторонний треугольник в методе Гиббса—Розебома для изображения состава тройных систем.

Правильный тетраэдр [1] представляет собой четырехугольник, образованный четырьмя равносторонними треугольниками, и является треугольной пирамидой, в основании которой лежит равносторонний треугольник и боковые грани которой — такие же треугольники. Всякий тетраэдр имеет четыре вершины, шесть ребер и четыре грани. Вершины соответствуют компонентам, ребра — двойным системам, грани — тройным, пространство внутри тетраэдра — четверным.

---

[1] Правильный тетраэдр — тетраэдр, в котором грани — равносторонние треугольники.

Построение производится так: пусть дана смесь, содержащая a% компонента A, b % B, c % C и d % D. Требуется построить фигуративную точку M ее состава. Заметим, что

$$a + b + c + d = 100. \qquad \text{(XXIII.1)}$$

Берем правильный тетраэдр $ABCD$ (рис. XXIII.1), делим его ребра, выходящие из вершины A, на 100 равных частей, откладываем на них от точки A отрезки $AE = b$, $AF = c$, $AG = d$ и через полученные точки E, F и G проводим плоскости, параллельные граням ACD, ABD и ABC. Пересечение трех плоскостей и дает фигуративную точку состава смеси M. Из рис. XXIII.1 видно, что если принять точку A за начало прямолинейной косоугольной системы координат, а пересекающиеся в этой точке ребра AB, AC и AD — за координатные оси, то процентные содержания компонентов B, C, D (т. е. b, c, d) будут координатами точки M.

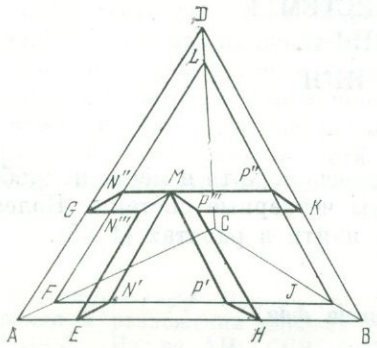


Рис. XXIII.1. Построение фигуративной точки состава в тетраэдрической диаграмме

Если, наоборот, дана точка M внутри тетраэдра и требуется найти отвечающий ей состав, то следует через эту точку провести плоскости, параллельные трем граням тетраэдра, например плоскости $EN'MN'''$, $FN'MN''$ и $GN''MN'''$, параллельные граням ACD, ABD и ABC. Отрезки, которые они отсекают на соответствующих ребрах, дают процентное содержание трех компонентов: $AE = b$; $AF = c$; $AG = d$. Процентное содержание четвертого компонента, в этом случае A, найдем, сложив три полученные величины и вычитая их сумму $(a + b + c)$ из 100.

Аналогичное построение можно сделать и другими способами. На рис. XXIII.1 показан, кроме уже описанного, способ, дающий возможность непосредственно определить концентрации компонентов A, C, D: $BH = a$; $BJ = c$; $BK = d$. При этом способе вершины тетраэдра также изображают чистые компоненты, ребра — составы двойных, а грани — составы тройных систем, входящих в состав данной четверной. В самом деле, определим по указанному выше способу состав, соответствующий, например, точке A на рис. XXIII.1. Если принять ее за начало координат, то отвечающий ей состав будет 0% B, 0 % C и 0 % D; отсюда содержание A равно 100%. Возьмем далее точку E, лежащую на ребре AB. В этой же системе ее координаты будут $c = 0$, $d = 0$ и b, если величина отрезка AE равна b. Иными словами, состав отвечающий точке E, выразится так: b % компонента B и $100 - (b + 0 + 0) = (100 - b)$ % компонента A. Так как $AE = 0$, а $AB = 100$, то $100 - b = EB$, т. е. точка E изображает систему, состав которой AE % B и EB % A. Наконец, если взять точку, лежащую в грани тетраэдра, например точку N''' в грани ABD, то, обозначая AE через b, AG — через d, получим ее координаты: b, d. Следовательно, состав, отвечающий точке N''', равен b % B, d % D и $[100 - (b + d)]$ % A.

Сделаем еще пояснение, которое понадобится в дальнейшем. Если через точку, лежащую в тетраэдре и изображающую состав некоторой смеси, провести прямую, параллельную одному из его ребер, то эта точка делит отрезок, образуемый этой прямой внутри тетраэдра, на два отрезка. Последние соответственно равны процентным содержаниям двух компонентов, фигуративные точки которых являются вершинами указанного ребра тетраэдра и взятых в обратном порядке. Так, если через точку M на рис. XXIII.1 провести прямую $N''P''$, параллельную ребру тетраэдра AB, то отрезок $N'''M$ — процентное содержание компонента B в смеси, отвечающей точке M. В самом

деле, по условию параллельности $N''M = FN' = GN''' = AE$, а отрезок AE дает процентное содержание компонента B в соответствующей смеси. Далее, по тому же условию $MP'' = P'J = P'''K = HB$, а отрезок HB указывает процентное содержание компонента A во взятой смеси.

Фигуративная точка, отвечающая составу исходной смеси, может быть также получена следующим образом. Приняв одну из вершин тетраэдра за точку приложения, откладываем на трех пересекающихся в ней ребрах три соответствующие концентрации и векторально [1] складывают три полученных отрезка. Отложим, например, от точки A (см. рис. XXIII.1) по ребрам AB, AC и AD отрезки длиной b, c и d и сложим три полученных таким образом вектора AE, AF и AG. Сумма их — вектор AM (на рисунке не указан), а точка M — искомая фигуративная точка. Конечно, можно сначала сложить два вектора, а потом прибавить к полученной сумме третий. Например, на рис. XXIII.1 можно сначала сложить векторы AE и AF, а затем к полученной сумме AN' (на рисунке вектор, отвечающий ей, не указан) прибавить вектор AG.

Можно, наконец, поступить следующим образом. Отложить от вершины A по ребру AC отрезок AF, изображающий процентное содержание компонента C, и через полученную точку F провести плоскость, параллельную грани ABD. Эта плоскость пересечет тетраэдр по равностороннему треугольнику FJL, сторона которого равна стороне тетраэдра минус отрезок AF. В самом деле, плоскость, параллельная грани правильного тетраэдра, делит его на два тела, из которых одно тоже будет тетраэдром. Так, в нашем случае тело $FJLC$ тоже будет тетраэдром, и, значит, отрезок FL будет равен отрезку FC, а $FC = AC - AF$. Таким образом, $FL = CA - AF$. Далее, в полученном равностороннем треугольнике со стороной, равной $100 - c$, следует по второму способу Розебома для тройных систем построить фигуративную точку с составом a % компонента A, b % компонента B и d % компонента D. При этом сумма $a + b + d$ равна не 100, а $100 - c$, т. е. стороне треугольника FJL. Полученная точка M и будет искомой фигуративной точкой.

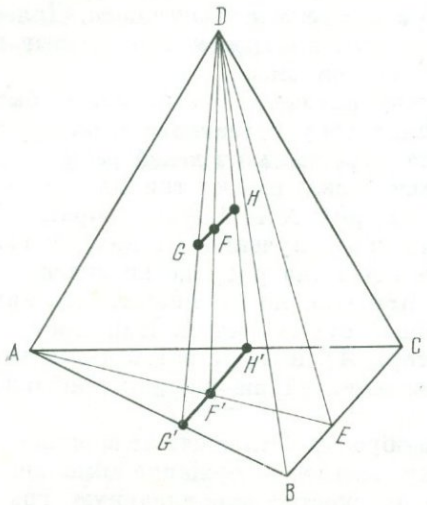
Указанные построения аналогичны соответствующим построениям при изображении состава тройной системы по второму способу Розебома. Однако можно и для четверных систем указать способ построения, аналогичный способу построения Гиббса для тройных систем. Этот способ основан на следующем. Если из точки, лежащей внутри правильного тетраэдра, опустить перпендикуляры на его грани, то сумма этих перпендикуляров равна его высоте (H): $H = H_A + H_B + H_C + H_D$, где H_A, H_B, H_C и H_D — длины перпендикуляров, опущенных из взятой точки на грани, соответствующие противоположным вершинам.

Таким образом, если дана точка в тетраэдре и требуется определить соответствующий ей состав, то следует опустить из нее перпендикуляры на его грани и измерить длины полученных таким образом отрезков. Тогда процентные содержания a, b, c, d компонентов A, B, C, D выразятся так:

$$a = (H_A/H)\cdot 100; \quad b = (H_B/H)\cdot 100; \quad c = (H_C/H)\cdot 100; \quad d = (H_D/H)\cdot 100. \quad \text{(XXIII.2)}$$

Если, наоборот, надо по данному процентному содержанию a, b, c, d компонентов A, B, C, D построить фигуративную точку состава смеси, то можно поступить следующим образом. Восставим перпендикуляры к трем граням и отложим на них по направлению внутрь тетраэдра отрезки, изображающие процентное содержание компонентов, причем масштабом служит разделенная на 100 высота тетраэдра. На каждом перпендикуляре следует

[1] Геометрическое (векторальное) сложение производится следующим образом. Через конец одного из векторов проводят прямую, параллельную второму вектору, и откладывают его величину; через конец построенного таким образом отрезка проводят прямую, параллельную третьему вектору, и откладывают на ней его величину.



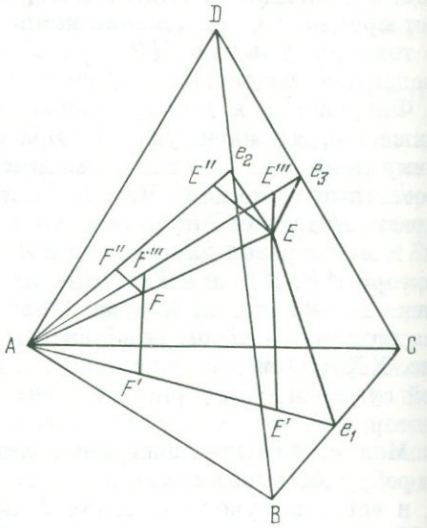


Рис. XXIII.2. Свойства точек плоскости тетраэдра, проходящей через ребро

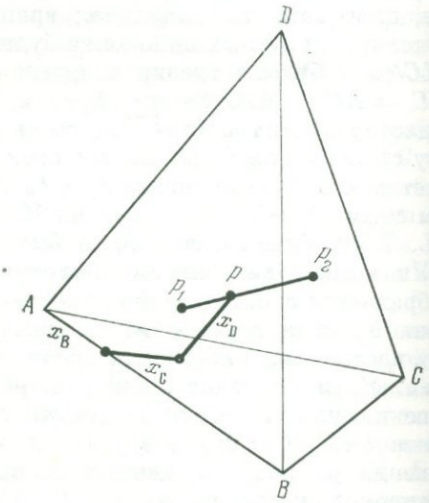


Рис. XXIII.3. Свойства точек прямой, проходящей через вершину тетраэдра

Рис. XXIII.4. Правило рычага в четверных системах

откладывать концентрацию того компонента, который изображается вершиной, противолежащей данной грани. Через полученные таким образом три точки проводим плоскости, параллельные соответствующим граням тетраэдра. Эти плоскости пересекаются в точке, которая и будет фигуративной точкой состава данной смеси.

Легко видеть, что оба рассмотренных способа построения совпадают, т. е. если построить фигуративную точку, пользуясь вначале одним, а затем другим способом, то получим одну и ту же точку, предполагая, конечно, что оба построения производятся в тетраэдрах одинаковых размеров.

Рассмотрим некоторые свойства указанных диаграмм.

1. Все точки, лежащие на плоскости, параллельной одной из граней тетраэдра, отвечают системам с постоянным содержанием того компонента, который соответствует вершине, противоположной этой грани. В самом деле, перпендикуляр, опущенный из любой точки этой плоскости на параллельную ей грань тетраэдра, имеет одну и ту же длину. Эта длина и показывает содержание соответствующего компонента.

2. Все точки, лежащие на плоскости, проходящей через ребро тетраэдра, соответствуют системам с постоянным отношением концентраций двух компонентов, отвечающих вершинам тетраэдра, которые не лежат в указанной плоскости. Это отношение равно отношению отрезков, отсекаемых этой плоскостью на ребре и взятых в обратном порядке, соединяющем указанные вершины.

Пусть в тетраэдрической диаграмме проведена плоскость ADE (рис. XXIII.2) через ребро AD. Докажем, что для всех ее точек отношение концентраций компонента C и концентраций компонента B равно $BE : EC$. Через точку, лежащую в этой плоскости, проведем прямую GH, параллельную ребру BC, а через вершину D и эту прямую — плоскость $G'DH'$. Тогда из подобия треугольников GFD и $G'F'D$, с одной стороны, и подобия треугольников HFD и $H'F'D$, с другой, следует: $GF/HF = G'F'/H'F'$.

Далее, из подобия треугольников $G'F'A$ и BEA, с одной стороны, и треугольников $H'F'A$ и CEA, с другой, $G'F'/H'F' = BE/EC$.

Объединяя обе приведенные выше пропорции, получаем

$$\frac{GF}{HF} = \frac{BE}{EC}. \qquad \text{(XXIII.3)}$$

Но так как $GF = c$, а $HF = b$, то $c/b = BE/EC$.

Точка F — произвольная точка нашей плоскости, значит, для каждой точки последней имеет место такая же пропорция, что и требовалось доказать.

3. Все точки, лежащие на прямой, проходящей через вершину тетраэдра, соответствуют системам с постоянным отношением концентраций трех компонентов, отвечающих вершинам тетраэдра, через которые указанная прямая не проходит.

Пусть через вершину A тетраэдра $ABCD$ (рис. XXIII.3) проведена прямая AE, причем E — точка ее пересечения с гранью BCD. Пусть F — точка, лежащая на этой прямой. Через прямую AE проведем плоскости AEe_1, AEe_2 и AEe_3, перпендикулярные соответственно к граням тетраэдра ABC, ABD и ACD. Опустим из точек F и E на эти грани перпендикуляры FF', FF'', FF''' и соответственно EE', EE'', EE'''. Эти перпендикуляры лежат в соответствующих плоскостях AEe_1, AEe_2 и AEe_3.

Так как треугольник AFF' подобен треугольнику AEE', треугольник AFF'' подобен треугольнику AEE'', а треугольник AFF''' подобен треугольнику AEE''', то можно записать следующий ряд пропорций:

$$\frac{FF'}{EE'} = \frac{AF}{AE}; \quad \frac{FF''}{EE''} = \frac{AF}{AE}; \quad \frac{FF'''}{EE'''} = \frac{AF}{AE}.$$

Из этих пропорций следует, что

$$\frac{FF'}{EE'} = \frac{FF''}{EE''} = \frac{FF'''}{EE'''},$$

или

$$FF' : FF'' : FF''' = EE' : EE'' : EE'''.$$

Но отрезки FF', FF'' и FF''' дают процентное содержание компонентов D, C и B в смеси, отвечающей точке F; поэтому $d : c : b = EE' : EE'' : EE'''$.

Из этого равенства видно, что отношение $d : c : b$ действительно постоянно для всех точек указанной прямой.

4. При смешении p_1 весовых частей системы P_1 с p_2 весовыми частями системы P_2 (рис. XXIII.4) получается p весовых частей системы P, фигуративная точка состава которой лежит на кривой, соединяющей фигуративные точки состава смешиваемых систем (правило соединительной прямой), причем отрезки, отсекаемые ею на этой прямой, обратно пропорциональны количествам смешиваемых систем. Это — знакомое нам правило рычага, или отрез-

ков, или более общее правило центра тяжести, аналогичное соответствующему правилу для двойных (см. раздел IV.2) и тройных (см. раздел XVI.1) систем.

Обозначим весовые доли компонентов в первой системе P_1 через x'_A, x'_B, x'_C, x'_D; во второй системе P_2 — x''_A, x''_B, x''_C, x''_D; в получаемой системе P — теми же символами, но без штрихов. Применяя рассуждения, аналогичные тем, которые были приведены при выводе правила рычага для двойных и тройных систем, получаем

$$x_A = \frac{p_1 x'_A + p_2 x''_A}{p_1 + p_2}; \quad x_B = \frac{p_1 x'_B + p_2 x''_B}{p_1 + p_2};$$
$$x_C = \frac{p_1 x'_C + p_2 x''_C}{p_1 + p_2}; \quad x_D = \frac{p_1 x'_D + p_2 x''_D}{p_1 + p_2}. \qquad \text{(XXIII.4)}$$

Напомним, что x'_B, x''_B, x_B — абсциссы, x'_C, x''_C, x_C — ординаты и x'_D, x''_D, x_D — аппликаты точек P_1, P_2 и P в косоугольной системе координат A (B, C, D) [на рис. XXIII.4 обозначены координаты точки P (x_B, x_C, x_D)]. Формулы (XXIII.4) указывают на то, что точка P делит отрезок P_1P_2 на два отрезка P_1P и PP_2, отношение между которыми равно $p_2 : p_1$. (как следует из аналитической геометрии в пространстве), т. е.

$$\frac{P_1P}{PP_2} = \frac{p_2}{p_1}. \qquad \text{(XXIII.5)}$$

Из формулы (XXIII.5) можно вывести следующие равенства:

$$\frac{p_1}{p} = \frac{PP_2}{P_1P_2}, \qquad \text{(XXIII.6)}$$

$$\frac{p_2}{p} = \frac{P_1P}{P_1P_2}. \qquad \text{(XXIII.7)}$$

Вывод этих формул аналогичен соответствующему выводу для двойных систем.

5. При смешении трех систем P_1, P_2, P_3 получается система P, фигуративная точка состава которой лежит внутри треугольника, образованного фигуративными точками составов взятых трех систем. Для определения положения фигуративной точки состава этой смеси следует вообразить, что в фигуративных точках состава трех исходных систем помещены массы P_1, P_2, P_3, равные массам взятых смесей. Тогда искомая фигуративная точка совпадает с центром тяжести этих масс.

Пусть x'_A, x'_B, x'_C, x'_D — весовые доли компонентов в системе P_1; x''_A, x''_B, x''_C, x''_D — в системе P_2; x'''_A, x'''_B, x'''_C, x'''_D — в системе P_3 и x_A, x_B, x_C, x_D — в системе P. Тогда способом, аналогичным примененному при выводе правила центра тяжести тройных систем (см. раздел XVI.1), получим следующие формулы:

$$x_A = \frac{p_1 x'_A + p_2 x''_A + p_3 x'''_A}{p_1 + p_2 + p_3};$$
$$x_B = \frac{p_1 x'_B + p_2 x''_B + p_3 x'''_B}{p_1 + p_2 + p_3};$$
$$x_C = \frac{p_1 x'_C + p_2 x''_C + p_3 x'''_C}{p_1 + p_2 + p_3}; \qquad \text{(XXIII.8)}$$
$$x_D = \frac{p_1 x'_D + p_2 x''_D + p_3 x'''_D}{p_1 + p_2 + p_3}.$$

Формулы (XXIII.8) дают координаты центра тяжести трех точек P_1, P_2, P_3 с массами p_1, p_2, p_3, что и доказывает рассматриваемое правило.

6. Указанное правило легко распространить на смесь четырех и большего числа систем. Отсюда следует положение, что система P только тогда может распадаться на системы P_1, P_2, P_3, . . ., P_n, когда фигуративная точка ее состава лежит в многограннике, вершинами которого являются фигуративные точки составов систем P_1, P_2, P_3, . . ., P_n, получающихся при распадении исходной системы P. В частном случае система P только тогда может распасться на три системы P_1, P_2 и P_3, когда фигуративная точка ее состава лежит в треугольнике, вершинами которого служат фигуративные точки составов P_1, P_2, P_3, получающихся при распаде исходной системы P.

Все указанные здесь правила (рычага и центра тяжести) имеют место, конечно, и в том случае, когда концентрация выражена не в весовых долях, а в весовых процентах. Равным образом они действительны и при выражении концентрации в мольных долях или процентах, только в последнем случае следует количества взятых систем (величины p_1, p_2, p_3) измерять не весовыми единицами, а числом молей.

Данные, изложенные в пунктах 4 и 6, подчеркивают, что правило центра тяжести является более общим, чем правило рычага, последнее — частный случай первого.

Иногда для изображения состава четверной системы пользуются не правильным тетраэдром, а «прямоугольным», т. е. треугольной пирамидой, в основании которой лежит равносторонний треугольник и две грани которого являются равнобедренными прямоугольными треугольниками. Этот способ, разработанный Схрейнемакерсом и аналогичный первому способу Розебома (с применением равнобедренного прямоугольного треугольника для изображения тройных систем), применяется довольно редко (см. работы [2, 3]).

XXIII.3. Методы изображения составов простых четверных систем на плоскости

Обращение с описанными в предыдущем параграфе моделями пространственных диаграмм, если иметь в виду их использование для количественных оценок, представляет большие затруднения. Иметь такие модели полезно ввиду их наглядности, но для различных манипуляций удобнее иметь их проекции на плоскость. Обычно прямо получают плоские проекции, избегая построения пространственной модели. Рассмотрим кратко методы построения проекций.

Прежде всего заметим, что для однозначного определения положения точки в пространстве надо иметь проекции на две плоскости (об этом, равно как и о принципе ортогонального проектирования, см. Приложение). Обычно строят ортогональные проекции на одну грань тетраэдра или на плоскость, параллельную двум не пересекающимся, но перекрещивающимся его ребрам. Вторую плоскость выбирают соответственно стоящей задаче. Иногда довольствуются одной проекцией. Остановимся сначала на проекции на грань. Пусть требуется построить ортогональную проекцию на грань ABC (рис. XXIII.5, *а*). Для этой цели из вершины тетраэдра D и из всех точек, которые следует изобразить, например из точки M, опускаем перпендикуляры на грань ABC. Основания этих перпендикуляров и будут ортогональными проекциями соответствующих точек. В частности, проекция вершины D совпадает с центром грани ABC (точка D' на рис. XXIII.5, *а* и *б*). Проекциями ребер AB, BC и CA будут служить они сами, проекциями же ребер AD, BD, CD будут отрезки AD', BD', CD'. Все горизонтальные линии при этом изобразятся без искажения, т. е. в натуральную величину, а наклонные будут искажены.

Проекцией точки M будет точка M'. Проведем через точку M плоскость $A''B''C''$, параллельную основанию тетраэдра ABC. В пересечении с боковыми

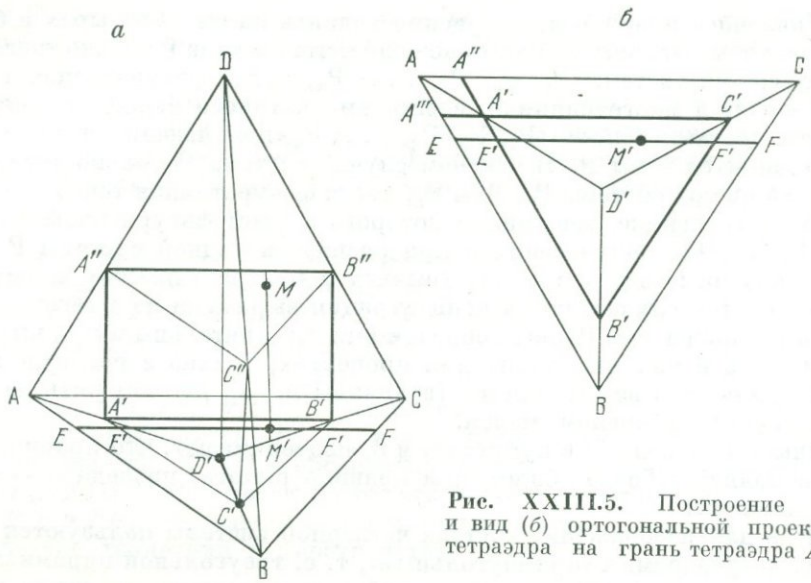


Рис. XXIII.5. Построение (*а*) и вид (*б*) ортогональной проекции тетраэдра на грань тетраэдра ABC

гранями она образует треугольник $A''B''C''$ (см. рис. XXIII.5, *а*); его проекция будет $A'B'C'$ (на рис. XXIII.5, *а* и *б*). Вспоминая способ построения фигуративной точки в пространственной диаграмме, заметим, что косоугольными координатами точки M' в треугольнике $A'B'C'$ являются концентрации компонентов A, B, C. Если процентное содержание компонентов назовем, как прежде, a, b, c и d, то будем иметь

$$A'E' = b; \qquad E'M' = c; \qquad M'F' = a. \tag{XXIII.9}$$

С другой стороны, назовем косоугольные координаты той же точки в треугольнике ABC через a', b' и c':

$$AE = b'; \qquad EM' = c'; \qquad M'F = a'. \tag{XXIII.10}$$

Сторона треугольника $A'B'C'$, как было указано при описании построения, равна стороне треугольника ABC минус d, а так как мы принимаем ребро тетраэдра за 100, то для стороны треугольника $A'B'C'$ получим

$$A'B' = B'C' = C'A' = 100 - d. \tag{XXIII.11}$$

Далее, так как фигура $AA'''A'A''$ на рис. XXIII.5, *б* — ромб, то

$$EE' = A'''A' = A'A''.$$

Эта величина, кроме того, равна FF'; обозначим ее через r и напишем

$$A'A''' = FF' = EE' = r. \tag{XXIII.12}$$

Затем имеем следующие равенства:

$$a + b + c + d = 100, \tag{XXIII.13}$$

$$a' + b' + c' = 100. \tag{XXIII.14}$$

Из рис. XXIII.5, *б*, видно, что

$$M'F = M'F' + F'F; \qquad AE = A'F' + A'A''; \qquad EM' = E'M' = EE'.$$

Применяя соответствующие обозначения, можем написать

$$a' = a + r; \qquad b' = b + r; \qquad c' = c + r. \tag{XXIII.15}$$

Подставив в (XXIII.14) значения a', b' и c' из (XXIII.15), получим

$$a + b + c + 3r = 100, \tag{XXIII.16}$$

что в комбинации с (XXIII.13) дает $-d + 3r = 0$, откуда

$$r = d/3. \qquad \text{(XXIII.17)}$$

Подставив это значение в (XXIII.15), получим

$$a' = a + d/3; \quad b' = b + d/3; \quad c' = c + d/3.$$

Итак, для построения ортогональной проекции точки, лежащей в правильном тетраэдре, на его грань следует в треугольнике, равном этой грани, построить по второму способу Розебома фигуративную точку системы, состоящей из компонентов, точки которых лежат в вершинах этой грани. При этом построении процентное содержание каждого из указанных компонентов следует увеличить на одну треть процентного содержания того компонента, точке которого отвечает вершина, противолежащая данной грани.

Теперь покажем, как строить проекцию на плоскость, параллельную перекрещивающимся ребрам тетраэдра. На рис. XXIII.6, *а* изображен тетраэдр $ABCD$, ориентированный таким образом, что два его перекрещивающихся ребра AB и DC горизонтальны. На рис. XXIII.6, *б* дана его проекция на плоскость, параллельную этим ребрам, т. е. в данном случае на горизонтальную плоскость. Пусть требуется найти проекцию точки F, заданную концентрациями: a % компонента A, b % компонента B, c % компонента C и d % компонента D. Проведем через эту точку горизонтальную плоскость, которая пересечет тетраэдр по прямоугольнику $EGHK$. Это следует из того, что у тетраэдра имеются шесть плоскостей симметрии, каждая из которых проходит через соответствующее ребро и через середину ребра, перекрещивающегося с ним. Из этих плоскостей одна проходит через ребро AB и середину ребра DC, а другая — через ребро DC и середину ребра AB; указанные плоскости будут перпендикулярны друг к другу и к плоскости сечения $EGHK$. Поэтому их пересечения с плоскостью проекции изобразятся перпендикулярными прямыми AB и CD (см. рис. XXIII.6, *б*). Благодаря присутствию этих плоскостей сечение $EGHK$ и будет прямоугольником. Отсюда следует, что

$$JG = EG/2 \qquad \text{(XXIII.18)}$$

и

$$RG = HG/2. \qquad \text{(XXIII.19)}$$

Проведем через точку F прямые ML и NP, параллельные ребрам тетраэдра DC и AB. Из этих прямых гранями тетраэдра отсекаются отрезки LM и NP. В соответствии со сказанным выше имеем

$$PF = a; \quad FN = b; \quad EN = c; \quad NG = d. \qquad \text{(XXIII.20)}$$

Будем определять положение проекции точки F в прямоугольной системе координат $x0y$ (см. рис. XXIII.6, *б*), причем проекцию ребра DC примем за ось абсцисс, а проекцию ребра BA — за ось ординат. Таким образом, на рис. XXIII.6, *б*

$$0Q = x; \quad QF = y. \qquad \text{(XXIII.21)}$$

Из чертежа следует, что $QN = RG = QF + FN$, т. е. $RG = y + b$. Объединяя с (XXIII.20), получаем $HG = y + b$. Но из рис. XXIII.6, *б* видно, что $HG = PF + FN = a + b$, т. е. $y + b = (a + b)/2$. Следовательно, $y = (a - b)/2$.

Совершенно аналогичным образом получим $x = (c - d)/2$.

Итак, для координат проекции данной точки можем написать

$$x = (c - d)/2, \quad y = (a - b)/2. \qquad \text{(XXIII.22)}$$

При этом нужно обратить внимание на следующее обстоятельство. В формулах (XXIII.22) уменьшаемыми (c, a) являются концентрации тех компонентов (C, A), фигуративные точки которых лежат в положительных частях

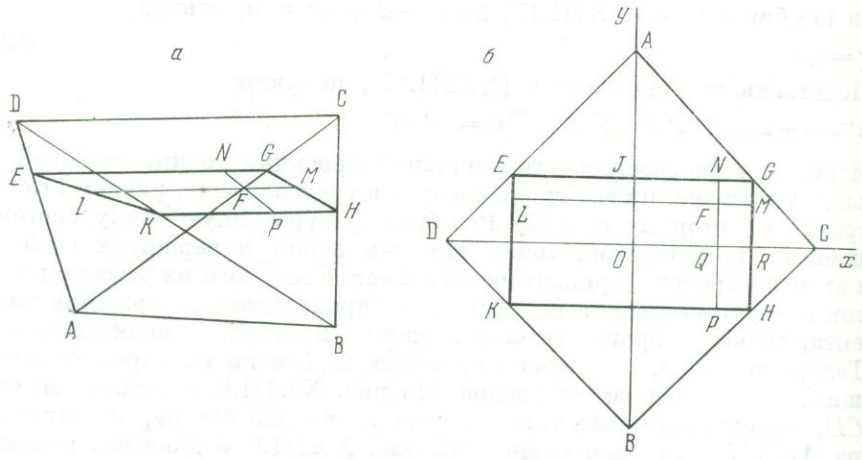


Рис. XXIII.6. Построение (*а*) и вид (*б*) проекции точек тетраэдра на плоскость, параллельную перекрещивающимся ребрам

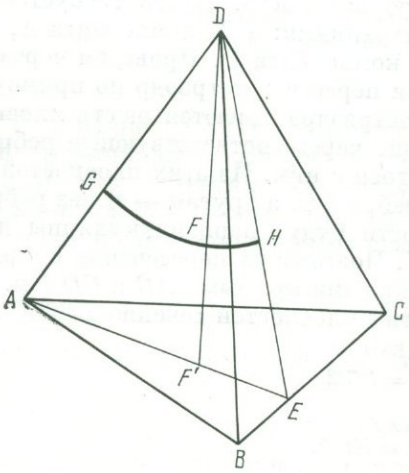


Рис. XXIII.7. Центральная проекция точек внутри тетраэдра из вершины на грань

системы координат: точки C лежат справа, а точки A — вверху от начала координат O.

Если дана обратная задача, т. е. если надо по плоской диаграмме (проекции) найти концентрации, отвечающие проекции данной фигуративной точки, то следует помнить, что для однозначного решения этого вопроса надо иметь две проекции (проекции на две выбранные указанным выше способом плоскости). Но тогда будем иметь не два равенства типа (XXIII.22), а четыре, из которых без труда определим концентрации a, b, c, d. Значения координат x и y возьмем из чертежа, и поскольку будем иметь две проекции, то получим две пары отвечающих им координат.

Кроме ортогональной, применяется еще иногда перспективная проекция, называемая иначе центральной, конической или, наконец, полярной. Плоское изображение по этому способу получают, проектируя точки при помощи лучей, т. е. прямых, выходящих из одной точки, называемой центром, или полюсом проекций. За такой центр принимают одну из вершин тетраэдра. На рис. XXIII.7 указаны операции, которые следует выполнять при построении такой проекции, причем за центр проекций принята вершина D, а проектируется точка F на грань тетраэдра ABC (плоскость, на которую производится проектирование, называется картинной плоскостью, или плоскостью проекций). Точка F соединена с вершиной тетраэдра D прямой — лучом

DF, который продолжен до пересечения с гранью тетраэдра ABC в точке F'. Эта точка и является перспективной проекцией точки F.

Необходимо обратить внимание на одну важную особенность таких проекций: кривая, лежащая в плоскости, проходящей через центр проекций, изображается прямой. Например, при проектировании кривой GFH (см. рис. XXIII.7), лежащей на плоскости ADE, получаем прямую AE. Это обстоятельство часто является недостатком перспективной проекции, но, как будет показано ниже, оно в некоторых случаях является, наоборот, достоинством этой проекции.

Если фигуративная точка F (см. рис. XXIII.7) задана соответствующими ей процентными концентрациями a, b, c, d, то нетрудно определить положение ее перспективной проекции на любую грань тетраэдра. Пусть, например, следует определить положение ее проекции F' на грань ABC. Так как точки F и F' лежат на прямой DF', проходящей через вершину тетраэдра D, то между отвечающими им концентрациями компонентов a, b, c и a', b', c' имеет место следующее соотношение:

$$a : b : c = a' : b' : c'. \qquad \text{(XXIII.23)}$$

С другой стороны, так как мы принимаем ребро тетраэдра за 100, то

$$a' + b' + c' = 100. \qquad \text{(XXIII.24)}$$

Равенства (XXIII.23) и (XXIII.24) указывают на то, что для определения величин a', b', c' следует 100 разделить пропорционально a, b, c. Таким образом, получим

$$a' = \frac{100a}{a+b+c}; \quad b' = \frac{100b}{a+b+c}; \quad c' = \frac{100c}{a+b+c}. \qquad \text{(XXIII.25)}$$

Остается только по полученным a', b', c' построить в треугольнике ABC точку F' по второму способу Розебома для тройных систем.

Некоторые методы изображения четверных систем описаны в гл. XXV.

XXIII.4. Диаграммы конденсированного состояния простых четверных систем с кристаллизацией чистых компонентов

Как показано в разделе XXIII.1, состав четверной системы изображается при помощи тетраэдрической диаграммы. Чтобы изобразить диаграмму состав—температура, следовало бы перейти к пространству четвертого измерения, однако это делают редко из-за трудностей геометрического характера и отсутствия наглядности в четырехмерных диаграммах. Обычно вместо этого в тетраэдре строят геометрические образы, отвечающие вариантностям соответствующих равновесий. Образы эти те же, что в двойных и тройных системах, но добавляется объем: нонвариантному равновесию отвечает точка, моновариантному — линия, дивариантному — поверхность (в двойных системах плоская), тривариантному — объем (см. раздел II.4). В самом деле, при нонвариантном равновесии определены все параметры, и поэтому их можно рассматривать как координаты определенной точки. При моновариантном равновесии один параметр является независимой переменной, а все остальные — его функциями, что геометрически изображается линией, так как, задав произвольно одну координату, нельзя произвольно выбирать остальные, если мы хотим определить этими координатами точку, обязательно лежащую на данной линии, и т. п.

Такая диаграмма аналогична изображению диаграммы состояния тройных систем в плоском треугольнике, она представляет собою проекцию фигуры, имеющей на одно измерение больше — в данном случае четырехмерной. Эту проекцию обычно снабжают числовыми отметками, указывающими температуры.

Процесс охлаждения расплава произвольной системы будет протекать так: сначала идет охлаждение жидкости, затем начинается выделение одного компонента (первичное выделение, или первичная кристаллизация), потом идет совместное выделение первого и второго (вторичное выделение, или вторичная кристаллизация), затем совместное выделение трех компонентов (третичное выделение, или третичная кристаллизация), и наконец, совместное выделение всех четырех компонентов (четверное выделение, или четвертичная кристаллизация). Напомним (см. гл. XVII), что, вообще говоря, кратность кристаллизации указывает не на стадию, но на число твердых фаз, находящихся при данном процессе в равновесии с жидкой фазой. При этом, однако, не обязательно, чтобы все эти твердые фазы выделялись из жидкой. При инконгруэнтном процессе некоторые из них не выделяются, а, наоборот, растворяются. В нашем случае кратность кристаллизации соответствует стадии, а все твердые фазы, находящиеся в равновесии с жидкостью, при отнятии теплоты выделяются. Кратность кристаллизации и вариантность равновесий в рассматриваемой четверной системе приведены в табл. XXIII.1.

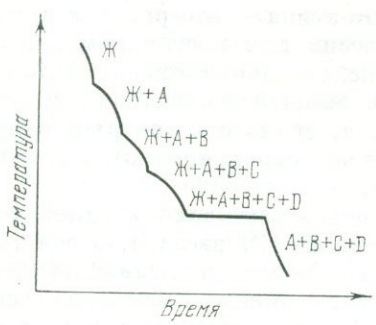
Таблица XXIII.1. Кристаллизация четверной системы

Кратность кристаллизации	Число фаз	Фазы	Вариантность
Первичная	2	Жидкость + кристаллы первого компонента	Тривариантное равновесие
Вторичная	3	Жидкость + кристаллы первого и второго компонентов	Дивариантное равновесие
Третичная	4	Жидкость + кристаллы первого, второго и третьего компонентов	Моновариантное равновесие
Четвертичная	5	Жидкость + кристаллы всех четырех компонентов	Нонвариантное равновесие

Таким образом, в четверной системе первичной кристаллизации отвечают объемы, вторичной — поверхности кристаллизации, или поля, третичной — линии кристаллизации и, наконец, четвертичной — нонвариантная точка. Поверхности кристаллизации иногда называют пограничными поверхностями, так как они разграничивают объемы кристаллизации. Равным образом линии кристаллизации называют иногда пограничными кривыми, или пограничными линиями, так как они разграничивают поля кристаллизации.

Посмотрим, какой вид в общем случае будет иметь кривая охлаждения четверного расплава (рис. XXIII.8). Мы не будем подробно описывать ее, так как полагаем, что читатель сможет без труда самостоятельно разобраться в ней. Укажем только, что охлаждению жидкой фазы и затвердеванию твердых фаз, как и всем видам выделения (первичному, вторичному, третичному и четвертичному), соответствуют особые участки этой кривой. Для четвертичного выделения этот участок представляет собой прямолинейный отрезок, параллельный оси времени, как это и должно быть для участка, отвечающего нонвариантному равновесию. Укажем также, что в частных случаях один, два или даже три из этих участков могут выпадать.

На рис. XXIII.9 изображена тетраэдрическая диаграмма конденсированного состояния простой четверной системы, образованной компонентами A, B, C, D. Значение элементов тетраэдра приведено в разделе XXIII.2. Обозначения на рис. XXIII.9: e с индексами — эвтектики двойных систем, E с индексами — эвтектики тройных систем; точка E без индекса лежит внутри тетраэдра и соответствует, как показано далее, четверной эвтектике.



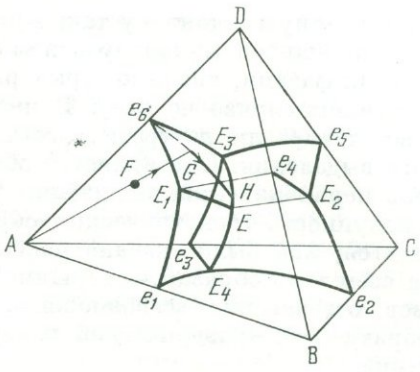


Рис. XXIII.8. Кривая охлаждения четверного сплава

Рис. XXIII.9. Тетраэдрическая диаграмма простой четверной системы с кристаллизацией индивидуальных компонентов

Составы растворов, находящихся в равновесии с одним определенным компонентом, изображаются точками определенной части пространства внутри тетраэдра. Эта часть называется пространством или объемом первичного выделения (или пространством или объемом первичной кристаллизации) определенного компонента. Таких пространств четыре, и они соприкасаются друг с другом по указанным ниже поверхностям вторичных выделений. Если фигуративная точка состава исходного сплава попадет в то или иное пространство первичной кристаллизации, то при охлаждении этого сплава первым начинает выделяться тот компонент, фигуративная точка которого (соответствующая вершина тетраэдра) находится в данном объеме кристаллизации.

Составы растворов, находящихся в равновесии одновременно с двумя твердыми компонентами, изображаются поверхностями, которые называются поверхностями вторичных выделений. При отнятии теплоты из этих растворов кристаллизуются два компонента. В диаграмме имеется шесть поверхностей вторичных выделений: поверхность совместной кристаллизации A и B — $e_1E_1EE_4$; A и C — $e_3E_4EE_3$; A и D — $e_6E_1EE_3$; B и C — $e_2E_4EE_2$; B и D — $e_4E_2EE_1$; C и D — $e_5E_2EE_3$. Таким образом, поверхность вторичного выделения проходит через эвтектическую точку соответствующей двойной системы. Все шесть поверхностей имеют общую точку E.

Составы растворов, которые находятся в равновесии с тремя твердыми фазами и из которых при отнятии теплоты эти три фазы выделяются, изображаются точками на линии, называемой линией третичного выделения или третичной кристаллизации. Таких линий в нашей пространственной диаграмме четыре: линия совместной кристаллизации A, B и D — EE_1; B, C и D — EE_2; A, C и D — EE_3; A, B и C — EE_4.

Точки E_1, E_2, E_3 и E_4 — тройные эвтектики в тройных системах A—B—D, B—C—D, A—C—D и A—B—C. Таким образом, линия третичного выделения проходит через тройную эвтектическую точку соответствующей тройной системы. Далее, линия третичного выделения является линией пересечения соответствующих двух поверхностей вторичного выделения. Так, например, поверхность $e_1E_1EE_4$ вторичного выделения компонентов A и B пересекается с поверхностью $e_2E_2EE_4$ вторичного выделения компонентов B и C по линии EE_4 третичного выделения компонентов A, B и C.

Совместному выделению всех четырех компонентов A, B, C и D отвечает точка E — точка четверного выделения, или четверной кристаллизации. Эта точка представляет собой четверную эвтектическую точку, или просто четверную эвтектику. Она отвечает самому низкоплавкому сплаву четверной системы. Этот расплав также называется четверной эвтектикой. Лучше опре-

делить четверную эвтектику так: жидкая эвтектика — это расплав или раствор, находящийся в конгруэнтном равновесии при постоянном давлении с твердыми фазами, число которых равно числу компонентов системы (в рассматриваемом случае четыре). В четверной эвтектической точке пересекаются все четыре линии третичного выделения, все шесть поверхностей вторичного выделения. Она является общей точкой одновременно всех четырех объемов первичной кристаллизации (см. гл. XXII).

Совокупность геометрических образов, пересекающихся в одной точке, называется, как было сказано ранее (см. гл. XVII), звездой, а эта точка, общая всем этим образам,— вершиной звезды. Совокупность геометрических образов, отвечающих всевозможным кристаллизациям в четверной системе, образует в тетраэдрической диаграмме звезду с вершиной в четверной эвтектике.

Рассмотрим, как происходит кристаллизация четверной жидкой смеси при охлаждении. Пусть дана жидкая (расплавленная) смесь, фигуративная точка состава которой F (см. рис. XXIII.9) попадает в пространство первичной кристаллизации компонента A. При постепенном понижении температуры этой смеси наступает момент, когда начинается выделение кристаллов A. При этом жидкость обогащается всеми тремя остальными компонентами B, C и D, но так как не происходит их выделения, то отношение между их концентрациями остается постоянным. Поэтому фигуративная точка жидкой фазы нашей системы будет двигаться по прямой, соединяющей вершину тетраэдра A с исходной точкой F, удаляясь от A. Через некоторое время эта фигуративная точка придет на соответствующую поверхность вторичного выделения в точку G. В зависимости от положения исходной точки F в объеме первичной кристаллизации фигуративная точка жидкой фазы могла бы прийти на одну из следующих трех поверхностей вторичной кристаллизации: $e_1E_1EE_4$, $e_3E_3EE_4$ и $e_6E_1EE_3$. В рассматриваемом случае такой поверхностью будет поверхность $e_6E_1EE_3$.

Жидкая фаза теперь будет насыщена не только компонентом A, но и компонентом D, и, таким образом, при дальнейшем охлаждении системы из нее будут одновременно кристаллизоваться A и D. Фигуративная точка состава жидкой фазы перемещается теперь на поверхности $e_6E_1EE_3$ по некоторой линии, которую можно определить, исходя из следующих соображений: во-первых, как уже было сказано, фигуративная точка жидкой фазы должна теперь находиться на поверхности $e_6E_1EE_3$ вторичного выделения A и D; во-вторых, так как выделяются A и D, а B и C не выделяются, то жидкая фаза обогащается двумя последними компонентами и притом таким образом, что отношение их концентраций остается постоянным. Следовательно, фигуративная точка состава жидкой фазы должна находиться в плоскости, проходящей через ребро тетраэдра AD и точку G.

Таким образом, наша фигуративная точка находится одновременно на двух поверхностях: на поверхности вторичного выделения $e_6E_1EE_3$ и на плоскости, проходящей через ребро тетраэдра AD и точку G, т. е. на линии их пересечения GH. При дальнейшем охлаждении системы она будет двигаться по этой линии, удаляясь от точки G. В конце концов настанет момент, когда эта фигуративная точка придет в точку H, лежащую на линии E_3E третичного выделения компонентов A, C, D. Теперь жидкая фаза насыщена этими тремя компонентами. При дальнейшем охлаждении нашей системы будет происходить одновременная кристаллизация всех этих трех веществ, и фигуративная точка жидкой фазы пойдет по линии третичной кристаллизации E_3E, удаляясь от точки H и приближаясь к точке E (четверной эвтектики). По достижении последней наступит четвертичная кристаллизация — одновременное выделение всех четырех компонентов A, B, C, D. Равновесие здесь будет условно-нонвариантным (пять фаз — четыре твердых и одна жидкая). Поэтому и температура, и состав жидкой фазы будут оставаться посто-

янными, а значит все четыре компонента будут выделяться в количествах, которые относятся, как их концентрации в жидкой фазе. Здесь произойдет полное затвердевание нашей смеси.

Часто поверхности вторичной кристаллизации называют поверхностями двойных эвтектик, а линии третичной кристаллизации — линиями тройных эвтектик, что вряд ли целесообразно (см. гл. XVII).

Остановимся подробнее на некоторых деталях рассматриваемого процесса. После первичного выделения одного из компонентов следует вторичное выделение, причем кристаллизуется этот же компонент в сочетании с одним из трех оставшихся. В каком именно комплексе он будет сочетаться при вторичном выделении, зависит от положения фигуративной точки состава исходной смеси. Как уже было показано, если эту точку соединить прямой с вершиной тетраэдра, отвечающей тому компоненту, который начинает выделяться первым, и продолжить эту прямую, то она пересечет одну из трех поверхностей вторичного выделения.

Всматриваясь в диаграмму, легко увидеть, что если одну из кривых третичных выделений принять за направляющую, а прямую, пересекающую ее и проходящую через соответствующую вершину тетраэдра, за образующую, то движением этой прямой будет образована коническая поверхность. В каждом объеме первичного выделения можно провести три таких конических поверхности. Этот объем делится ими на три объема, обладающие тем свойством, что для всех смесей, фигуративные точки которых попадают в одну и ту же такую часть объема кристаллизации, вторым начинает кристаллизоваться один и тот же компонент.

На рис. XXIII.10 изображен объем кристаллизации компонента A, причем все обозначения на ней те же, что и на рис. XXIII.9 Указанные конические поверхности — AEE_1, AEE_3 и AEE_4 Объем кристаллизации компонента A делится на части: $AEE_1e_1E_4$ (вторичное выделение A и B), $AEE_4e_3E_3$ (вторичное выделение A и C) и $AEE_1e_6E_3$ (вторичное выделение A и D). Если фигуративная точка исходной смеси попадает на одну из этих конических поверхностей, то после первичной кристаллизации фазы следует третичная, а вторичная отсутствует. Очевидно, в системе имеется двенадцать таких конических поверхностей. Три конические поверхности, принадлежащие одному и тому же объему первичной кристаллизации, пересекаются по прямой. Эта прямая соединяет вершину тетраэдра с четверной эвтектикой. Если фигуративная точка исходной смеси попадает на одну из таких прямых (их четыре), то после первичной кристаллизации следует сразу четвертичная (выделение четверной эвтектики); вторичная же и третичная в этом случае отсутствуют.

Если через каждые две вершины тетраэдра и точку четверной эвтектики провести плоскости, то наш тетраэдр разобьется на четыре треугольные пирамиды, основанием которых будут служить его грани, а их общей вершиной — четверная эвтектика. Легко видеть, что все смеси, фигуративные точки которых попадают в одну и ту же такую треугольную пирамиду, выделяют при третичной кристаллизации одну и ту же тройку компонентов, которая определяется вершинами грани тетраэдра, служащей основанием этой пирамиды.

Если фигуративная точка исходной смеси попадает на поверхность вторичной кристаллизации, то в процессе охлаждения расплавленной смеси первичное выделение отсутствует и затвердевание начинается сразу кристаллизацией двух компонентов.

Если фигуративная точка исходной смеси попадает на кривую третичного выделения, то в процессе охлаждения расплавленной смеси отсутствуют и первичное, и вторичное выделения и затвердевание начинается сразу кристаллизацией трех компонентов. Если, наконец, фигуративная точка состава исходной смеси попадает в четверную эвтектическую точку, то затвердевание смеси начинается одновременной кристаллизацией всех четырех компонен-

тов. Четверной эвтектический сплав, как уже было указано выше, обладает постоянной точкой плавления. При его кристаллизации отношение количества выделяющихся из него компонентов такое же, как и в жидкой фазе. Температура плавления его самая низкая во всей системе. Таким образом, свойства четверной эвтектики вполне аналогичны свойствам эвтектик в тройных и двойных системах.

Рассмотрим вид изотерм в обсуждаемом случае. На проекциях диаграммы тройной системы мы получили изотермическое сечение в виде кривых линий. В тетраэдрической же диаграмме четверной системы эти сечения получаются уже не в виде кривых линий, а в виде кривых поверхностей. Пусть исходная температура настолько высока, что вся система находится в расплавленном состоянии. Другими словами, пусть температура будет выше точки плавления самого высокоплавкого компонента. Начнем теперь постепенно понижать температуру. Когда она опустится ниже точки плавления самого высокоплавкого компонента, то в тетраэдрической диаграмме в области, прилегающей к фигуративной точке этого компонента, возникает на рисунке поверхность, отделяющая пространство, соответствующее чисто жидкому состоянию, от пространства, отвечающего неоднородному состоянию жидкость + + кристаллы данного компонента. Эта поверхность как бы отрезает в тетраэдре пространственный угол, отвечающий смеси жидкой и твердой фаз.

Положение такой поверхности зависит от температуры, и при понижении последней она отходит от фигуративной точки соответствующего компонента, увеличивая, таким образом, пространство неоднородного состояния. При достаточном понижении температуры такие поверхности начнут возникать и около фигуративных точек других компонентов, создавая пространства неоднородных состояний. Само собой разумеется, что эти поверхности пересекаются с гранями тетраэдра по изотермическим сечениям тройных систем, отвечающих соответствующим граням тетраэдра. При понижении температуры они двигаются в тетраэдре, удаляясь от его вершины внутрь его, т. е. навстречу друг другу. Наконец, пара их пересечется в точке, лежащей на ребре тетраэдра и являющейся эвтектикой соответствующей двойной системы. То же будет происходить и с остальными поверхностями: все они рано или поздно пересекутся попарно друг с другом. При понижении температуры ниже эвтектической точки соответствующей двойной системы эти поверхности, пересекаясь по две, дают линии, которые образуют поверхности вторичной кристаллизации. Затем следует тройное пересечение в точках тройных эвтектик, и далее эти поверхности, пересекаясь по три, дают точки пересечения, которые образуют линии третичных кристаллизаций. В конце концов все эти поверхности (их всего четыре по числу компонентов системы) уменьшают свои площади до полного исчезновения в точке четверной эвтектики. Аналогичным образом ведут себя изотермы (изотермические линии) в тройных системах.

Следует обратить внимание на то, что каждой определенной температуре отвечает вполне определенное положение этих поверхностей, так как они являются изотермическими поверхностями. Обычно отмечают линии и точки пересечения поверхностей вторичных выделений и линий третичных выделений с соответствующими изотермическими поверхностями (отвечающими определенным температурам, которые отстают друг от друга на один и тот же температурный интервал) и получают, таким образом, изотермические линии, которые и дают изотермы на проекциях диаграммы. Эти изотермы не аналогичны изотермическим линиям на проекциях тройных систем: последним аналогичны указанные выше изотермические поверхности.

Выше была рассмотрена диаграмма четверной системы с эвтектикой. При эвтектической кристаллизации расплава в данном случае выделяются четыре твердые фазы. Такого рода кристаллизация является конгруэнтным процессом (см. в разделе XXIII.5).

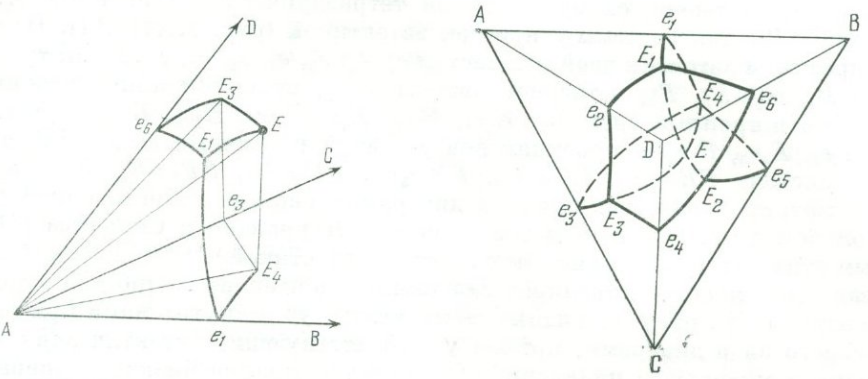


Рис. XXIII. 10. Объем кристаллизации компонента диаграммы, изображенной на рис. XXIII. 9.

Рис. XXIII.11. Проекция тетраэдрической диаграммы состояния четверной системы с простой эвтектикой на грань *ABC*

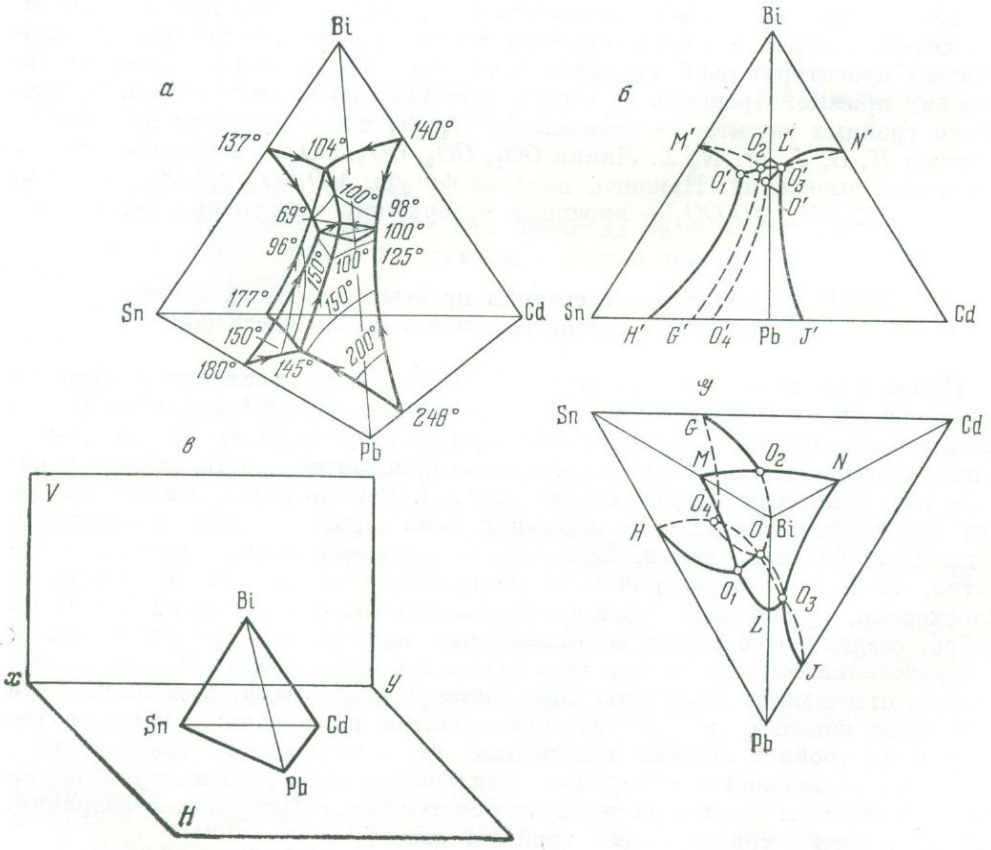


Рис. XXIII.12. Диаграмма состояния системы Cd—Bi—Pb—Sn [4]

а — тетраэдрическая диаграмма; *б* — проекция на горизонтальную (*H*) и вертикальную (*V*) плоскости; *в* — установка тетраэдра для проектирования

Рассмотрим теперь схему проекции тетраэдрической диаграммы $ABCD$ на грань ABC для системы с простой эвтектикой (рис. XXIII.11). Получаются проекции эвтектик двойных систем e_1, e_2, e_3, e_4, e_5, e_6, эвтектик тройных систем E_1, E_2, E_3, E_4, четверной эвтектики E, проекции линий вторичных выделений в тройных системах E_1e_1, E_1e_6, E_1e_2, E_2e_4, E_2e_5, E_2e_6, E_3e_2, E_3e_3, E_3e_4, E_4e_1, E_4e_3, E_4e_5, и проекции поверхностей вторичных выделений в четверной системе $EE_1e_1E_4$, $EE_1e_2E_3$, $EE_1e_6E_2$, $EE_2e_4E_3$, $EE_3e_3E_4$, $EE_2e_5E_4$.

Рассмотрим в качестве примера диаграмму системы, образованной свинцом, оловом, висмутом и кадмием по работе Парравано и Сировича [4]. По данным этих авторов, это система с простой эвтектикой[1]. На рис. XXIII.12, *а* показан вид пространственной диаграммы конденсированного состояния этой системы. На рисунке видны все элементы, упомянутые нами при описании общего вида диаграмм, причем у соответствующих эвтектических точек написаны температуры плавления. Обращает внимание низкая температура плавления четверной эвтектики (69° С). На поверхностях вторичных выделений видны некоторые изотермические сечения.

На рис. XXIII.12, *б* представлены ортогональные проекции диаграммы системы: вертикальная V и горизонтальная H (рис. XXIII.12, *в*). Тетраэдр был ориентирован следующим образом (см. рис. XXIII.12, *в*). Грань Sn—Pb—Cd служила основанием, а ребро Sn—Cd расположено параллельно оси проекций. Поэтому грань Sn—Pb—Cd проектируется на плоскость H без всякого искажения, а на плоскость V — в виде отрезка прямой Sn—Cd. Все сечения, параллельные этой грани, проектируются аналогично. На плоскость V проектируются без искажения только ребро Sn—Cd и все параллельные ему прямые. Проекция четверной эвтектики обозначена точкой O, проекции тройных эвтектик — точками O_1, O_2, O_3 и O_4, проекции двойных — точками H, G, J, M, N, L. Линии OO_1, OO_2, OO_3, OO_4 — проекции кривых третичных выделений. Наконец, плоские фигуры MO_1OO_2, LO_1OO_3, NO_3OO_2, HO_1OO_4, GO_2OO_4, JO_3OO_4 — проекции поверхностей вторичных выделений.

XXIII.5. Диаграммы состояния простых четверных систем с образованием соединения или твердых растворов

Рассмотрим кратко, какое усложнение вносит в описанную диаграмму четверной системы образование одной парой компонентов (например, A и B) двойного соединения (например, AB). При этом будем иметь уже не четыре, а пять пространств первичного выделения: прибавится пространство первичного выделения химического соединения AB. Равным образом окажется девять поверхностей вторичного выделения, семь кривых третичного выделения и две нонвариантные точки. Если химическое соединение плавится конгруэнтно, то можно тетраэдрическую диаграмму (рис. XXIII.13) разделить плоскостью, проходящей через фигуративную точку соединения S и через ребро, соединяющее вершины, отвечающие компонентам, не участвующим в образовании соединения (в нашем случае это будет ребро CD), на два тетраэдра, отвечающие двум четверным системам с простыми эвтектиками. Эти тетраэдры, конечно, уже не будут правильными, подобно тому, как при триангуляции тройной системы получаются неравносторонние треугольники. Операция разделения тетраэдрической диаграммы первичной четверной системы на диаграммы вторичных четверных систем носит название тетраэдрации; она аналогична триангуляции тройных систем.

---

[1] Это мнение оспаривается; так, например, Н. С. Курнаков и А. Киршон нашли, что в системе Pb—Bi имеет место образование инконгруэнтно плавящегося соединения Pb_3Bi, которое образует с висмутом твердые растворы с ограниченной растворимостью; о системе Pb—Sn см. раздел X.5.

Однако даже в тройной системе в случае образования конгруэнтно плавящегося соединения, как было показано выше (см. раздел XVIII.4), может быть более сложный случай перехода конгруэнтного плавления в инконгруэнтное. Такой же случай может встретиться и в четверных системах. Здесь мы ограничимся только некоторыми замечаниями о путях кристаллизации в пограничных поверхностях и о характере превращений на кривых третичного выделения и в нонвариантных точках.

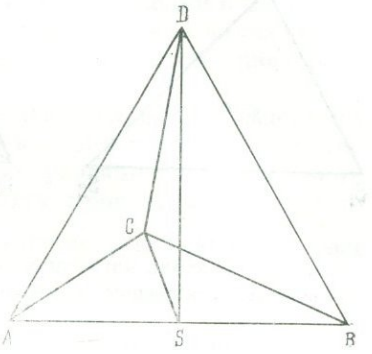


Рис. XXIII.13. Тетраэдрация диаграммы четверной системы

Пограничной поверхности отвечает равновесие жидкости с двумя твердыми фазами V_1 и V_2, причем точка, соответствующая составу жидкости Ж, описывает на этой поверхности кривую—путь кристаллизации. Этот путь может быть получен пересечением означенной поверхности с плоскостью, проходящей через фигуративные точки фаз V_1 и V_2 и точку, отвечающую составу жидкости в момент окончания первичной кристаллизации (т. е. в тот момент, когда фигуративная точка жидкости только что пришла на данную пограничную поверхность). Если касательная к пути кристаллизации проходит между точками V_1 и V_2, то при отнятии теплоты от системы жидкость Ж будет выделять фазы и V_1, и V_2. Если при этом исходный раствор Ж переходит в раствор $Ж_1$, то превращение можно изобразить схемой

$$Ж \rightarrow Ж_1 + V_1 + V_2;$$

это — конгруэнтный процесс.

Если же указанная касательная проходит не между точками V_1 и V_2, то одна из твердых фаз растворяется, а другая выделяется и превращение изображается схемой

$$Ж + V_1 \rightarrow Ж_1 + V_2$$

или

$$Ж + V_2 \rightarrow Ж_1 + V_1;$$

это — инконгруэнтные процессы.

Напомним, что в конгруэнтных процессах при отнятии теплоты от системы из жидкости выделяются твердые фазы, которые могут находиться в равновесии с жидкостью. При подведении теплоты эти твердые фазы растворяются, и образующаяся при этом жидкость находится с ними в равновесии. При инконгруэнтном же процессе некоторые фазы растворяются, а другие выделяются.

Пограничные кривые отвечают равновесию жидкости Ж с тремя твердыми фазами S_1, S_2, S_3. Пусть при этом жидкость Ж переходит в жидкость $Ж_1$. Здесь могут представиться следующие случаи.

1. Жидкость Ж выделяет все три фазы S_1, S_2, S_3, т. е. превращение идет по схеме

$$Ж \rightarrow Ж_1 + S_1 + S_2 + S_3.$$

В этом случае касательная к пути кристаллизации проходит внутри треугольника $S_1S_2S_3$ (рис. XXIII.14, *а*); это — конгруэнтный процесс.

2. Одна из твердых фаз (S_1) растворяется, а две другие (S_2 и S_3) выделяются:

$$Ж + S_1 \rightarrow Ж_1 + S_2 + S_3.$$

В этом случае касательная к пути кристаллизации проходит вне треугольника $S_1S_2S_3$ и таким образом, что точка пересечения ее с плоскостью этого треугольника лежит против одной из его сторон [в нашем случае против

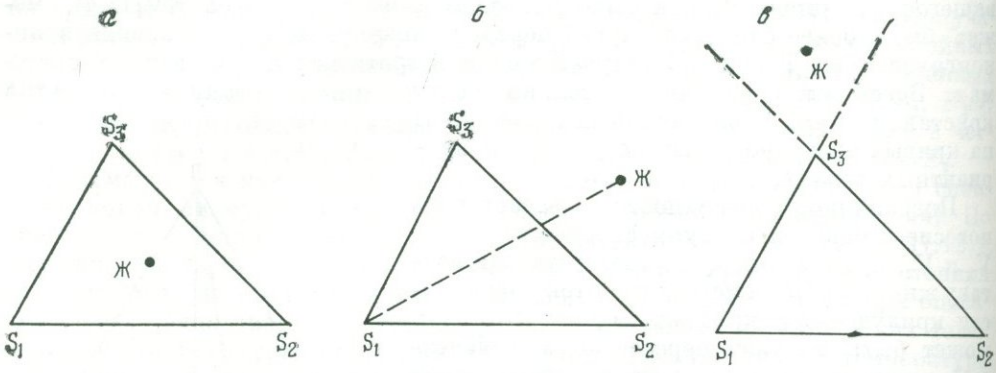


Рис. XXIII.14. Схема возникновения процессов при движении фигуративной точки жидкой фазы вдоль пограничной кривой

а — конгруэнтный процесс; *б* — однократно инконгруэнтный; *в* — дважды инконгруэнтный процесс

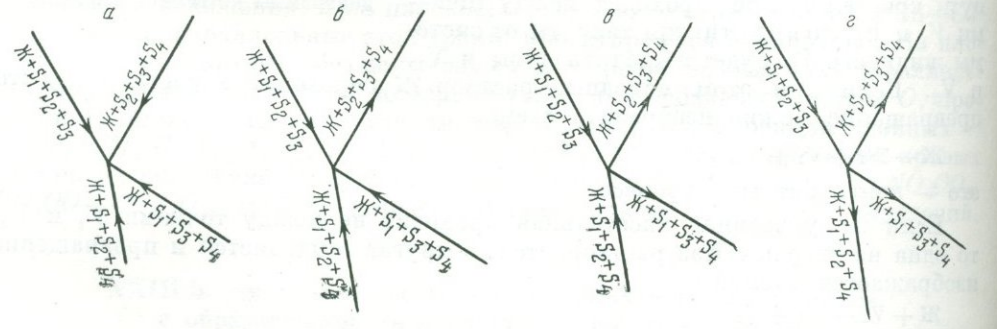


Рис. XXIII.15. Ход температуры в окрестностях нонвариантных точек в четверных системах

а — эвтектика; *б*, *в*, *г* — переходные точки

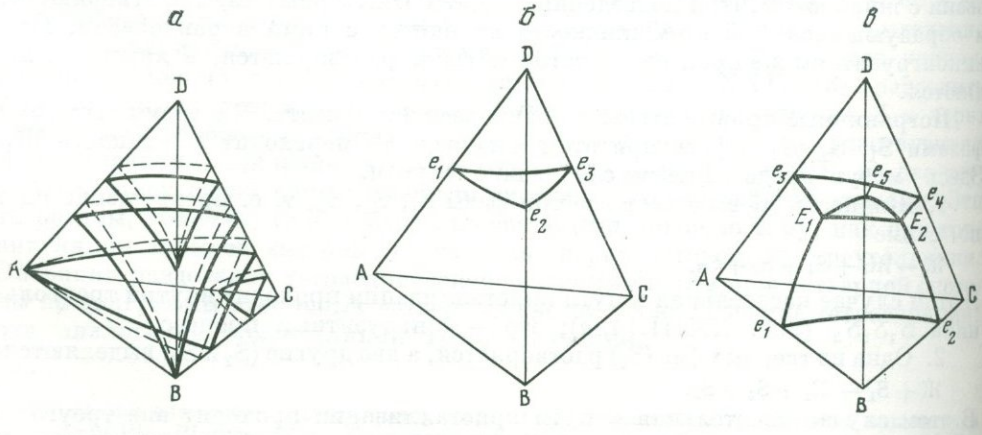


Рис. XXIII.16. Диаграмма состояния четверной системы с образованием непрерывной области твердых растворов четырьмя компонентами (*а*), компонентами A, B, C (*б*) и A, C (*в*)

стороны S_2S_3 (рис. XXIII.14, *б*)]; это — однократно инконгруэнтный или просто инконгруэнтный процесс.

3. Две фазы (S_1 и S_2) растворяются, а третья (S_3) выделяется:

$$Ж + S_1 + S_2 \rightarrow Ж_1 + S_3.$$

Касательная к пути кристаллизации тоже проходит вне треугольника $S_1S_2S_3$ (рис. XXIII.14, *в*), но таким образом, что точка ее пересечения с плоскостью этого треугольника лежит против одной из вершин (в нашем случае против вершины S_3 и между продолжением сторон S_1S_3, S_2S_3); это — дважды инконгруэнтный процесс.

Что касается процессов в нонвариантных точках, то здесь возможны четыре случая, показанные на рис. XXIII.15, на котором изображаются пересечения пограничных кривых, причем стрелками указано понижение температуры. При отнятии теплоты от системы могут происходить следующие процессы.

1. Из жидкости выделяются четыре фазы (S_1, S_2, S_3, S_4):

$$Ж \rightarrow S_1 + S_2 + S_3 + S_4;$$

это — случай четверной эвтектики, т. е. конгруэнтной точки (см. рис. XXIII.15, *а*).

2. Одна фаза (S_1) растворяется, а три остальные (S_2, S_3, S_4) выделяются:

$$Ж + S_1 \rightarrow S_2 + S_3 + S_4;$$

это — однократно инконгруэнтная или просто инконгруэнтная четверная точка (см. рис. XXIII.15, *б*).

3. Две фазы (S_1 и S_2) растворяются, а две другие (S_3 и S_4) выделяются:

$$Ж + S_1 + S_2 \rightarrow S_3 + S_4;$$

это — дважды инконгруэнтная четверная точка (см. рис. XXIII.15, *в*).

4. Три фазы (S_1, S_2, S_3) растворяются, а четверная (S_4) выделяется:

$$Ж + S_1 + S_2 + S_3 \rightarrow S_4;$$

это — трижды инконгруэнтная четверная точка (см. рис. XXIII.15, *г*)

Точки, отвечающие инконгруэнтным процессам, называются, как мы знаем, переходными.

Рассмотрим теперь кратко случаи образования твердых растворов. Пусть все четыре компонента четверной системы A, B, C и D образуют непрерывную область твердых растворов. Тогда каждой температуре будет отвечать в тетраэдрической диаграмме пара изотермических поверхностей: поверхность ликвидуса и поверхность солидуса. Точки второй указывают составы первых кристаллов, выделяющихся из того или иного расплава, изображенного точкой поверхности ликвидуса. Таким образом, точки этих двух поверхностей могут быть соединены коннодами. Обе поверхности называются сопряженными, или поверхностями сопряжения.

На рис. XXIII.16, *а* показан пример такой диаграммы с двумя парами сопряженных поверхностей. Краевые линии поверхностей жидких фаз изображены сплошными линиями, а твердых — пунктиром, конноды, соединяющие сопряженные точки обеих поверхностей, на рисунке не указаны. Выше точки плавления самого высокоплавкого и ниже точки плавления самого низкоплавкого компонента пространство тетраэдра будет представлять собой объем, отвечающий одной фазе — жидкой в первом случае и твердой — во втором. При каждой температуре между этими двумя точками будет одна пара сопряженных поверхностей, разделяющая весь объем тетраэдра на три части: одна из них будет отвечать жидкой фазе, другая твердой, пространство между этими поверхностями отвечает смесям твердых и жидких фаз, находящихся при данной температуре в равновесии.

Если три компонента A, B, C образуют непрерывную область твердых растворов, а четвертый (D) не участвует в образовании этих растворов, то в тетраэдре имеется некоторая поверхность $e_1e_2e_3$ (рис. XXIII.16, *б*), которая отвечает выделению смеси твердых растворов с кристаллами компонента D. Эту поверхность $e_1e_2e_3$ иногда называют эвтектической поверхностью. Все поверхности сопряжения расположены между поверхностью $e_1e_2e_3$ и гранью тетраэдра ABC. Точки e_1, e_2 и e_3, которые указанная эвтектическая поверхность отсекает на ребрах тетраэдра, являются эвтектиками двойных систем A—D, B—D и C—D. Линии же e_1e_2, e_1e_3, e_2e_3 — эвтектические линии тройных систем A—B—D, A—C—D и B—C—D.

Если фигуративная точка состава исходного сплава попадает в пространство, заключенное между эвтектической поверхностью $e_1e_2e_3$ и гранью тетраэдра ABC, то первым начинает выделяться твердый раствор, а затем смесь его с кристаллами компонента D. Если же фигуративная точка попадает в пространство, заключенное между эвтектической поверхностью $e_1e_2e_3$ и вершиной тетраэдра D, то первыми будут выделяться кристаллы компонента D, а затем смесь их с твердым раствором. Если, наконец, указанная фигуративная точка попадает на эвтектическую поверхность $e_1e_2e_3$, то застывание сплава сразу начинается выделением кристаллов компонента D и твердого раствора. Как видно, поверхность $e_1e_2e_3$ обладает некоторыми свойствами эвтектической точки, чем и оправдывается ее название. Не следует, однако, забывать, что она отвечает дивариантному равновесию (три фазы — твердый компонент D, твердый раствор и жидкость) в четверной системе при постоянном давлении, в то время как эвтектическая точка отвечает нонвариантному равновесию.

Пусть, наконец, в нашей системе два компонента A и C образуют непрерывный ряд твердых растворов, а два других компонента B и D не образуют таких растворов ни друг с другом, ни с компонентами A и C. Таким образом, будем иметь четверную систему с одним рядом двойных твердых растворов. В этом случае в тетраэдре (рис. XXIII.16, *в*) имеются три поверхности: $E_1e_5E_2$, $e_1E_1E_2e_2$ и $e_3E_1E_2e_4$, которые разделяют его на три части: часть $Ae_1E_1e_3e_4E_2e_2C$ — область твердых растворов, часть $e_1E_1e_5E_2e_2B$ — область механических смесей твердых растворов с кристаллами компонента B и часть $e_3E_1e_5E_2e_4D$ — область механических смесей твердых растворов с кристаллами компонента D. Эти поверхности будем называть эвтектическими поверхностями и общую линию их пересечения E_1E_2 — эвтектической линией.

Эвтектическая поверхность $E_1e_5E_2$ отвечает выделению смеси кристаллов B и D, поверхность $e_1E_1E_2e_2$ — выделению смеси кристаллов B и твердых растворов и поверхность $e_3E_1e_5E_2e_4$ — выделению смеси кристаллов D и твердых растворов. Если фигуративная точка исходного сплава попадает в объем $e_1E_1e_5E_2e_2B$, то первым выделяется компонент B, а затем смесь твердого раствора и кристаллов B (если фигуративная точка жидкости придет на поверхность $e_1E_1E_2e_2$) или смесь кристаллов B и D (если она придет на поверхность $E_1e_5E_2$). Наконец, по достижении фигуративной точкой линии E_1E_2 происходит выделение твердого раствора, кристаллов B и кристаллов D (это моновариантное равновесие). Аналогичным образом идет затвердевание сплава, фигуративная точка которого попадает в объем $e_3E_1e_5E_2e_4D$. Если же фигуративная точка сплава попадает в объем $Ae_1E_1e_3e_4E_2e_2C$, то первым выделяется твердый раствор, затем смесь его с B (по поверхности $e_1E_1E_2e_2$) или с D (по поверхности $e_3E_1E_2e_4$) и, наконец, выделяются все эти три фазы по линии E_1E_2. Поверхности сопряжения будут находиться только в пространстве первичного выделения твердых растворов $Ae_1E_1e_3e_4E_2e_2C$.

Итак, эвтектические поверхности и эвтектическая линия обладают некоторыми свойствами эвтектических точек, но им отвечает дивариантное (для поверхностей) или моновариантное (для линий) равновесие, а не нонвариантное, как у эвтектической точки.

Выше нами изложена только схема диаграмм четверных систем с образованием твердых растворов. Форма поверхностей и линий может быть весьма разнообразна. Разнообразны могут быть и относящиеся сюда случаи; в частности, мы совсем не рассматриваем случаи ограниченной растворимости в твердом состоянии. Опускаем также рассмотрение вида диаграмм при ограниченной растворимости компонентов в жидком состоянии (расплавление).

XXIII.6. Четверные взаимные системы (без растворителя)

Пусть дана взаимная пара солей AX и BY, между которыми может происходить реакция

$$AX + BY \rightleftarrows AY + BX, \qquad (I)$$

и пусть в системе имеется еще соль CX. Благодаря присутствию этой соли в нашей системе возможны реакции обмена

$$BY + CX \rightleftarrows BX + CY, \qquad (II)$$

$$AY + CX \rightleftarrows AX + CY. \qquad (III)$$

Но одно из этих уравнений является следствием двух других: например, уравнение (III) можно получить из (II), если в уравнении (I) перенести левую часть направо, а правую налево и сложить его с уравнением (II). Таким образом, в этой системе имеются шесть веществ (соли AX, BX, CX, AY, BY, CY), между которыми возможны две независимые реакции, т. е. здесь мы имеем четыре компонента (см. раздел II.4), и система является четверной взаимной системой: состав ее выражается через концентрации четырех солей. Она обозначается так: A, B, C ‖ X, Y, где A, B и C — катионы, а X и Y — анионы (см. раздел XX.1). Конечно, совершенно аналогичной будет и система A, B ‖ X, Y, Z, образованная двумя катионами и тремя анионами. Менее принято обозначение символом в виде дроби, в числителе которой указаны катионы, а в знаменателе анионы.

Рассмотрим способ изображения, дающий возможность построить диаграмму состава четверной системы. Пусть дана система A,B, C‖X, Y. Все молекулы и ионы должны быть предварительно приведены к одинаковым эквивалентным количествам (но в обозначении данной системы, как и в тройных, это не делается). Концентрации ионов выразим таким образом, чтобы сумма всех ион-эквивалентов была равна некоторой постоянной величине, обычно 200. При этом, конечно, сумма эквивалентов катионов равна сумме эквивалентов анионов. Таким образом, если мы обозначим малыми буквами концентрации ион-эквивалентов, то будем иметь $a + b + c + x + y = 200$ и $a + b + c = x + y = 100$. Это значит, что a, b, c — ион-эквивалентные концентрации катионов; x, y — ион-эквивалентные концентрации анионов.

Возьмем треугольную призму с равносторонним треугольником в основании и с квадратами в качестве боковых граней (рис. XXIII.17), у такой призмы все ребра равны, их длину принимают за 100. Вершины соответствуют шести солям. Призма позволяет изобразить все системы, входящие в четверную взаимную. Треугольник соответствует простым тройным системам. Треугольники располагают так, чтобы вершины с одинаковым катионом оказались одна над другой. Тогда ребра будут изображать двойные системы из солей с общим ионом, грани (квадраты) — тройные взаимные системы. Этот метод, предложенный Иенеке [5], в настоящее время наиболее часто используется.

Сначала строят диаграммы простых тройных систем (из солей с общим анионом) по второму способу Розебома, откладывая в треугольниках концентрации солей — компонентов. При этом получают две точки M_1 и M_2,

которые соединяют прямой M_1M_2. Получают отрезок M_1M_2, параллельный боковому ребру призмы и равный 100. Находим на нем точку M, которая делит его на отрезки $M_1M = y$ и $M_2M = x$, где x и y — эквивалентные количества анионов (в %). Тогда точка M и будет искомой фигуративной точкой данного состава четверной взаимной системы A, B, C‖ X, Y.

Наоборот, если в указанной диаграмме дана фигуративная точка M и следует определить соответствующий состав, то через нее проводят прямую M_1M_2, параллельную боковым ребрам призмы, и отмечают M_1 и M_2 — точки пересечения ее с основаниями призмы. После этих построений можно непосредственно определить состав исходной смеси так: отрезок M_1M дает концентрацию аниона Y, а отрезок MM_2 — аниона X. Концентрации же катионов определяются точкой M_1 в основании призмы так, как определяются концентрации компонентов в тройной системе, изображенной по второму способу Розебома.

Вершины призмы отвечают чистым солям. Если двойные соли не образуются, т. е. когда твердые фазы состоят только из шести солей AX, BX, CX, AY, BY, CY, то весь объем призмы разобьется на шесть объемов кристаллизации перечисленных солей, которые видны на диаграмме, изображенной на рис. XXIII.18. Эти объемы разделяются при помощи поверхностей вторичных кристаллизаций, отвечающих одновременной кристаллизации соответствующей пары солей. Поверхности вторичных кристаллизаций пересекаются по пограничным линиям, отвечающим совместной кристаллизации той или иной тройки солей.

Наконец, точки E_1, E_2 и E_3 отвечают одновременной кристаллизации четырех солей: E_1 — одновременной кристаллизации AX, BX, CX, CY; E_2 — кристаллизации BX, AY, CY, AX и E_3 — кристаллизации BX, AY, BY, CY. Эти точки нонвариантны, в частном случае все три — четверные эвтектики. Вообще же говоря, одна или две из них могут быть переходными.

Если в призме провести диагональное сечение, т. е. треугольник, сторонами которого являются диагональные сечения тройных взаимных систем, имеющих общее ребро, то получаются две фигуры: неправильный тетраэдр и пятивершинник (см. рис. XXIII.17). Чтобы разбить призму на тетраэдры, надо провести два плоских сечения. На рис. XXIII.17, например, проведены такие сечения: AX—CX—BY, которое отделяет тетраэдр с вершиной BX, и вторая диагональная плоскость CY—AY—BX (сторона AY—BX на рисунок не нанесена), которая дает еще два тетраэдра. Подобного рода разбиение диаграммы четверной системы на отдельные тетраэдры называется тетраэдрацией (см. раздел XXIII.1).

Как сказано выше, состав системы может быть выражен при помощи четырех солей; каких именно — зависит от того, в каком из указанных трех тетраэдров находится заданная фигуративная точка. На рис. XXIII.19 представлены отдельно тетраэдры, получающиеся в результате деления призматической диаграммы (см. рис. XXIII.18) при помощи двух диагональных сечений: *I*, *II*, *VI* и *II*, *IV*, *VI*. [Для упрощения формулы солей (см. рис. XXIII.18) заменены цифрами.] Пересечения этих плоскостей с соответствующими боковыми гранями призмы образуют линии *II*—*VI*, *I*—*VI* и *II*—*IV*. Одинаковые точки на рис. XXIII.18 и XXIII.19 обозначены одинаковыми буквами или цифрами.

Для изображения полученной диаграммы на плоскости обычно пользуются ортогональными проекциями на основание и одну из боковых граней призмы. Построение таких проекций не вызывает никаких затруднений.

Иногда изображают отдельные части призматической диаграммы при помощи перспективных проекций с центром в той или иной вершине призмы. Например, поверхности, ограничивающие объем кристаллизации соли BY и лежащие в правом тетраэдре (см. рис. XXIII.19), удобно спроектировать на плоскость *II*—*IV*—*VI* из вершины *V* как из центра. При этом полу-

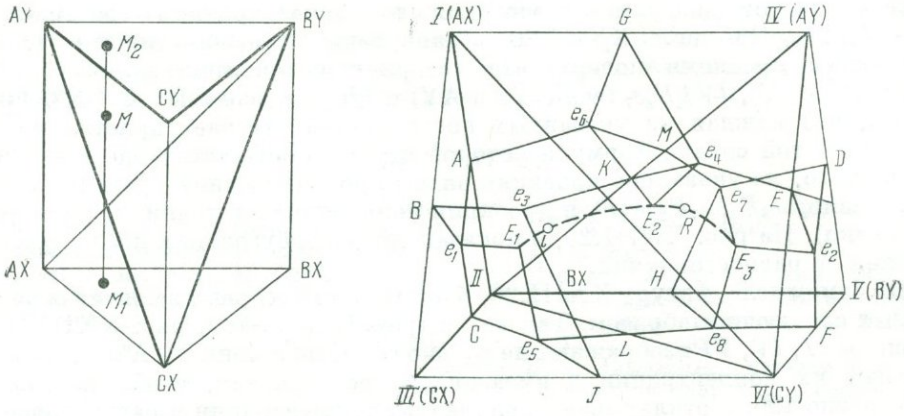


Рис. XXIII.17. Трехгранная призма для изображения составов взаимной системы A, B, C ‖ X, Y

Рис. XXIII.18. Пространственная диаграмма состояния системы A, B, C ‖ X, Y

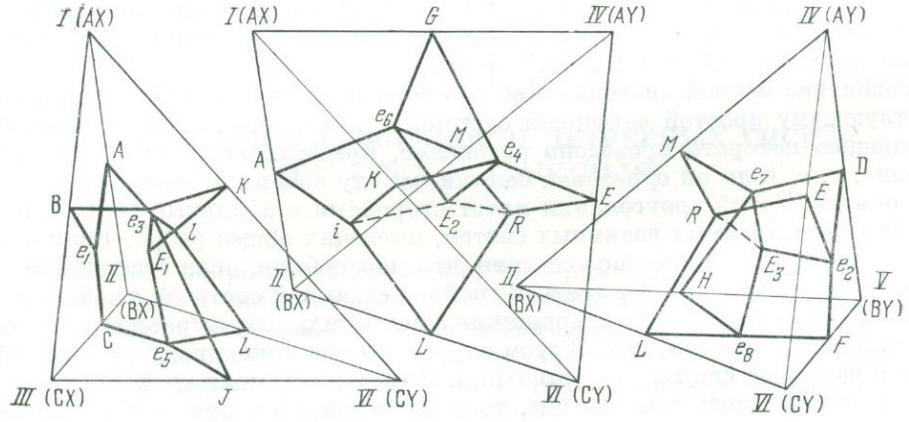


Рис. XXIII.19. Тетраэдры, получающиеся от деления призмы рис. XXIII.18 двумя диагональными сечениями *I*, *IV*, *VI* и *II*, *IV*, *VI*

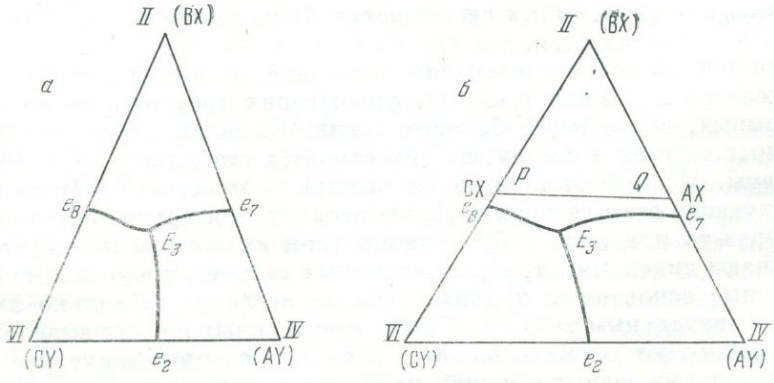


Рис. XXIII.20. Проекция призмы, изображенной на рис. XXIII.18, на плоскость треугольника

а — вид проекции; *б* — проекция после преобразования треугольника в равносторонний

чается плоская диаграмма, лежащая в равнобедренном треугольнике $VI—II—IV$. На рис. XXIII.20, *а* дана такая плоская диаграмма, причем видны проекции поверхностей вторичных кристаллизаций $E_3e_8VIe_2$ (соли BY и CY), $IVe_2E_3e_7$ (соли BY и AY) и $IIe_8E_3e_7$ (соли BY и BX). Легко видеть, что каждая из указанных поверхностей отвечает кристаллизации соли BY с той солью, формула которой стоит в соответствующей вершине. Кроме того, на указанной проекции видны проекции линий третичных кристаллизаций e_8E_3, e_7E_3, e_2E_3 и проекция нонвариантной точки E_3 (четверной эвтектики). На рис. XXIII.20, *б* показан тот же треугольник после преобразования в равносторонний.

На самом деле, фигуру XXIII.20, *б* получают непосредственно из опытных данных следующим образом. Так как в треугольнике (см. рис. XXIII.20, *а*) вершины *II*, *IV*, *VI* изображают не только соли, но и ионы X, A и C, то пересчитывают их концентрации в имеющихся составах так, чтобы $x + a + c$ было равно 100, и откладывают полученные концентрации в равностороннем треугольнике $II—IV—VI$ по второму способу Розебома. Полученная диаграмма изображает совместную кристаллизацию одной из солей CY, AY и BX с солью BY. Таким образом, если мы имеем пятерную взаимную систему с растворителем, то диаграмма XXV.20, *б* изображает солевую массу системы, образованную солями CX и AY при растворении их не в воде, а в насыщенном растворе соли AY. Соли CX и AX попадают в середину двух сторон треугольника и образуют с его нижней стороной трапецию, соответствующую реакции $AX + CY \rightleftarrows AY + CX$.

Разбиение первой диагональной плоскостью приведет к тетраэдру, соответствующему простой четверной системе, в том случае, если треугольник, с помощью которого проведено разбиение, представляет собою стабильное сечение, т. е. если он образован солями, между которыми невозможна реакция обмена. Такой треугольник имеет сторонами стабильные диагональные сечения двух тройных взаимных систем, имеющих общее ребро. Если и вторая плоскость — стабильное сечение (что может быть, если стабильное диагональное сечение есть и в третьей тройной взаимной системе), то оба получающихся от разбиения пятивершинника неправильных тетраэдра изобразят простые четверные системы. В этом случае все три нонвариантные точки четверной взаимной системы — эвтектики. Если же в третьей тройной взаимной системе стабильного сечения нет, то в получающихся при разбиении пятивариантных тетраэдрах возможны реакции обмена и одна из двух нонвариантных точек окажется переходной, соответствующей инконгруэнтному процессу. Она лежит вне тетраэдра, отвечающего солям, которые находятся в равновесии с жидкостью в этих точках. Однако даже в том случае, когда ни в одной из трех взаимных систем нет стабильного сечения, четверная эвтектическая точка имеется.

Экспериментальное исследование четверной взаимной системы начинается с исследования двух тройных, отвечающих треугольным сторонам, и трех взаимных, образующих боковые грани. Выявляются стабильные сечения тройных взаимных систем, по ним строятся стабильные сечения четверной системы. Исследуются экспериментальные простые тройные системы, соответствующие этим сечениям. Далее исследуются другие сечения: проходящие через то или иное ребро призмы (они имеют вид прямоугольников и напоминают диаграммы тройных взаимных систем), треугольные сечения, параллельные основаниям призмы. Обычно исследуется только ликвидус чаще всего визуальным методом. По изломам кривых начала выделения кристаллов заключают о смене объемов кристаллизации «внутри» призмы. Соединяя точки из разных сечений, получают поверхности ликвидуса, линии вторичных и третичных выделений, а по пересечению последних судят о составах и температурах нонвариантных точек. Последние проверяют термографически.

Диаграммы четверных взаимных систем обычно значительно сложнее, чем здесь описано вследствие широкого распространения образования двойных и более сложных солей и твердых растворов. Аналогичные разбиения диаграмм четверных систем приведены в работах [3, 6—10].

ЛИТЕРАТУРА

1. *М. Е. Захаров, Б. Е. Воловик.* Тройные и четверные системы. М., Гос. научно-техн. изд-во лит-ры по черной и цветной металлургии, 1948.
2. *В. Лодочников.* Изв. ИФХА, 2, вып. 2, 255 (1924); 3, вып. 1, 42 (1926).
3. *В. П. Радищев.* Изв. СФХА, 9, 203 (1936).
4. *N. Parravano, G. Serovich.* Gazz chim. Ital., 41 (2), 697 (1911); 42 (1), 11, 12, 113, 333, 630 (1912).
5. *E. Jänecke.* Z. phys. chem., 64, 305, 343 (1908); 80, 82 (1912); 82, 1 (1913).
6. *А. Г. Бергман, Г. А. Бухалова.* Изв. СФХА, 19, 33 (1949).
7. *А. Г. Бергман, Н. С. Домбровская.* Изв. АН СССР, серия хим., 1936, 133.
8. *В. Е. Грушвицкий.* Физико-химический анализ в галургии. Л., ОНТИ — Химтеорет, 1937.
9. *В. А. Альтгаммер.* Расчеты и графики соляных растворов. Л., Госхимтехиздат, 1932.
10. *В. П. Радищев.* Статья в кн.: *Н. С. Курнаков.* Введение в физико-химический анализ. Изд. 4-е. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1940.

Глава XXIV

ДИАГРАММЫ РАСТВОРИМОСТИ ЧЕТВЕРНЫХ СИСТЕМ (ПРОСТЫХ И ВЗАИМНЫХ)

Важнейшим вопросом исследования четверных систем как без растворителя, так и с ним, является вопрос об их изображении. В настоящей главе рассматриваются только наиболее часто применяющиеся методы. В гл. XXV содержатся сведения и о некоторых других, более общих методах, разрабатывавшихся для многокомпонентных систем, ряд которых начинается с четверных.

ПРОСТЫЕ ЧЕТВЕРНЫЕ СИСТЕМЫ

XXIV.1. Растворимость одного или двух твердых веществ в смесях трех (двух) жидкостей

Рассмотрим изотермическую диаграмму растворимости одного твердого компонента A в смеси трех жидкостей B, C и D, смешивающихся во всех отношениях друг с другом, причем эта смесь является индифферентным растворителем. Для изображения изотермы растворимости этой системы воспользуемся обычной тетраэдрической диаграммой, показанной на рис. XXIV.1. Фигуративные точки чистых растворителей B, C и D примем за вершины основания тетраэдра, а фигуративную точку растворяемого компонента A — за его верхнюю вершину. Нанесем в тетраэдре точки, отвечающие концентрации насыщенных растворов нашего вещества A в чистых растворителях (B, C, D), в их двойных смесях (B + C, B + D, C + D) и в тройной смеси (B + C + D). Проведя через эти точки плавную поверхность *bcd*, получим изотерму растворимости. На рис. XXIV.1 точки *b*, *c* и *d* отвечают растворимости вещества A в чистых растворителях, кривые *bc*, *bd* и *cd* — его растворимости в двойных смесях B + C, B + D, C + D и, наконец, поверхность

bcd — растворимости в тройных смесях B + C + D, изображаемых основанием тетраэдра *BCD*. Пространство *BCDdbc* отвечает ненасыщенным растворам, а пространство *Abcd* — смесям насыщенных растворов с кристаллами A (если речь идет об устойчивых состояниях) или пересыщенным растворам (если идет речь о неустойчивых состояниях). Если фигуративная точка системы *M* попадает в пространство *Abcd*, то система распадается на кристаллы A и насыщенный раствор, состав которого можно определить, соединив точку *M* с вершиной тетраэдра *A* прямой и продолжив ее до пересечения с изотермической поверхностью растворимости *bcd*. Точка пересечения *M'* и дает искомый состав насыщенного раствора. Если продолжить эту прямую до пересечения с гранью тетраэдра *BCD*, то полученная точка *M''* покажет состав растворителя, отвечающего этому раствору, так как система, фигуративная точка которой лежит на прямой *MM''*, обладает тем же отношением концентраций B, C, D. Отношение количества кристаллов A и раствора, образовавшегося при распадении системы M, равно по правилу рычага *MM'/AM*.

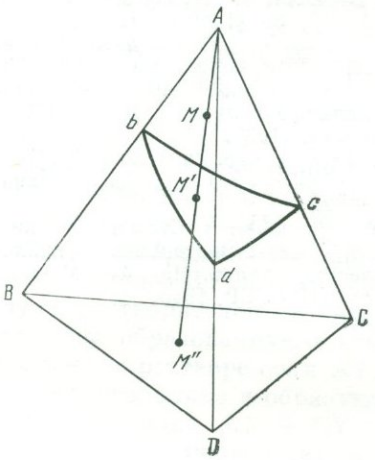


Рис. XXIV.1. Изотермическая диаграмма растворимости четверной системы, образованной раствором твердого компонента A в смеси трех жидкостей B, C и D

Построение изотермы растворимости в данном случае целесообразно начинать с нанесения точек *b*, *c* и *d*, отвечающих растворимости A в чистых жидкостях. Проведя через полученные точки плоскость, получим поверхность, которая дает некоторое понятие об изотермической поверхности растворимости. Это весьма грубое приближение можно уточнить, изучив растворимость A в двойных смесях растворителей и построив кривые *bc*, *bd* и *cd*. Наконец, изучив растворимость A в тройных смесях, получаем дальнейшее уточнение поверхности.

Рассмотрим теперь изотермы растворимости для случая, когда два твердых компонента A и B растворяются в двойной смеси жидкостей C—D. Эти изотермы изображены на рис. XXIV.2, *а—в*. Рисунок XXIV.2, *а* отвечает температуре, более низкой, а рис. XXIV.2, *в* — более высокой, чем эвтектическая температура двойной системы A—B. Рисунок XXIV.2, *б* отвечает этой эвтектической температуре.

При температуре более низкой, чем эвтектическая температура системы A—B (см. рис. XXIV.2, *а*), все пространство тетраэдра распадается на четыре объема: объем *Cc'cc''d''dd'D* отвечает ненасыщенным растворам; объем *cdd''c''A* — смесям растворов, насыщенных A, но не насыщенных B, с кристаллами A; объем *cdd'c'B* — смесям растворов, насыщенных B, но не насыщенных A, с кристаллами B; наконец, объем *AcdB* отвечает смесям растворов, насыщенных веществами A и B, с кристаллами обоих этих веществ. Кроме того, если имеют дело с метастабильными состояниями, то три последних объема отвечают соответствующим пересыщенным растворам.

В гранях тетраэдра *ABC* и соответственно *ADB* мы видим изотермы систем, образованных компонентами A и B, с одной стороны, и C и соответственно D — с другой. Это — две тройные системы, и в указанных гранях мы видим соответствующие изотермы растворимости *c''cc'* и *d''dd'* с эвтониками *c* и *d*. Поверхности *cdd''c''* и *cdd'c'* отвечают четверным растворам, насыщенным одним веществом (первая — компонентом A и вторая — компонентом B), и называется поверхностями растворимости соответственно A или B. Если надо получить изотерму совместной растворимости A и B в определенной

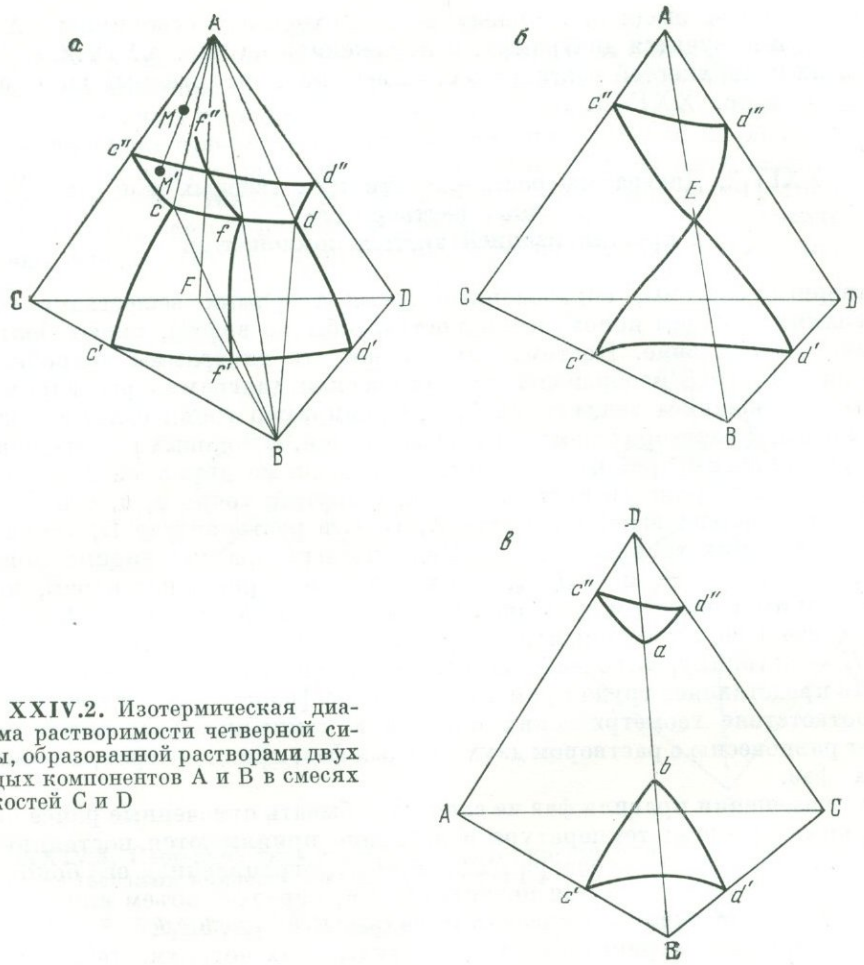


Рис. XXIV.2. Изотермическая диаграмма растворимости четверной системы, образованной растворами двух твердых компонентов A и B в смесях жидкостей C и D

смеси C и D, например в смеси, отвечающей точке F, то через эту точку и вершины тетраэдра A и B следует провести плоскость AFB. Пересечение ее с поверхностями растворимости A и B и даст искомую изотерму $f'ff''$ с эвтонической точкой f. Так как на линии cd пересечения поверхностей растворимостей лежат все эвтонические точки f систем, образованных A и B со смесями C и D, то назовем эту линию эвтонической линией. Линия cd не пересекается с ребром тетраэдра AB, а лежит за ним.

Если фигуративная точка системы попадает в один из объемов, отвечающих смесям твердого вещества с его насыщенным раствором, то система распадается на смесь этого вещества с соответствующим раствором. Пусть фигуративная точка системы M попадает в объем компонента A (см. рис. XXIV.2, *а*). Соединим M с A прямой и продолжим ее до пересечения с поверхностью $cdd''c''$ в точке M'. В этом случае наша система распадается на кристаллы твердого вещества A и раствор с фигуративной точкой M'. Количество обеих фаз может быть определено по правилу рычага.

Если повысить температуру, то по мере приближения ее к эвтектической температуре двойной системы A—B линия cd будет приближаться к этой точке; при этом она сокращается, так что точки c и d двигаются навстречу друг другу. При температуре кристаллизации эвтектики двойной системы A—B точки c и d сливаются с эвтектической точкой этой системы, а эвтектическая линия cd исчезает; изотерма растворимости для эвтектической температуры системы A—B показана на рис. XXIV.2, *б*.

При еще более высокой температуре поверхности растворимости A и B разойдутся и получится диаграмма, изображенная на рис. XXIV.2, *в*. Каждая из этих поверхностей растворимости имеет вид, аналогичный виду, показанному на рис. XXIV.1.

XXIV.2. Диаграммы растворимости трех твердых веществ в одном растворителе с кристаллизацией чистых компонентов

Четверные системы, образованные тремя твердыми веществами (чаще всего солями с общим ионом) и жидкостью (обычно водой), имеют большое практическое значение. Поэтому мы опишем эти диаграммы подробнее.

На рис. XXIV.3 изображена изотермическая диаграмма растворимости системы, образованной веществами A, B, C, например тремя солями с одним общим ионом, и растворителем D, например водой. В боковых гранях нашего тетраэдра показаны тройные системы, образованные двумя из данных веществ, с одной стороны, и растворителем, с другой; точки a, b, c дают растворимость отдельно взятых веществ A, B, C в растворителе D, точки E_1, E_2, E_3 — эвтоники тройных систем. Внутри тетраэдра мы видим: поверхности aE_1EE_3, bE_1EE_2 и cE_2EE_3, отвечающие четверным растворам, насыщенным одним веществом; так называемые эвтонические линии E_1E, E_2E и E_3E, отвечающие четверным растворам, насыщенным двумя веществами; точку E — эвтонику, отвечающую раствору, насыщенному тремя веществами. Не представляет труда применить правило фаз к нашей системе и доказать соответствие геометрических образов в комплексе фаз; поверхность отвечает равновесию с раствором двух твердых фаз, линия — трех, а точка — четырех фаз.

При применении правила фаз не следует забывать отмеченные ранее ограничительные условия: температура и давление принимаются постоянными. Укажем еще, что часть тетраэдра $DaE_1bE_2cE_3E$, ограниченная его боковыми гранями и упомянутыми тремя поверхностями, образует объем или область ненасыщенных растворов. Три части тетраэдра aE_1EE_3A, bE_1EE_2B и cE_2EE_3C (каждая из которых ограничена одной из указанных поверхностей, соответствующим двугранным углом тетраэдра и коническими поверхностями с направляющими — эвтоническими линиями и вершинами — A, B или C) отвечают смесям однократно насыщенных растворов, т. е. растворов, насыщенных одним веществом, и одному из твердых веществ A, B, C. Три части тетраэдра E_1EAB, E_2EBC и E_3ECA, ограниченные соответственно гранями тетраэдра, указанными выше коническими поверхностями и плоскостями EAB, EBC и EAC, проведенными через стороны основания тетраэдра AB, BC, CA и эвтонику E, отвечают смесям двукратно насыщенных растворов, т. е. растворам, насыщенным одновременно двумя веществами, и смесям двух из трех твердых веществ A, B, C. Наконец, только что указанные плоскости EAB, EBC, EAC вместе с основанием тетраэдра ABC образуют пирамиду $ABCE$, объем которой отвечает области смесей эвтонического раствора, т. е. раствора, одновременно насыщенного тремя веществами (трехкратно насыщенный раствор), с твердыми A, B и C или же с соответствующим пересыщенным раствором.

Посмотрим, как изображается на только что рассмотренной диаграмме процесс изотермического (и изобарического) испарения. Для этого обратимся к рассмотрению рис. XXIV.4, изображающего часть той же диаграммы, которая представлена на рис. XXIV.3. Пусть состав исходного ненасыщенного раствора дается точкой M. При изотермическом испарении сначала удаляется только один растворитель, поэтому фигуративная точка раствора будет двигаться по прямой, соединяющей точки M и D, удаляясь от D. В конце кон-

цов указанная фигуративная точка попадает на одну из трех поверхностей, отвечающих однократно насыщенным растворам, и с этого момента начинается кристаллизация одного из трех растворенных веществ. В данном случае эта точка попадает на поверхность aE_1EE_3 (точка M'), т. е. при дальнейшем испарении будет происходить кристаллизация вещества A. Теперь фигуративная точка нашего раствора должна оставаться на этой поверхности, а с другой стороны, так как вещества B и C пока еще не выделяются, она должна находиться и в плоскости, проходящей через ребро тетраэдра AD и, конечно, через точку M'. Таким образом, наша фигуративная точка должна

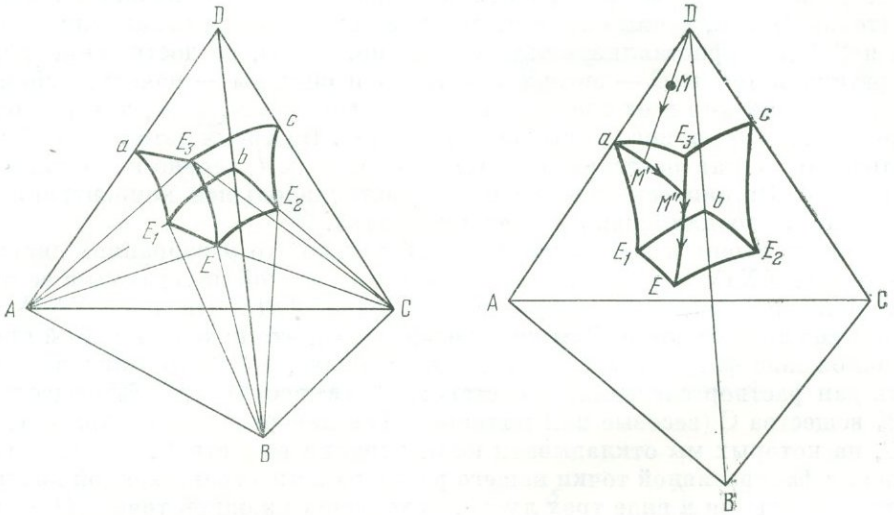
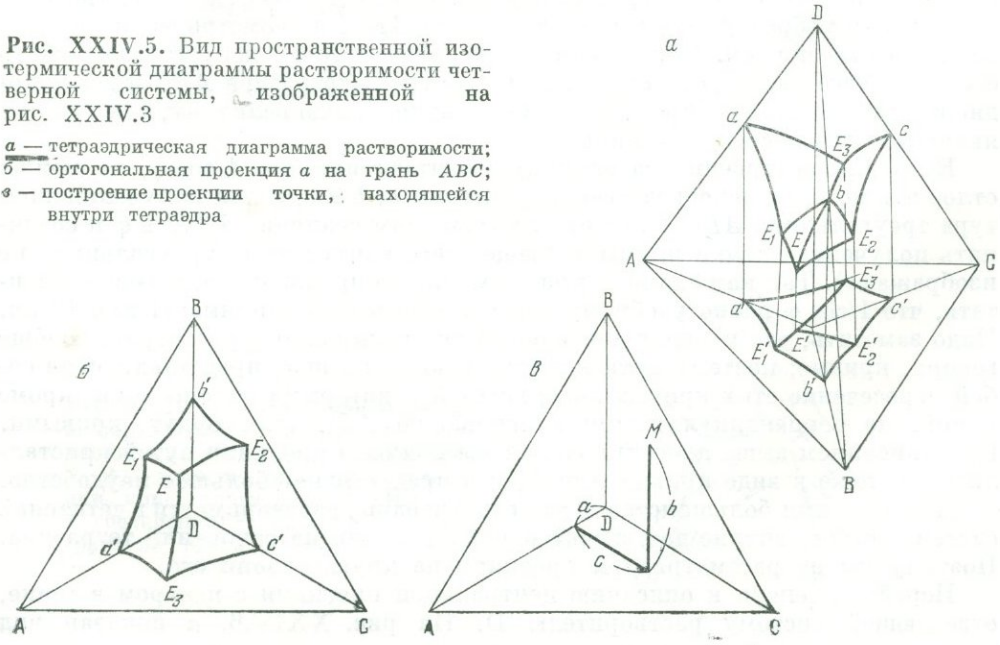


Рис. XXIV.3. Изотермическая диаграмма растворимости четверной системы, образованной тремя твердыми компонентами A, B, C и одним жидким D

Рис. XXIV.4. Пути кристаллизации при испарении растворов M, M′, M″ в жидкости D

Рис. XXIV.5. Вид пространственной изотермической диаграммы растворимости четверной системы, изображенной на рис. XXIV.3

а — тетраэдрическая диаграмма растворимости;
б — ортогональная проекция *а* на грань *ABC*;
в — построение проекции точки, находящейся внутри тетраэдра



двигаться по кривой пересечения указанной выше поверхности с этой плоскостью, так как при своем движении она должна одновременно находиться на обеих этих поверхностях, т. е. на линии $M'M''$, удаляясь от ребра AD и приближаясь к одной из эвтонических линий.

Легко видеть, что все пути кристаллизации в поле aE_1EE_3 пройдут через точку a, лежащую на ребре AD. Такая точка, из которой выходят все пути кристаллизации данного поля, называется его полюсом. Эта точка лежит на соответствующем ребре тетраэдра. Наконец, фигуративная точка раствора попадает на соответствующую эвтоническую линию, после чего она будет двигаться по этой линии, и начнется совместная кристаллизация двух веществ. В нашем случае фигуративная точка раствора попадает на линию E_3E (точка M''), и, таким образом, при продолжающемся испарении вещества A и C будут кристаллизоваться совместно. Затем, по достижении нашей фигуративной точки E — эвтоники четверной системы — начнется совместная кристаллизация всех трех растворенных веществ A, B, C, которая будет продолжаться до полного высыхания раствора. Во время эвтонической кристаллизации состав раствора остается неизменным (условно-нонвариантное равновесие). Эвтонический раствор обладает наибольшей концентрацией и вследствие этого наименьшим давлением пара.

Перейдем теперь к изучению проекций только что разобранной диаграммы. На рис. XXIV.5, *а* показан вид пространственной диаграммы с ее ортогональной проекцией на основание тетраэдра ABC. На рис. XXIV.5, *б* изображена эта проекция. Заметим прежде всего, что находить в этой проекции положение фигуративной точки можно иначе, чем было описано выше. Пусть дан раствор следующего состава: a % вещества A, b % вещества B и c % вещества C (весовые или мольные). Так как ребра тетраэдра DA, DB и DC, на которых мы откладываем концентрации веществ A, B и C для нахождения фигуративной точки нашего раствора в пространственной диаграмме, проектируются в виде трех лучей, исходящих из одной точки (D на рис. XXIV.5, *б*) и образующих друг с другом угол в 120°, то для построения проекции берем три оси, проходящие через одну точку и образующие друг с другом угол 120° (рис. XXIV.5, *в*). На этих осях откладываем проекции векторов, построенных нами в пространственной диаграмме — координаты нашей фигуративной точки a, b, c, т. е. отрезки $a\cos\varphi$, $b\cos\varphi$, $c\cos\varphi$, где φ — угол между ребром и основанием тетраэдра ABC, и геометрически складываем эти отрезки (см. Приложение). Полученная точка и будет изображать состав нашего раствора. Легко видеть, что грань тетраэдра ABC и все находящиеся в ней фигуры проектируются в натуральную величину, так как они являются плоскостью проекции.

Если для построения за единицу масштаба принять $1/\cos\varphi$, то можно отложить по осям непосредственно величины a, b и c, а для получения контура треугольника ABC отложить по всем осям величину $100/\cos\varphi$ и соединить полученные точки прямыми (чаще всего контур этого треугольника не изображают). Так как единица при этом вполне произвольна, то можно считать, что $1/\cos\varphi$ равно удобному для нас отрезку — например 1 или 10 *см*. Надо заметить, что поверхности однократно насыщенных растворов, вообще говоря, кривые; поэтому пути кристаллизации на них, представляющие собой пересечение этих кривых поверхностей некоторыми плоскостями (кроме одной, не перпендикулярными к основанию AB), тоже будут кривыми. При описанном выше проектировании мы получим проекции путей кристаллизации тоже в виде кривых линий, что представляет большое неудобство.

Для решения большинства задач относительно растворимости в четверной системе обычно вполне достаточно одной проекции на основании тетраэдра. Поэтому мы не рассматриваем проекции на другие грани его.

Перейдем теперь к описанию центральной проекции с центром в точке, отвечающей чистому растворителю D. На рис. XXIV.6, *а* показан вид

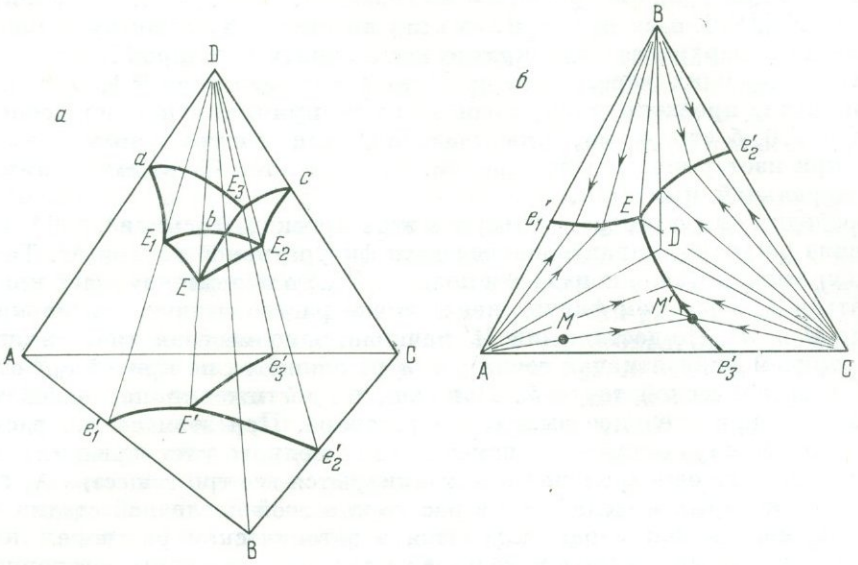
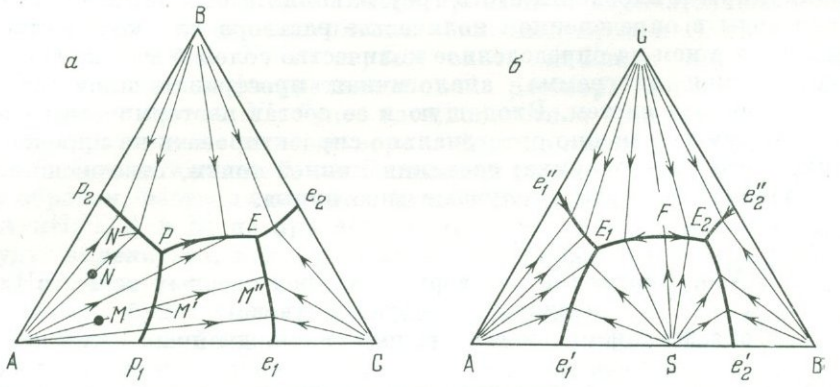


Рис. XXIV.6. Центральная проекция тетраэдрической диаграммы растворимости четверной системы, изображенной на рис. XXIV.3

а — вид диаграммы и ее проекции; *б* — проекция с путями кристаллизации



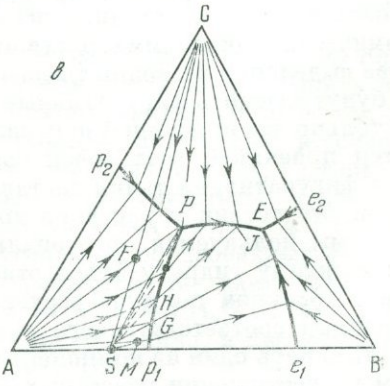


Рис. XXIV.7. Центральная проекция изотермической диаграммы растворимости трех твердых компонентов A, B, C в жидкости D при образовании кристаллогидрата $A \cdot nH_2O$ (*а*) и соединения S, плавящегося конгруэнтно (*б*) и инконгруэнтно (*в*)

диаграммы с центральной проекцией из вершины, отвечающей растворителю, а на рис. XXIV.6, *б* изображена сама эта проекция. Так как пути кристаллизации на поверхностях однократно насыщенных растворов лежат в плоскостях, проходящих через одно из трех ребер тетраэдра DA, DB или DC, то эти пути проектируются здесь в виде прямых. Они показаны на рис. XXIV.6, *б* стрелками, указывающими ход фигуративных точек растворов при изотермическом испарении. Это является большим преимуществом центральной проекции.

Проследим для примера, пользуясь этой проекцией (см. рис. XXIV.6, *б*), испарение раствора, характеризующегося фигуративной точкой M. Так как эта фигуративная точка попадает в поле $Ae_1'Ee_3'$, то первым начинает кристаллизоваться А. При этом фигуративная точка раствора движется по прямой AM' от M к M'. По достижении M' начинается совместная кристаллизация А и С, причем фигуративная точка раствора движется по кривой $e_3'E$ от точки M' к эвтонической точке E. Наконец, по достижении последней точки происходит окончательное высыхание раствора. При этом состав раствора и давление его пара остаются неизменными до полного улетучивания растворителя, и из него одновременно кристаллизуются все три вещества А, В и С, количество которых выделяется из раствора в этой последней стадии в том же отношении, в каком они находятся в эвтоническом растворе.

Из других предложенных методов изображения диаграмм растворимости трех нереагирующих между собою солей в одном растворителе укажем метод Иенеке [1]. Изотермическая диаграмма растворимости трех солей с общим ионом строится следующим образом [4]. Состав солевой массы наносят на треугольник Гиббса—Розебома, принимая сумму солей за 100, восставляют перпендикуляры к плоскости этого треугольника и откладывают на них содержание воды в определенном количестве раствора или количество воды, приходящееся в нем на определенное количество солевой массы. Получается пространственная диаграмма, аналогичная пространственной диаграмме состояния тройных систем. Входящую в ее состав изотермическую поверхность растворимости можно ортогонально спроектировать на плоскость концентрационного треугольника; соединяя линией точки, отвечающие одинаковому содержанию воды, получают «изогидры».

XXIV.3. Диаграмма растворимости трех твердых веществ в одном растворителе (воде) с образованием кристаллогидратов или двойных солей

Будем исходить из тетраэдрической диаграммы, описанной в разделе XXIV.1. Если одно, два или все три вещества образуют гидраты только одного состава и на всех стадиях испарения не происходит обезвоживания, то изотермическая диаграмма растворимости будет иметь тот же вид, что и в случае выделения безводных веществ. При этом полюсами соответствующих полей будут служить фигуративные точки безводных веществ, если мы имеем дело с только что описанной центральной проекцией: в самом деле, эта точка является проекцией всех точек соответствующего ребра тетраэдра, в том числе и фигуративной точки состава раствора, насыщенного данным гидратом (при отсутствии в растворе других солей), и самого гидрата.

Если мы пользуемся ортогональной проекцией, то дело будет обстоять иначе: каждому гидрату будет отвечать своя проекция полюса; при этом, конечно, проекции полюсов всех гидратов данного вещества будут лежать на проекции соответствующего ребра.

Пусть теперь один из компонентов, например А, образует гидрат $A \cdot nH_2O$, причем по достижении известных концентраций одного вещества (В или С) или их обоих раствор обезвоживает этот кристаллогидрат и переводит его

в кристаллы безводного А. Тогда на проекции, согласно принципу соответствия, мы должны иметь поле гидрата $A \cdot nH_2O$ и поле безводного вещества А. На рис. XXIV.7, *а* изображена эта центральная проекция; на ней Ap_1Pp_2 — поле гидрата $A \cdot nH_2O$, p_1PEe_1 — поле безводного А, Ce_1Ee_2 — поле С, Bp_2PEe_2 — поле В. Пусть кристаллизация в поле безводного вещества А является продолжением тех же путей в поле гидрата, так как проекция полюсов этих полей совпадает (точка A).

Проследим для примера испарение раствора, заданного точкой M. Пока происходит испарение растворителя из ненасыщенного раствора, проекция фигуративной точки последнего находится в точке M, так как в это время фигуративная точка раствора движется по лучу, соединяющему исходную точку с вершиной тетраэдра D, а этот луч как раз и является проектирующим. При изображении диаграммы в ортогональной проекции дело обстоит сложнее: на ней процессу испарения растворителя без выделения растворенного вещества будет отвечать прямолинейный отрезок.

Первым начинает кристаллизоваться гидрат $A \cdot nH_2O$, причем фигуративная точка раствора движется (см. рис. XXIV.7, *а*) от M к M'. По достижении точки M' раствор начинает обезвоживать этот гидрат; таким образом, раствор, гидрат $A \cdot nH_2O$ и безводный компонент А будут находиться в равновесии, и, пока весь гидрат не будет обезвожен, фигуративная точка раствора не сойдет со своего положения (точка M'). Когда же последние кристаллики гидрата исчезнут, фигуративная точка раствора сойдет с места и будет двигаться по тому же пути кристаллизации, но уже в поле безводного А, удаляясь от M' и приближаясь к M''. По достижении этой точки начнется совместное выделение А и С, фигуративная точка раствора пойдет по линии e_1E от M'' к E, и в последней точке произойдет окончательное высыхание раствора, причем будут выделяться совместно А, В и С. Если исходный раствор задан точкой N, то первым опять начинает кристаллизоваться $A \cdot nH_2O$. Затем, когда фигуративная точка раствора придет на линию p_2P, т. е. совпадет с точкой N', будет идти совместная кристаллизация $A \cdot nH_2O$ и В, а фигуративная точка раствора пойдет по линии p_2P по направлению к точке P. По достижении точки P начнется переход $A \cdot nH_2O$ в безводное А. Таким образом, раствор здесь находится в равновесии с тремя твердыми фазами $A \cdot nH_2O$, А и В; но при испарении $A \cdot nH_2O$ будет растворяться, а А и В будут выделяться, т. е. будет идти инконгруэнтный процесс: раствор $+ A \cdot nH_2O \rightarrow A + B$.

Равновесие будет условно-нонвариантным (пять фаз — 3 соли, раствор и пар при постоянной температуре). Когда весь гидрат $A \cdot nH_2O$ растворится, то равновесие станет моновариантным и будет происходить совместная кристаллизация В и А, причем фигуративная точка раствора пойдет по линии PE от P к E. В последней точке раствор высохнет окончательно, причем одновременно выделятся А, В и С.

Мы видим, что линия p_2P и точка P отвечают инконгруэнтному процессу и точка P является точкой превращения, или переходной. Решить вопрос, имеем ли мы дело с конгруэнтным или инконгруэнтным процессом, можно так же, как и при изучении плавкости тройных систем. Так, в точке E мы имеем раствор в равновесии с тремя твердыми фазами А, В, С; точка E попадает в треугольник ABC — значит, процесс конгруэнтный, и из раствора выделяются А, В и С. В точке P будет находиться раствор в равновесии с твердыми фазами $A \cdot nH_2O$, А и В. Треугольник, образованный фигуративными точками этих фаз, вырождается в отрезок AB, так как A является одновременно фигуративной точкой и вещества А, и $A \cdot nH_2O$. Точка P оказывается вне этого отрезка — вырожденного треугольника, и процесс является инконгруэнтным: раствор $+ A \cdot nH_2O \rightarrow A + B$.

На первый взгляд, может показаться, что приведенные рассуждения неправильны, так как в них при применении принципа центра тяжести не при-

нимается во внимание испарившийся растворитель. Надо, однако, иметь в виду, что на центральной проекции дается только состав солевой массы растворов; поэтому, когда пишем раствор M″, то подразумеваем солевую массу раствора M″, а когда пишем $A \cdot nH_2O$, то подразумеваем только то количество безводного A, которое входит в имеющееся количество гидрата этой соли.

Рассмотрим теперь случай, когда два вещества A и B дают соединение S (например, две соли образуют двойную соль). Это соединение может растворяться конгруэнтно или инконгруэнтно. На рис. XXIV.7, *б* изображена центральная проекция изотермической диаграммы растворимости в четверной системе, образованной тремя веществами A, B, C и растворителем D, когда вещества A и B образуют соединение S, растворяющееся конгруэнтно. В этом случае точка, отвечающая насыщенному раствору соединения S (а по свойству центральной проекции и самому этому соединению), лежит в его поле $e_1'E_1E_2e_2'$ (на ребре AB). Соединительная линия CS делит в этом случае проекцию диаграммы A—B—C на два треугольника ACS и BCS, отвечающие системам A—C—S—D и B—C—S—D. Каждая из полученных вторичных диаграмм A—S—C и B—S—C вполне аналогична диаграмме для того случая, когда растворимые вещества не образуют соединения (см. рис. XXIV.6, *б*).

На рис. XXIV.7, *б* изображены пути кристаллизации во всех полях нашей системы, причем стрелками указано направление движения фигуративных точек растворов при испарении. На диаграмме имеются две эвтоники E_1 и E_2, в которых происходит окончательное испарение раствора: в зависимости от положения фигуративной точки исходного раствора (в треугольнике ASC или треугольнике BSC) испарение оканчивается в той или другой эвтонике. Кроме этих двух нонвариантных точек, имеется еще третья — эвтоническая точка F квазитройной системы, образованной веществами S, C и растворителем D.

Несколько сложнее обстоит дело, когда соединение S растворяется инконгруэнтно (рис. XXIV.7, *в*). В этом случае фигуративная точка насыщенного раствора соединения S (эта же точка будет по свойству центральной проекции одновременно и фигуративной точкой самого соединения) лежит вне этого поля p_1PEe_1, и соединительная линия SC не производит триангуляции системы, т. е. не разделяет проекцию диаграммы на две части, отвечающие системам A—S—C и B—S—C. Эвтоническая точка здесь одна — E, другая нонвариантная точка не является эвтонической, а представляет собой переходную точку, которой отвечает инконгруэнтный процесс: раствор + + A → S + C. При этом процессе кристаллы A растворяются, а кристаллы S и C выделяются. Стрелки на рис. XXIV.7, *в* указывают направление движения фигуративных точек растворов при изотермическом испарении.

Аналогично можно проследить процесс изотермического испарения четверной системы с образованием инконгруэнтно плавящегося двойного соединения.

Кроме инконгруэнтного процесса в точке P, имеются еще инконгруэнтные процессы, протекающие при движении фигуративной точки раствора по пограничной кривой p_1P. Они идут по схеме: раствор + A → S. При этих процессах кристаллы A растворяются, а кристаллы S выделяются. Рассмотрим некоторые случаи.

1. Если фигуративная точка исходного раствора попадает в треугольник AFC, то первым начинает кристаллизоваться вещество A или C; затем вдоль пограничной кривой p_2P идет их совместная кристаллизация. Наконец, в точке P происходит растворение выпавшего вещества A и выделение веществ S и C; а так как исходный раствор богаче веществом A, чем это нужно для образования соединения S со всем имеющимся веществом B, то первым израсходуется раствор и останется смесь A, C и S — в точке P испарение закончится.

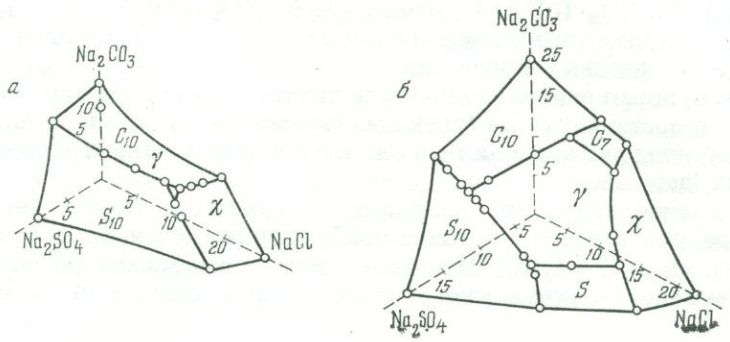


Рис. XXIV.8. Ортогональные проекции изотерм растворимости системы, образованной хлоридом, сульфатом и карбонатом натрия [2]
а — 15°; *б* — 25° С

2. Если фигуративная точка исходного раствора попадает в треугольник FPC, то процесс вначале идет так же, как в первом случае, но в точке P сначала израсходуется не раствор, а вещество А, т. е. в конце концов процесс в этой точке приводит к равновесию фаз С и S с раствором. Дальнейший процесс идет по линии PE, причем выделяются S и С. Наконец, в эвтонике E имеет место окончательное высыхание раствора, причем выделяются С, S и В.

3. Если фигуративная точка исходного раствора попадает в треугольник AFS и первым начинает выделяться A, то вдоль кривой p_1P идет растворение А и выделение S. В точке P продолжается растворение А, но, кроме S, выделяется еще С до полного высыхания раствора; в конце концов остаются А, S и С.

4. Если фигуративная точка исходного раствора попадает в треугольник SFP, то первым начинает выделяться А, затем вдоль кривой p_1P происходит растворение А и выпадение S. Когда фигуративная точка раствора приходит в P, то при продолжающемся растворении А происходит выделение S и С, а после окончательного растворения А вдоль кривой PE идет процесс совместной кристаллизации S и С. Процесс испарения оканчивается в эвтонике E.

5. Если фигуративная точка исходного раствора попадает в треугольник Sp_1P (сторона этого треугольника p_1P — кривая), то первым опять кристаллизуется А, далее вдоль кривой p_1P происходит растворение А и выделение S. Этот процесс заканчивается в некоторой точке кривой p_1P, например H. Точка H определяется пересечением прямой, соединяющей фигуративные точки насыщенного раствора соединения S и исходного раствора, с пограничными кривыми p_1P. Процесс ведет к полному растворению А, после чего продолжается выделение одного S, при этом фигуративная точка раствора идет по лучу HJ. По достижении этой точкой положения J начинается совместное выделение S и В. Испарение оканчивается в эвтонике E. Ход кристаллизации в том случае, когда фигуративная точка исходного раствора попадает в какое-либо другое место треугольника ABC, ничем не отличается от хода кристаллизации в случае образования конгруэнтно растворяющегося соединения.

Перейдем к рассмотрению реальной изотермы, образованной водой и тремя солями с общим ионом. На рис. XXIV.8, *а* и *б* изображены ортогональные проекции изотермической диаграммы растворимости в системе $NaCl—Na_2SO_4—Na_2CO_3—H_2O$ при 15 и 25° С [3]. На рис. XXIV.8, *а* видны четыре поля: NaCl (обозначено символом χ), двойной соли $2Na_2SO_4 \cdot Na_2CO_3$ (обозначено символом γ), $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ (символ S_{10}) и $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ (символ C_{10}), а на рис. XXIV.8, *б* — поля: NaCl (символ χ), $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ —

(символ S_{10}), $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ (символ C_{10}), Na_2SO_4 (символ S), $Na_2CO_3 \cdot 7H_2O$ (символ C_7) и, кроме того, двойной соли $2Na_2SO_4 \cdot Na_2CO_3$ (символ γ). Растворимость дана в весовых процентах.

Считаем нужным еще раз напомнить читателю, что если дана только одна проекция, то составы соответствующих растворов не могут быть прочитаны (для этого нужны две проекции), и она служит лишь иллюстрацией экспериментальных данных.

Более полное освещение вопросов, связанных с растворимостью трех солей в воде, в частности о методах изображения и расчетах, основанных на диаграммах, см. в [2—4, 10]. Некоторые методы изображения четверных систем как частного случая многокомпонентности приведены в гл. XXV.

ЧЕТВЕРНЫЕ ВЗАИМНЫЕ СИСТЕМЫ, В КОТОРЫХ ОДИН КОМПОНЕНТ — РАСТВОРИТЕЛЬ

XXIV.4. Понятия, связанные с диаграммами растворимости

Рассмотрим взаимную систему, образованную двумя солями без общих ионов с водой. Напомним, что взаимными системами называются системы, в которых может идти реакция обмена или вытеснения. В настоящей главе рассматриваются системы, называемые также взаимными водными, в которых могут идти только реакции обмена. Символически они изображены так: $A,B \parallel X,Y—H_2O$.

Пусть даны две соли AX и BY, между которыми в водном растворе идет реакция обмена [1]

$$AX + BY \rightleftarrows AY + BX. \qquad (I)$$

Рассмотрим систему, образованную этими двумя солями и водой. Тогда в результате реакции (I) соли AX и BY дадут соли AY и BX, и в системе будет пять составных частей (соли AX, BY, AY, BX и вода). Так как в нашей системе возможна химическая реакция, то она принадлежит ко второму классу, или к классу физико-химических систем (см. раздел II.4). Число компонентов в таких системах равно числу составных частей, уменьшенному на число независимых реакций, которые могут в них идти. Таким образом, данная система будет четырехкомпонентной, а не пятикомпонентной, как это могло бы показаться с первого взгляда. Состав такой четверной взаимной системы может быть задан содержанием трех солей и воды. Это означает, что состав солевой массы этой системы вполне определяется концентрациями трех солей, как в тройных взаимных системах (см. гл. XX).

Анализом солевой массы определяют количество ионов обоих знаков, далее делают пересчет на соли, которые выражаются числом моль-эквивалентов. Например, в системе $MgSO_4—NaCl—H_2O$ (символ такой системы $Mg,Na \parallel Cl, SO_4—H_2O$) содержание NaCl пересчитывают на Na_2Cl_2. Состав солевой массы пересчитывают на три соли так, как описано в разделе XX.1: тот ион, который содержится в наименьшем числе эквивалентов, соединяют с одним из ионов противоположного знака; в зависимости от того, какой ион противоположного знака выбран, получается та или другая тройка солей. В обеих тройках две соли общие.

Посмотрим теперь, каково максимальное число фаз, которые могут находиться в равновесии при тех или иных условиях. Поскольку между компонентами нет ни соединений, ни твердых растворов, в данной системе мо-

---

[1] Мы пишем в химическом уравнении знак равновесия, так как случай обратимой реакции является более общим; в частных случаях реакция может быть необратимой.

гут быть следующие семь фаз: кристаллы AX, AY, BX, BY, раствор, лед, пар. Система находится под давлением насыщенного пара, которое зависит как от температуры, так и от состава системы. При этих условиях нонвариантную систему образуют шесть фаз; все параметры (температура, давление, состав раствора) имеют определенные значения. В пространственной диаграмме, как мы знаем, такое состояние системы изобразится точкой. Точка, изображающая состояние равновесия шести фаз — четыре соли, связанные реакцией обмена, раствор, пар, — называется точкой инверсии, или точкой превращения. Обратим особое внимание на то, что этой точке отвечает вполне определенная температура. При более высоких или более низких температурах все шесть указанных фаз уже не могут находиться в равновесии друг с другом.

В точке инверсии пересекаются шесть кривых моновариантных равновесий (пять фаз): кривая равновесия пар—четыре соли, кривая равновесия четыре соли—раствор, и четыре кривые равновесия трех солей, раствора и пара. Этих кривых четыре, так как из четырех солей можно составить четыре комбинации по три (число сочетаний из четырех по три). Последние кривые являются кривыми растворимости. Если парообразная фаза отсутствует и давление остается постоянным, то равновесие в системе AX—BY—AY—BX—раствор возможно только при одной определенной температуре и оно условно-инвариантно; отвечающую ему точку назовем условной точкой инверсии (в дальнейшем слово «условно» мы будем опускать). В ней пересекаются четыре кривые моновариантного равновесия систем, образованных тремя твердыми солями и соответствующим раствором. Две из таких кривых лежат в областях более низких, а две другие — в областях более высоких температур, чем температура точки инверсии. При этом обе тройки солей, отвечающих кривым, идущим в одну и ту же сторону, содержат одну взаимную пару солей, а две другие тройки — другую. Например, если ниже точки превращения имеются два раствора, из которых один находится в равновесии с AX, BY, AY, а другой — с AX, BY, BX, то выше этой точки один раствор будет в равновесии с AY, BX, AX, а другой — с AY, BX, BY.

Мы видим, таким образом, что по каждую сторону от точки инверсии (по шкале температур) можно указать пару солей, которые являются общими в обеих тройках солей, находящихся в равновесии с соответствующими растворами. Эта пара солей носит название устойчивой, или стабильной пары. Выше точки инверсии этой парой будет одна из взаимных пар, а ниже — другая; так, в приведенном выше примере ниже точки инверсии стабильная пара — AX, BY, а выше — AY, BX. В точке инверсии обе пары одинаково устойчивы, т. е. при изменении температуры происходит превращение одной устойчивой пары солей в другую, что и оправдывает название этой точки.

Как видно, точка инверсии до некоторой степени аналогична точке превращения в системе, состоящей из воды и двух солей с общим ионом, в которой имеет место образование двойной соли; в такой системе (см. раздел XXI.3), с одной стороны (по шкале температур) от точки превращения устойчива двойная соль, а с другой — смесь твердых солей, из которых она образуется. В рассматриваемых четверных взаимных системах с одной стороны точки инверсии устойчива одна взаимная пара солей, а с другой — другая. Оказывается, эту аналогию можно провести далее: в рассмотренных ранее системах мы имели, кроме того, интервал превращения, т. е. интервал температур, ограниченный с одной стороны точкой превращения, а с другой — температурой, при которой двойная соль становится растворимой конгруэнтно.

В системах A, B‖X, Y—H_2O имеется аналогичный интервал температур, называемый также интервалом превращения, или переходным интервалом. Если температура лежит внутри этого интервала, то невозможно пригото-

вить раствор, насыщенный в отношении только одной пары солей, хотя бы эта пара и была стабильна при этой температуре. При соприкосновении воды со смесью солей этой пары происходит реакция обменного разложения и в результате ее — образование третьей твердой соли и четвертой — в растворе. Только в присутствии определенных концентраций этой четвертой соли соприкосновение раствора со стабильной парой не вызывает реакции обмена. Когда пройден интервал превращения, стабильная пара солей может при соприкосновении с водой дать раствор, насыщенный обеими солями, без образования третьей твердой соли: стабильная пара солей растворяется при этих условиях конгруэнтно, а внутри интервала превращения — инконгруэнтно. Таким образом, точка инверсии является границей двух интервалов превращения: вниз от нее расположен интервал превращения той взаимной пары солей, которая стабильна выше ее, а вверх от нее — интервал превращения противоположной взаимной пары, стабильной ниже этой точки.

Рассмотрим четверные взаимные системы, в которых происходит образование двойных солей. В этом случае мы имеем точку превращения, с одной стороны которой (по шкале температур) устойчива пара солей, а с другой — двойная соль и соли, которые образуются из этой пары в результате реакции обмена. Так, например, в системе, образованной водой, сульфатом натрия и хлоридом калия, возможна реакция

$$2Na_2SO_4 \cdot 10H_2O + 3KCl \rightleftarrows K_3Na(SO_4)_2 + 3NaCl + 20H_2O.$$

Для этой реакции при 4,4° С в системе имеется точка превращения, ниже которой в присутствии раствора устойчивы глауберова соль $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ и хлорид калия, а выше — глазерит $K_3Na(SO_4)_2$ и хлорид натрия.

Вернемся к системам в которых не образуются двойные соли. Если провести сечения пространства диаграммы изотермическими поверхностями, то в точке инверсии получится звезда, в которой сходятся четыре поля отдельных солей и четыре пограничные линии, отвечающие равновесию раствора с двумя солями. Выше и ниже этой точки на изотермических сечениях будем иметь по две звезды, в которых сходятся по три поля и по три пограничные кривые. Более детальное рассмотрение строения диаграмм взаимных водных систем дано ниже.

XXIV.5. Диаграммы растворимости водных взаимных систем, построенные по способам Левенгерца и Иенеке

При построении диаграмм по способу Левенгерца концентрации выражают числом моль-эквивалентов солей, приходящихся обычно на 1000 молей или на 1000 *г* воды, а за оси координат принимают четыре ребра полуоктаэдра, сходящиеся в одной вершине.

В октаэдре можно провести три диагональных квадратных сечения — на рис. XXIV.9 *ABCD*, *AOCO'* и *BODO'*; ребра наклонены к этим сечениям под углом в 45°. Длина диагоналей в квадратных сечениях *AC*, *BD* и *OO'* равна длине ребра, умноженной на $\sqrt{2}$, например $AC = AD\sqrt{2}$.

Для получения изображения по методу Левенгерца пользуются половиной октаэдра, отсекаемой диагональной плоскостью *ABCD*, обычно нижней, хотя, конечно, можно воспользоваться и верхней половиной. На рис. XXIV.10, *а* изображен такой полуоктаэдр. Принимаем его вершину *O* за фигуративную точку воды. Ребра октаэдра обозначаем формулами солей, расположив их так, чтобы пары солей, стоящие в одной части уравнения реакции обмена (AX и BY, с одной стороны, BY и AX, с другой) соответствовали бы противоположным, а не соседним ребрам.

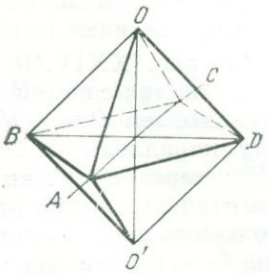
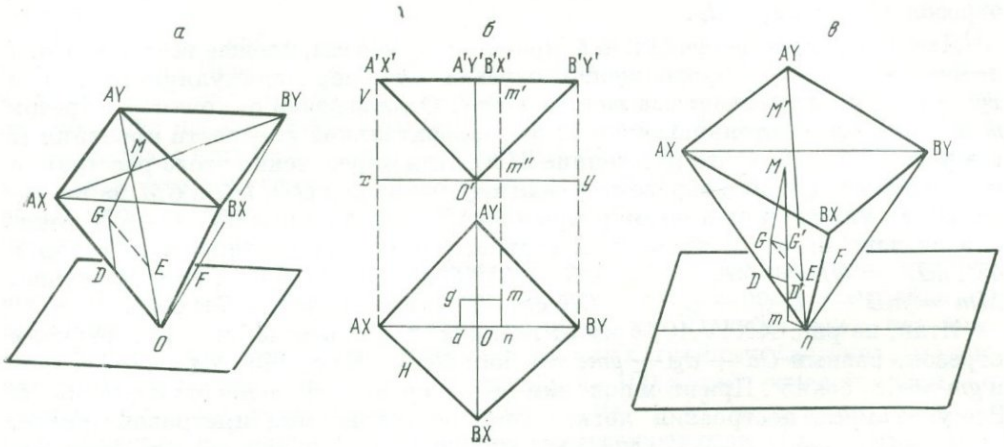


Рис. XXIV.9. Октаэдр и квадратные сечения в нем

Рис. XXIV.10. Полуоктаэдр для изображения системы A, X‖B, Y—H_2O (по Левенгерцу) и его ортогональные проекции

а — вид полуоктаэдра;
б — построение горизонтальной и вертикальной проекции;
в — вспомогательная диаграмма для построения вертикальной проекции



Откладываем по ребрам от точки O концентрации трех солей, через которые выражен состав раствора: AX, AY, BY. Получены точки D, E, F. Далее складываем геометрически векторы OD, OE и OF; для этого через точку D проводим прямую DG, параллельную ребру O—AY, и откладываем на ней отрезок DG, равный отрезку OE. Через точку G проводим прямую GM, параллельную ребру O—BY, и откладываем на ней отрезок GM, равный отрезку OF. Полученная точка M и является фигуративной точкой нашей системы в пространстве.

Теперь покажем, как получить изображение этой фигуративной точки на плоскости. Для этой цели применяют ортогональные проекции (см. Приложение) на горизонтальную H и вертикальную V плоскости. В качестве первой выбирают горизонтальную плоскость, проходящую через вершину полуоктаэдра O, а в качестве второй — плоскость, параллельную одному из диагональных сечений полуоктаэдра O—AX—BY или O—AY—BX. Примем за вертикальную плоскость проекций плоскость, параллельную O—AX—BY. Расстояние ее от указанного диагонального сечения принципиально безразлично, поэтому ее выбирают так, чтобы на рисунке горизонтальная и вертикальная проекции не накладывались друг на друга. Рисунок XXIV.10, *б* представляет собой эпюр (см. гл. XXI), причем xy — ось проекций, т. е. линия пересечения плоскостей H и V.

Рассмотрим сначала горизонтальную проекцию. Квадратное сечение AX—AY—BY—BX нашего полуоктаэдра (см. рис. XXIV.10, *а*) проектируется в натуральную величину в виде квадрата AX—AY—BY—BX. Ребра O—AX, O—AY, O—BY, O—BX проектируются в виде половинок диагоналей этого квадрата с искажением:

$$O\text{—AX}=O\text{—AY}=O\text{—BY}=O\text{—BX}=(O'\text{—A'X'})\cdot\cos 45^\circ=\tfrac{1}{2}(O'\text{—A'X'})\sqrt{2}.$$

Угол наклона ребер к горизонтальной плоскости равен 45°, и, следовательно, для получения величин горизонтальных проекций следует величины наших отрезков (на рис. XXIV.10, *а* OD, OE, OF) помножить на $\cos 45° = \sqrt{2}/2$. Сделаем это построение (см. рис. XXIV.10, *б*): от точки O по направлению к AX откладываем $Od = OD \cos 45°$; через полученную точку d проводим прямую dg, параллельную O—AY, и откладываем на ней отрезок dg, равный $DG \cos 45°$; через полученную точку g проводим прямую, параллельную O—BY, и откладываем на ней отрезок gm, равный $GM \cos 45°$. Таким образом, получаем точку m — горизонтальную проекцию точки M. Легко видеть, что можно было бы эти проекции заменить более простыми, отложить от точки O по направлению к BY отрезок $On = gm - Od$, через полученную точку n провести прямую, параллельную прямой O—AY, и отложить на ней отрезок nm, равный dg.

Для получения вертикальной проекции замечаем, прежде всего, что она лежит на линии — продолжении отрезка nm, перпендикулярного к оси xy; эта линия пересекает ось xy в точке m''. Откладываем от точки m' отрезок $m'm''$, равный расстоянию точки M от горизонтальной плоскости проекции H (на рис. XXIV.10, *в* это расстояние Mm). Для определения этого расстояния поступаем следующим образом: проектируем отрезки OD, DG и GM на вертикальную линию и получаем ребра O—AX, O—AY, O—BY, O—BX (они, как сказано выше, наклонены к вертикальному направлению под углом в 45°: $mD' = OD \cos 45°$, $D'G' = DG \cos 45°$, $G'M = GM \cos 45°$). Следовательно, $Mm = mD' + D'G' + G'M = OD \cos 45° + DG \cos 45° + GM \cos 45°$.

Итак, на рис. XXIV.10, *б* мы от точки m'' должны отложить по вертикали отрезок, равный $Od + dg + gm$, так как $Od = OD \cos 45°$, $dg = DG \cos 45°$ и $gm = GM \cos 45°$. При этом получим m' — вертикальную проекцию точки M. Все указанные построения легко выполняются на миллиметровой бумаге.

Заметим, что квадрат AX—AY—BY—BX на горизонтальной проекции и треугольник A′X′—O'—B′Y′ на вертикальной обычно не изображаются на диаграмме, так как они не нужны. Вместо того, чтобы откладывать величины отрезков, умноженные на $\cos 45°$, откладывают величины отрезков, т. е. концентрации, если взять масштаб вместо единицы $1/\cos 45°$.

На практике, чтобы изобразить на плоскости состав раствора, концентрации которого выражены количествами моль-эквивалентов трех солей AX, AY, BY, приходящихся на 1000 молей или 1000 *г* воды, берут две прямые, пересекающиеся под прямым углом в точке O, обозначают полученные четыре отрезка формулами солей, расположив по одной прямой соли без общего иона (AX слева, BY справа, AX наверху, BX внизу). От точки O откладывают влево концентрацию AX (Od); из точки d проводят перпендикуляр к прямой AX—O—BY и откладывают на нем в сторону AY отрезок dg, изображающий концентрацию AY; через точку g проводят прямую, параллельную AX—O—BY, и откладывают на ней отрезок gm, выражающий концентрацию BY. Точка m — горизонтальная проекция точки M в пространственной диаграмме.

Однако точка m изображает состав не только интересующего нас раствора, как видно по способу ее получения. Для одозначного изображения необходима еще вертикальная проекция. Чтобы построить последнюю, проводят параллельно линии AX—BY прямую xy на некотором расстоянии (чтобы проекции не наложились одна на другую). Через точку m проводят в направлении xy вертикальную линию; от точки ее пересечения m'' с линией xy откладывают отрезок $m'm'' = Od + dg + gm$. Конец полученного отрезка m' и будет вертикальной проекцией. Легко видеть, что вертикальная проекция дает сумму всех трех концентраций. Обозначим ее через v. Горизонтальная же проекция дает концентрацию AY (c) и разность между концентрацией AX (a) и BY (b). Если точка m находится, как на рис. XXIV.10, *б*, в тре-

угольнике BY—*O*—AY, то $b > a$. Из обеих проекций следует:

$$v - c = a + b, \qquad b - a = k,$$

причем k находим по горизонтальной проекции. Из двух уравнений с двумя неизвестными определяем a и b. Таким образом, две проекции определяют состав однозначно.

Обычно при изображении изотерм довольствуются горизонтальной проекцией, так как она наглядно отражает ход кристаллизации. Пользуясь полуосями *O*—AX, *O*—AY, *O*—BY, *O*—BX как прямоугольными координатами, изображают растворимость в четырех оконтуривающих тройных простых водных системах (AX—AY—H_2O, AY—BY—H_2O и т. д.), как показано на приводимых далее (в разделе XXIV.7) диаграммах Левенгерца реальных систем.

Два метода изображения растворимости в системах A,B‖X,Y+H_2O, предложенные Иенеке, основаны, как методы изображения состояния тройных взаимных систем, на использовании четырехугольной или треугольной призмы. Оба метода требуют выражения состава солей массы и изображения его в квадрате или треугольнике способами, описанными в гл. XX. Диаграмма в виде четырехугольной призмы получается, если, изобразив состав солевой массы в квадрате, восставить перпендикуляры, отложить на них отрезки, выражающие число молей воды, приходящееся на 100 *моль-* или *ион-экв* солевой массы, провести через концы этих перпендикуляров поверхность. Полученная пространственная диаграмма даст непосредственно не величину растворимости, а величину, ей обратную. Подобно тому, как описано в гл. XXII для растворимости в простых тройных системах, можно вместо числа молей воды m, приходящихся на 100 молей солевой массы, по перпендикулярам откладывать $N = 100\ m/(100 + m)$, т. е. мольную долю воды в растворе. Полученную поверхность рассекают горизонтальными плоскостями, отвечающими одинаковому содержанию воды, т. е. изогидричными поверхностями. Сечения с поверхностями дают линии, называемые изогидрами. Точки и линии поверхности ортогонально проектируются на квадрат составов солевой массы; числовые отметки при изогидрах дополняют диаграмму.

При изображении диаграммы растворимости по Иенеке, кроме горизонтальной проекции поверхности растворимости, иногда применяют вертикальную проекцию на одну из боковых граней призмы с квадратной диаграммой состава солевой массы в основании. Однако эта проекция применяется сравнительно редко, и мы на ней останавливаться не будем. Она описана, например, в книге [2, стр. 154].

Отметим одно достоинство диаграммы Иенеке по сравнению с диаграммой Левенгерца: чтение состава, отвечающего фигуративной точке, в первой диаграмме значительно проще, и, кроме того, для построения этой диаграммы не обязательно требуется пересчет ионного состава на молекулярный (всегда несколько произвольного).

Вторая изотермическая диаграмма Иенеке — треугольная призма — подобна описанной в гл. XX для изображения тройной взаимной системы A,X‖B,Y (см. раздел XX.1). Отличие состоит в том, что на перпендикулярах к основанию откладываются не температуры [1], а число молей воды, соответствующее 100 *моль-экв* солевой массы. Через концы перпендикуляров проводится изотермическая поверхность, которая рассекается горизонтальными плоскостями, отвечающими одинаковому содержанию воды. В сечении получаются изогидры. Точки и линии поверхности проектируются ортогонально с числовыми отметками на плоскость треугольника составов.

---

[1] Напомним, что строится изотермическая диаграмма.

Вся диаграмма расположится в трапеции AY—AX—BX—BY; часть же треугольника, расположенная над этой трапецией (треугольник X—AX—BX), не имеет реального значения. В приведенных ранее диаграммах (см. раздел XX.1) этот треугольник находится внизу слева. Само собой разумеется, что эти диаграммы можно повернуть, и поэтому треугольник X—AX—BX, не имеющий реального значения, не обязательно должен быть сверху. Полученная трапеция вполне аналогична квадратной диаграмме Иенеке. Обе

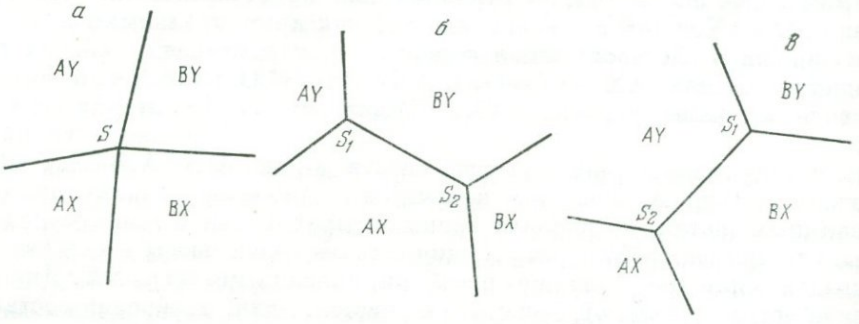


Рис. XXIV.11. Схема структуры поверхности растворимости

а — при температуре точки инверсии; *б*, *в* — при температурах по разные стороны от температуры точки инверсии

диаграммы Иенеке представлены в разделе XXIV.7 в применении к реальным системам.

Перейдем к структурам диаграмм Левенгерца и Иенеке. Поверхность растворимости и в той, и в другой должна состоять из четырех полей, так как в нашей системе участвуют четыре соли, и мы предполагаем, что полиморфных превращений нет и никаких соединений (гидратов, двойных солей) не образуется. Эти четыре поля смыкаются друг с другом на пограничных линиях, отвечающих равновесию двух твердых солей с раствором (двояко насыщенный раствор). Здесь, прежде всего, может быть случай, когда поверхность растворимости представляет собой звезду (см. гл. XVI) из четырех полей и четырех пограничных линий; этот случай отвечает точке инверсии и схематически изображен на рис. XXIV.11, *а*; вершине звезды S соответствуют четыре твердые фазы (AX, AY, BX, BY), находящиеся в равновесии с раствором состава S. Кроме этого случая, мыслимы еще структуры поверхности растворимости, изображенные на рис. XXIV.11, *б* и *в*. Структура рис. XXIV.11, *б* отвечает стабильной паре солей AX, BY, а рис. XXIV.11, *в* — стабильной паре AY, BX. На каждой диаграмме четыре поля и пять пограничных линий. Эти структуры отвечают температурам, лежащим по разные стороны от точки инверсии. На обеих фигурах имеются по две точки (S_1 и S_2), отвечающие равновесиям трех твердых фаз с раствором. Структура плоских диаграмм по Левенгерцу и Иенеке та же, что и структура поверхности растворимости, что совершенно ясно из способа построения последней.

XXIV.6. Пути кристаллизации четверных водных взаимных систем; сравнение диаграмм Левенгерца и Иенеке

Ознакомившись со схемами структур поверхностей растворимости, перейдем к более детальному изучению этих диаграмм.

На рис. XXIV.12, *а* показана пространственная диаграмма Левенгерца вместе с ее горизонтальной проекцией, а на рис. XXIV.12, *б* изображена эта проекция отдельно. Чтобы изобразить на диаграмме Левенгерца процесс

изотермического испарения раствора, следует в пространственной диаграмме соединить фигуративную точку данного раствора с вершиной полуоктаэдра, т. е. с фигуративной точкой O чистой воды (на рис. XXIV.12, *а* не обозначена), и полученную линию продолжить до пересечения с изотермической поверхностью растворимости. Точка пересечения покажет состав раствора в тот момент, когда начнется кристаллизация одной из солей. Само собой разумеется, что при этом начнется выделение той соли, в поле которой будет лежать указанная точка пересечения.

Для изображения геометрического места фигуративных точек растворов, получающихся в процессе дальнейшего изотермического испарения, следует через ребро полуоктаэдра, соединяющее вершину O с вершиной выделяющейся соли, и через полученную выше точку пересечения провести плоскость. Пересечение этой плоскости с соответствующим полем диаграммы дает путь кристаллизации, который вообще говоря будет кривой линией, так как поля на поверхности растворимости — в общем случае кривые поверхности. Пересечение полученного пути кристаллизации с соответствующей пограничной кривой укажет начало совместной кристаллизации двух солей при продолжающемся испарении, и дальнейший путь кристаллизации совпадет с соответствующей пограничной кривой. Когда фигуративная точка раствора придет в одну из точек S_1 или S_2 (см. рис. XXIV.11, *б* или *в*), произойдет окончательное испарение раствора с одновременным выделением трех солей, в двух тройках солей две соли — стабильная пара. До конца испарения состав раствора уже больше не будет изменяться. Таким образом, точки S_1 и S_2 отвечают растворам с максимальным содержанием суммы солей и минимальным давлением пара, т. е. являются эвтоническими точками. Как увидим далее, одна из точек S_1 и S_2 может быть переходной и, если при испарении раствор доходит до нее, то испарение может в ней и не закончиться. Во всех случаях в точках S_1 и S_2 кристаллизуются три соли, причем одна пара — общая для обеих точек (стабильная пара). При температуре точки инверсии точки S_1 и S_2 сливаются в точку S, последняя является эвтонической точкой.

Приведенные здесь приемы построения путей кристаллизации вполне отвечают приемам, описанным выше для растворимости простых четверных систем.

Рассмотрим теперь те же пути кристаллизации на плоской диаграмме, т. е. на проекциях пространственной диаграммы Левенгерца. Пусть на рис. XXIV.13 $abcd$ — горизонтальная, $a'b'c'd'$ — вертикальная проекция поля $ABCD$ (самого поля $ABCD$ на эпюре нет), которое мы первоначально для упрощения принимаем плоским [1], а m и m' — соответствующие проекции фигуративной точки M исходного раствора, найденные методом, указанным в предыдущем разделе. Соединяем прямой точку M пространственной модели с вершиной полуоктаэдра O и находим по правилу, данному в курсах начертательной геометрии, пересечение этой прямой с плоскостью поля $ABCD$. На эпюре (см. рис. XXIV.13) соединяем точку O с проекциями точек m и m'. Линию Om продолжаем до пересечения с проекциями двух пограничных кривых, ограничивающих поле $ABCD$, например с проекциями ab и dc в точках n и p, и находим отвечающие им вертикальные проекции n' и p'. Для этого из точек n и p опускаем перпендикуляры на ось проекции xy и продолжаем их до пересечения с соответствующими вертикальными проекциями $a'b'$ и $c'd'$ в точках n' и p', а через точки n' и p' проводим прямую $n'p'$; пересечение ее с линией Om' и будет вертикальной проекцией q' искомой точки пересечения Q линии OM с полем $ABCD$ в полутетраэдре. Чтобы найти ее горизонтальную проекцию, опускаем из q' перпендикуляр на ось проекций xy; пересечение его q с линией Om и будет искомой горизонтальной про-

[1] Если поле плоское, то проекции его вершин не могут быть заданы вполне произвольно.

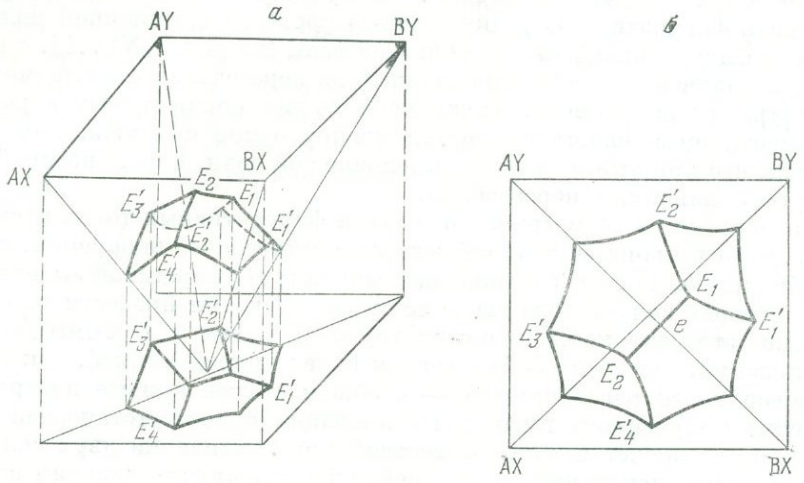


Рис. XXIV.12. Поверхность растворимости в системе A,B ‖ X,Y—H_2O по Левенгерцу

а — вид пространственной диаграммы;
б — горизонтальная ортогональная проекция диаграммы Левенгерца

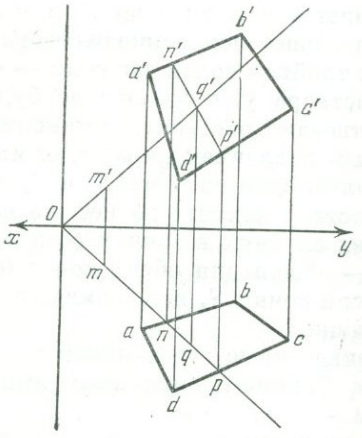


Рис. XXIV.13. Определение пути кристаллизации на плоской диаграмме Левенгерца

екцией. Если окажется, что одна из проекций q или соответственно q' лежит вне проекции поля $abcd$, соответственно $a'b'c'd'$, то это значит, что линия OM не пересекает поля $ABCD$ и следует искать совершенно таким же методом ее пересечение с другим полем.

Если поле — не плоскость, а кривая поверхность, то можно искать соответствующую точку пересечения по правилам, изложенным в курсах начертательной геометрии, или же принять, если это возможно, часть поля за плоскость и произвести указанное выше построение. Мы видим, таким образом, что нахождение проекций фигуративной точки исходного раствора в проекции данного поля отнюдь не является гарантией, что первой будет выделяться соответствующая этому полю соль, и вопрос о выделении соли решается довольно сложным построением. Это является недостатком диаграмм Левенгерца. Что же касается диаграмм Иенеке, то сам этот вопрос, как мы увидим ниже, решается просто — без всяких построений.

Далее, чтобы найти путь кристаллизации в поле той или иной соли, следует отыскать, как было указано выше, пересечение поверхности поля с плоскостью, проходящей через точку, в которой начинается кристаллизация, и соответствующее ребро полуоктаэдра. Эту плоскость следует задать в пространстве указанным ребром полуоктаэдра и фигуративной точкой раствора в тот момент, когда только что началось выделение соли. Таким образом,

нахождение пути кристаллизации одного компонента на эпюре сводится к решению задачи о пересечении поверхности с плоскостью по правилам, излагаемым в курсе начертательной геометрии. Однако если соответствующее поле представляет собой плоскость, то задача эта решается просто: путь кристаллизации в этом случае представляет собой прямую, проходящую через точку, отвечающую насыщенному раствору данной соли в двойной системе вода—соль (полюс данного поля), и через точку, отвечающую началу кристаллизации. Когда фигуративная точка раствора достигнет точки пересечения пути кристаллизации с соответствующей пограничной кривой, то начнется совместная кристаллизация двух солей (конгруэнтный процесс) или растворение одной и выделение другой соли (инконгруэнтный процесс). Фигуративная точка раствора пойдет по этой пограничной кривой в направлении к эвтонической или к переходной точке; по достижении эвтоники начнется последняя стадия процесса — одновременная кристаллизация трех солей до полного высыхания раствора.

Переходной точке отвечает процесс растворения одной соли и выделения двух других. Этот процесс может закончиться по-разному: или полным высыханием раствора (остается смесь трех солей), или полным растворением одной соли; тогда за этим последует конгруэнтный процесс выделения двух солей, фигуративная точка двигается по соответствующей пограничной кривой и приходит в эвтонику. Процесс заканчивается одновременной кристаллизацией трех солей, две из которых были в равновесии с раствором, соответствующим переходной точке. Если фигуративная точка исходного состава лежит на диагонали, отвечающей стабильной паре, но проходящей не только через поле этой пары, то раствор при испарении окончательно закристаллизуется в смесь солей этой пары, дойдя до переходной точки (но не в ней).

Диагональ, соединяющая на плоской диаграмме Левенгерца (и Иенеке) фигуративные точки насыщенных растворов стабильной пары, называется стабильной, если она пересекает только два поля — поля солей стабильной пары. На рис. XXIV.12, *б* диагональ AY—BX — стабильная. Если к насыщенному раствору одной из таких солей AY прибавить другую соль BX, то взаимодействие между солями не будет происходить, и мы при испарении раствора придем к точке *е*, которая является эвтоникой квазитройной системы — части четверной взаимной.

На рис. XXIV.14 изображены горизонтальные проекции диаграммы Левенгерца при разных температурах. Буквенные обозначения, если нет особых оговорок, на всех четырех рисунках одинаковы.

Рисунок XXIV.14, *а* отвечает температуре, лежащей вне интервала превращения. Стабильная диагональ здесь AX—BY; нонвариантные точки E_1 и E_2 при этой температуре — эвтоники четверной системы; E_1', E_2', E_3' и E_4' — эвтоники тройных систем, образованных двумя солями с общим ионом и водой; кроме того, имеется еще эвтоника *е* квазитройной системы $AX—BY—H_2O$.

Рисунок XXIV.14, *б* отвечает температуре на границе интервала превращения. В точке E_1, лежащей на стабильной диагонали AX—BY, эвтоника переходит в переходную точку и наоборот.

Рисунок XXIV.14, *в* отвечает температуре, лежащей внутри интервала превращения. Точка E_1 является уже не эвтоникой, а переходной точкой: при изотермическом испарении в ней происходит растворение соли BX и выделение солей AX и BY.

Рисунок XXIV.14, *г* отвечает температуре точки инверсии здесь мы имеем лишь одну нонвариантную точку — эвтонику *E*.

По другую сторону температур от точки инверсии картина аналогична, но стабильной парой солей будут соли AY и BX.

При этом внутри интервала превращения нет стабильной диагонали, т. е. нет квазитройной системы. Диагонали AX—BY и AY—BX на рис. XXIV.14, *г*

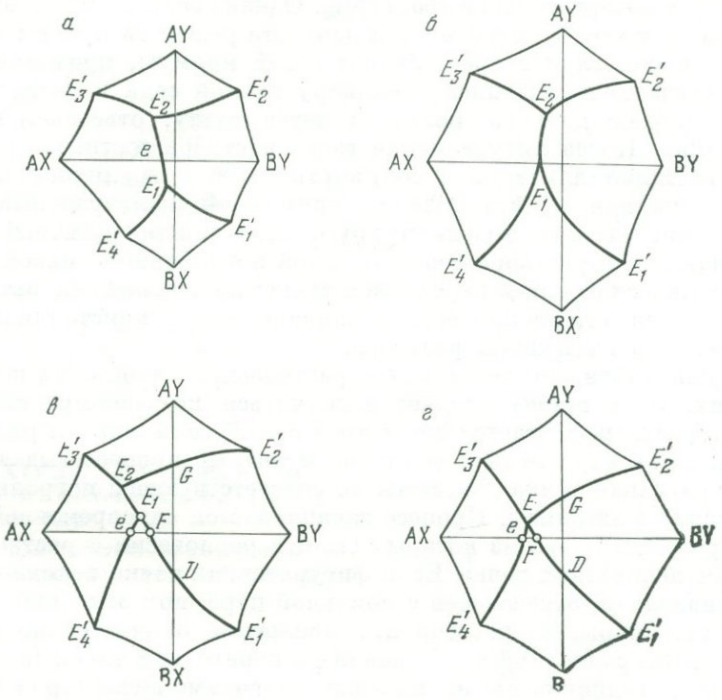


Рис. XXIV.14. Горизонтальные проекции диаграммы Левенгерца при различных температурах

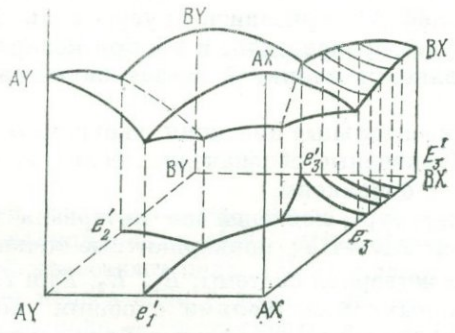


Рис. XXIV.15. Вид пространственной диаграммы Иенеке и ее проекции в квадрате

проходят через три поля, но не через два, как это должно было бы быть для стабильной диагонали, и ни на одной из них нет эвтонической точки. Однако в четверной взаимной системе внутри интервала превращения есть стабильная пара солей, так как в двух тройках солей, кристаллизующихся в эвтонике и в переходной точке, две соли общие. Их поля соприкасаются вдоль линии вторичных выделений, переходная точка — эвтоника. На рис. XXIV.14, *в* вдоль линии E_1E_2 нестабильная диагональ, отвечающая стабильной паре, отсекает в поле, пересекаемом ее средней частью, со стороны нонвариантной точки треугольник (его две стороны кривые), а вторая диагональ — четырехугольник, что видно на рис. XXIV.14, *б*. При температуре инверсии, когда обе пары стабильны (но, как видно из рис. XXIV.14, *г*, ни одна диагональ не может быть названа стабильной), обе диагонали со стороны эвтоники отсекают треугольники.

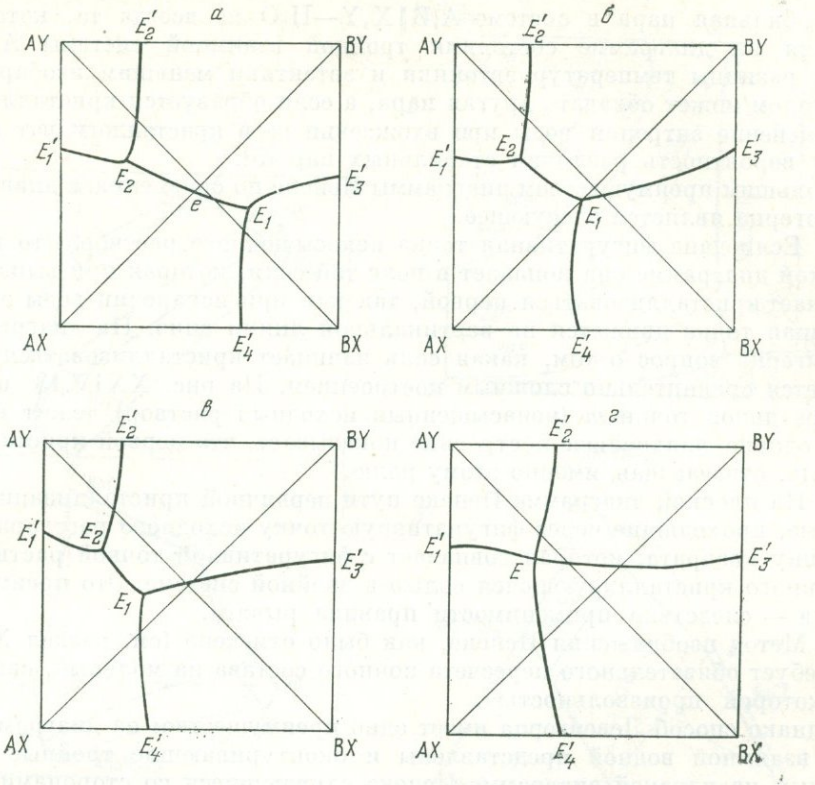


Рис. XXIV.16. Плоская квадратная диаграмма растворимости Иенеке при различных температурах

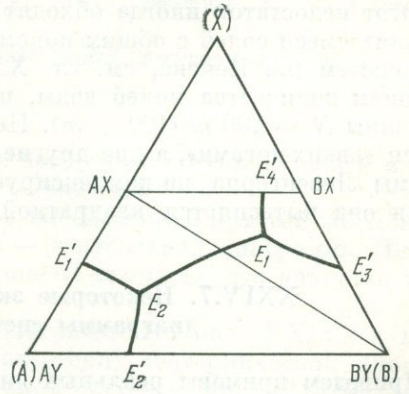


Рис. XXIV.17. Проекция диаграммы в трехгранной призме Иенеке для четверных взаимных систем

На рис. XXIV.15 представлены пространственная и плоская диаграммы Иенеке. На обеих нанесены изогидры для поля BX. Плоская диаграмма, как сказано выше, полученная из пространственной путем ортогонального проектирования, напоминает топографическую карту.

На рис. XXIV.16, *а* изображена такая диаграмма для температуры, находящейся вне интервала превращения, на рис. XXIV.16, *б* — для температуры границы интервала превращения, на рис. XXIV.16, *в* — внутри этого интервала, а на рис. XXIV.16, *г* — для точки инверсии. Особенности этих диаграмм аналогичны особенностям соответствующих диаграмм Левенгерца (см. рис. XXIV.16).

На рис. XXIV.17 дана проекция треугольной призмы — треугольная плоская диаграмма Иенеке. Ее часть, имеющая реальное значение,— трапеция AX—BX—BY—AY — повторяет квадратную диаграмму Иенеке.

Стабильная пара в системе $A,B \| X,Y—H_2O$ не всегда та, которая находится на диаграмме состояния тройной взаимной системы $A,B \| X,Y$. Из-за разницы температур эвтоники и эвтектики меньшим изобарным потенциалом может обладать другая пара, а если образуется кристаллогидрат, то изменение энтропии воды при вхождении ее в кристаллогидрат еще увеличит вероятность различия стабильных пар [5].

Большим преимуществом диаграммы Иенеке по сравнению с диаграммами Левенгерца является следующее.

1. Если дана фигуративная точка ненасыщенного раствора, то в первой плоской диаграмме она попадает в поле той соли, которая при выпаривании начинает кристаллизоваться первой, так как при испарении воды эта фигуративная точка движется по вертикальной линии вниз. На диаграмме же Левенгерца вопрос о том, какая соль начинает кристаллизоваться первой, решается сравнительно сложным построением. На рис. XXIV.13 проекция фигуративной точки m (ненасыщенный исходный раствор) лежит вне поля *abcd*, однако дальнейшее построение показывает, что первой кристаллизуется соль, отвечающая именно этому полю.

2. На плоской диаграмме Иенеке пути первичной кристаллизации всегда прямые, проходящие через фигуративную точку исходного раствора и через вершину квадрата, которая совпадает с фигуративной точкой раствора, насыщенного кристаллизующейся солью в двойной системе. Это преимущество метода — следствие применимости правила рычага.

3. Метод изображения Иенеке, как было отмечено (см. раздел XXIV.5), не требует обязательного пересчета ионного состава на мольный, связанного с некоторой произвольностью.

Однако способ Левенгерца имеет одно преимущество: на диаграмме вместе с взаимной водной представлены и оконтуривающие тройные простые системы, на плоской диаграмме Иенеке сливающиеся со сторонами квадрата. Этот недостаток иногда обходят тем, что на сторонах квадрата, изображающих смеси солей с общим ионом, строят диаграммы растворимости тройных систем (по Иенеке, см. гл. XXI), откладывая по перпендикулярам к сторонам количества молей воды, приходящихся на 100 *ион-экв* солей, или величины $N = 100\ m/(100 + m)$. Неудобство то, что одна из диаграмм оказывается «вверх ногами», а две другие боком. Приведенное преимущество диаграммы Левенгерца не компенсирует ее недостатков, и поэтому в последнее время она вытесняется квадратной диаграммой Иенеке.

XXIV.7. Некоторые экспериментально полученные диаграммы систем $A,B \| X,Y + H_2O$

Приведем примеры реальных диаграмм, ставшие основой ряда химико-технологических процессов. Диаграммы, относящиеся к хлоридам и сульфатам натрия, калия и магния, перевели на новый уровень представления о процессах, протекающих в природных соляных водоемах, и дали ключ к познанию соляных отложений. Для каждой системы даются диаграммы по Левенгерцу и по Иенеке (буквенные обозначения на тех и других диаграммах одинаковы).

На рис. XXIV.18, *а* изображены горизонтальная и вертикальная проекции диаграммы Левенгерца для взаимной системы, образованной при 15°С водой, хлоридом натрия и бикарбонатом аммония. В этой системе может идти реакция обмена

$$NaCl + NH_4HCO_3 \rightleftarrows NH_4Cl + NaHCO_3.$$

Эта диаграмма изучена Федотьевым [6] и имеет большое значение для разъяснения аммиачносодового процесса. Концентрации даны в грамм-молях солей

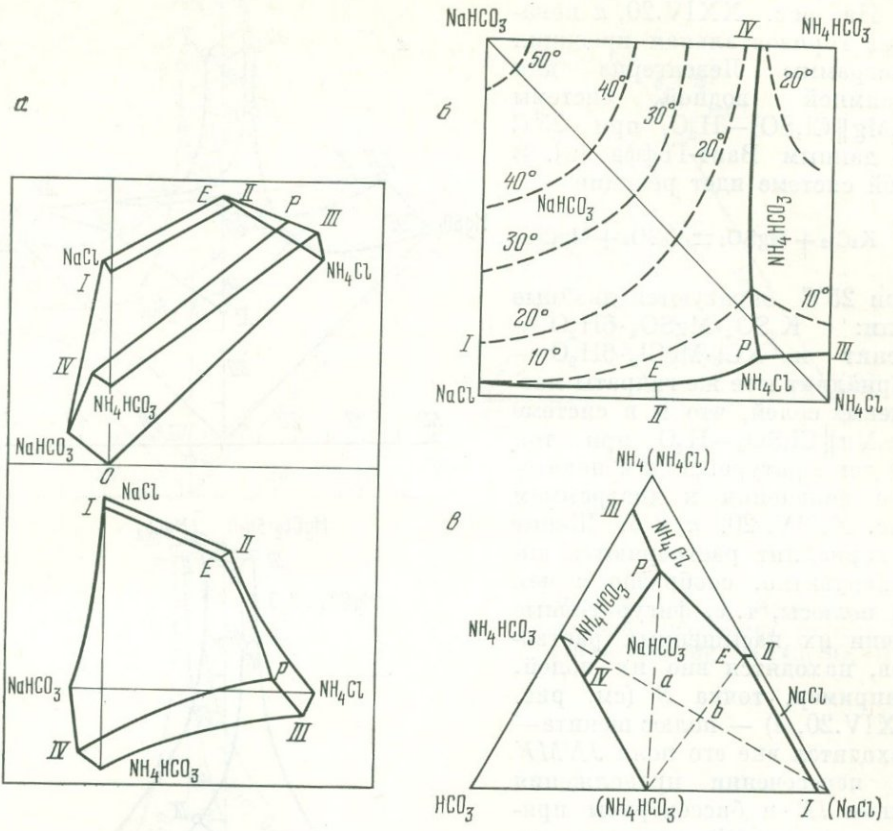


Рис. XXIV.18. Изотермические плоские диаграммы растворимости системы $Na,NH_4 \parallel HCO_3,Cl—H_2O$ при 15° С [6]

на 1000 *г* воды. На диаграмме имеются две нонвариантные точки *P* и *E*, из которых первая переходная, а вторая — эвтоническая.

На рис. XXIV.18, *б* показаны для той же системы и при той же температуре квадратная, а на рис. XXIV.18, *в* — треугольная диаграммы Иенеке. На последней нонвариантные точки соединены прямыми, что является упрощением.

Приведем примеры более сложных диаграмм. На рис. XXIV.19, *а* и *б* изображены проекции построенной по Левенгерцу изотермической диаграммы растворимости при 25° и 0°С взаимной системы $Mg,Na \parallel Cl,SO_4+H_2O$, изученной Курнаковым и Жемчужным [7]. В этой системе может идти реакция

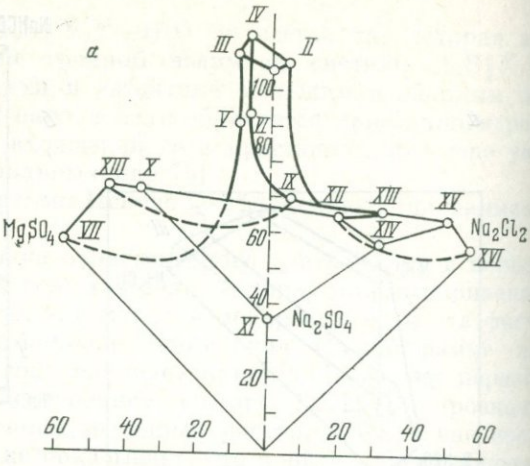
$$Na_2Cl_2 + MgSO_4 \rightleftarrows Na_2SO_4 + MgCl_2.$$

При 0° С образуются кристаллогидраты: $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ — минерал бишофит, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ — эпсомит, или рейхардит, $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ — глауберова соль, или мирабилит. При 25°С, кроме того, из растворов выделяются двойная соль $Na_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4H_2O$ — астраханит, гидрат $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ — сакиит и безводный Na_2SO_4 — тенардит. На обеих изотермах точка *IV* — эвтоника. Подробное описание системы имеется в оригинальной статье [7], менее подробное — в книге [8].

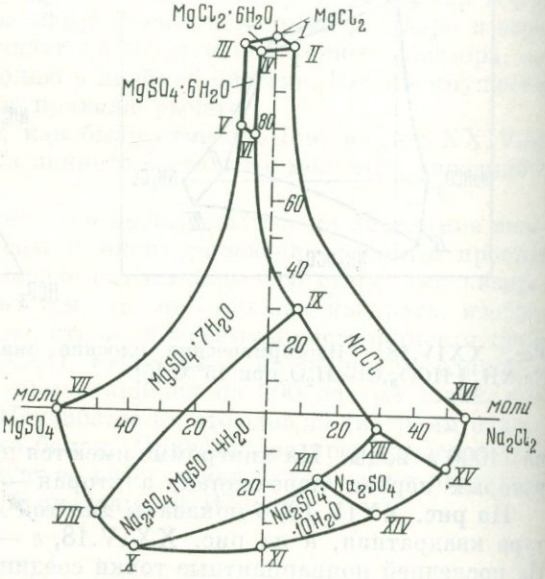
На рис. XXIV. 19, *в* изображена треугольная диаграмма Иенеке для той же системы при 0° С. Подробное описание ее дано в книге Альтгаммера [4, стр. 95—105].

На рис. XXIV.20, *а* показана горизонтальная проекция диаграммы Левенгерца для взаимной водной системы $K,Mg \| Cl,SO_4—H_2O$ при 25°С по данным Вант-Гоффа [9]. В этой системе идет реакция

$$K_2Cl_2 + MgSO_4 \rightleftarrows K_2SO_4 + MgCl_2.$$



При 25°С образуются двойные соли: $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$ — шенит и $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ — карналлит и те же гидраты магниевых солей, что и в системе $Na,Mg \| Cl,SO_4—H_2O$ при той же температуре. Дадим некоторые пояснения к диаграммам рис. XXIV, 20, *а* и *б*. Шенит и карналлит растворяются инконгруэнтно, сообразно с чем их полюсы, т. е. фигуративные точки их насыщенных растворов, находятся вне их полей. Например, точка *S* (см. рис. XXIV.20, *а*) — полюс шенита — находится вне его поля *JNMK* на пересечении продолжения линии *JK* и биссектрисы прямого угла *COD*, так как эта точка была бы фигуративной точкой насыщенного раствора шенита, если бы шенит растворялся конгруэнтно, т. е. если бы можно было приготовить его насыщенный раствор без избытка $MgSO_4$. Пути кристаллизации в поле шенита исходят из этой точки. Аналогичным образом можно найти полюс карналлита — точку пересечения линии *FE* и линии эквимолекулярных (не мольэквивалентных) количеств KCl и $MgCl_2$. Эта линия не биссектриса прямого угла *AOB*, так как на оси *OA* откладывается не число молей KCl, но число молей K_2Cl_2, состав же карналлита $KCl \cdot MgCl_2$. Полюс $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ лежит вне его поля *RQPH*, так как при растворении в чистой воде последняя соль гидратируется и переходит в $MgSO_4 \cdot 7H_2O$. Этот полюс — точка *m* — может быть найден путем экстраполяции ветви *CH* $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ в тройной системе $MgSO_4—MgCl_2—H_2O$ до нулевого значения концентрации $MgCl_2$, т. е. до пересечения с *OC*. Получается точка *m*, из которой исходят пути кристаллизации в поле $MgSO_4 \cdot 6H_2O$. Пограничные кривые *KM* и *EQ* не являются путями кристаллизации. Наконец, укажем, что единственная эвтоника этой системы — точка *R*.



На рис. XXIV.20, *а* пограничные кривые изображены прямыми линиями, что не вполне соответствует действительности. Более подробное описание этой диаграммы имеется в упоминавшейся книге Каблукова [8, стр. 82—93].

На рис. XXXIV.20, *б* изображена для той же системы квадратная

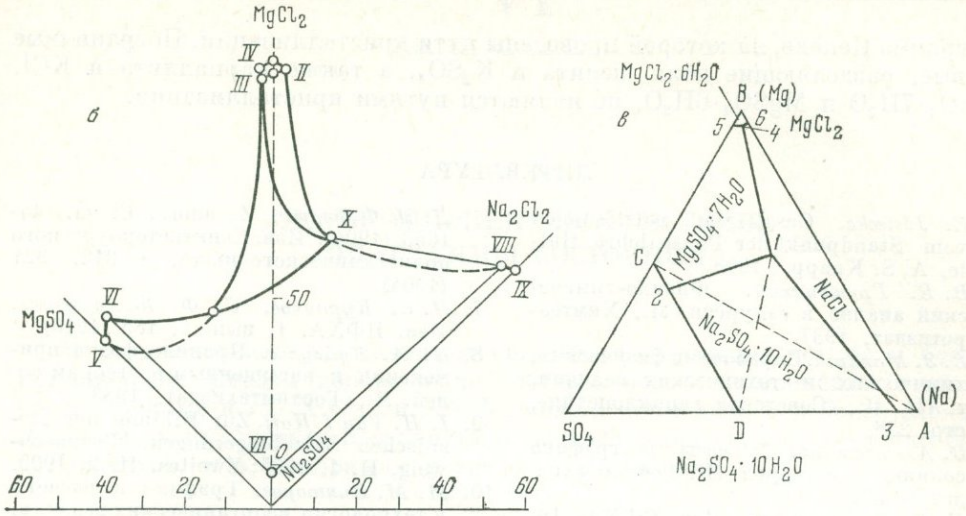


Рис. XXIV.19. Изотермические плоские диаграммы растворимости системы Mg, Na ‖ Cl, SO_4—H_2O [7]

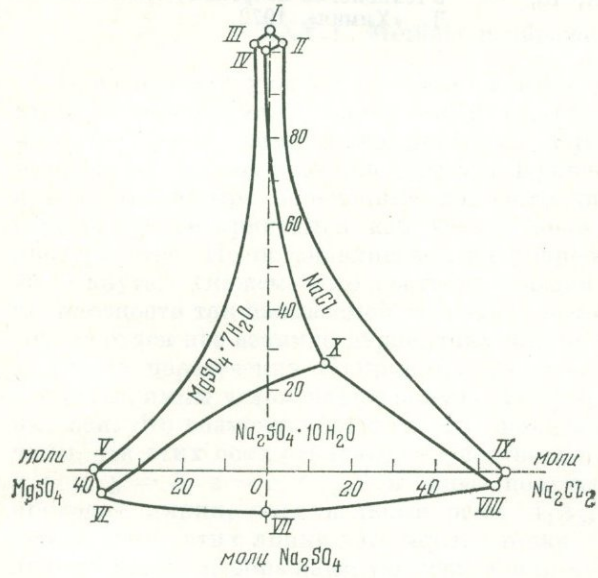


Рис. XXIV.20. Изотермические плоские диаграммы растворимости системы K, Mg ‖ Cl, SO_4—H_2O при 25° С [9]

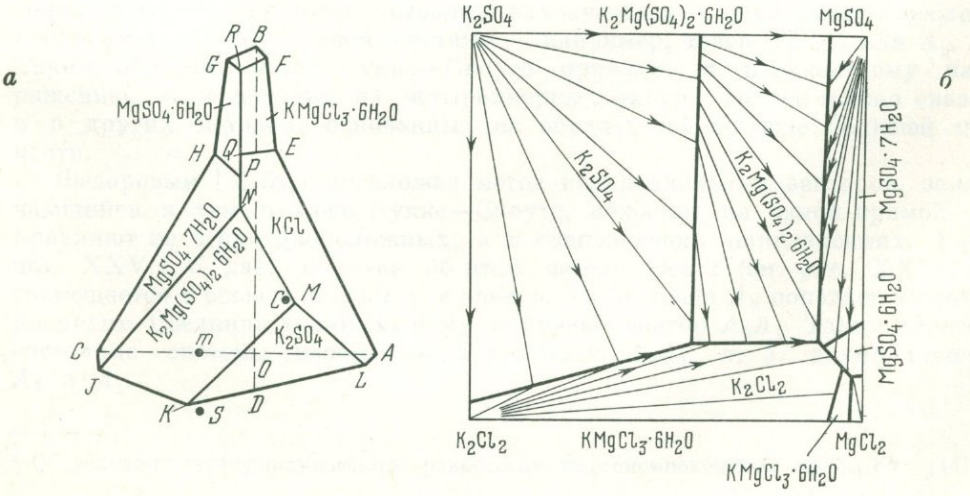


диаграмма Иенеке, на которой проведены пути кристаллизации. Пограничные кривые, разделяющие поля шенита и K_2SO_4, а также карналлита и KCl, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ и $MgSO_4 \cdot 6H_2O$, не являются путями кристаллизации.

ЛИТЕРАТУРА

1. *E. Jänecke.* Gesattigte Salzlösungen vom Standpunkt der Phasenlehre. Halle, A. S. Knapp, 1908.
2. *В. Е. Грушвицкий.* Физико-химический анализ в галургии. Л., Химтеоретиздат, 1937.
3. *С. З. Макаров.* Справочник физических, химических и технических величин, т. III. М., «Советская энциклопедия», стр. 228.
4. *В. Альтгаммер.* Расчеты и графика соляных растворов. Л., Госхимтехиздат, 1932.
5. *Н. К. Воскресенская.* Изв. СФХА, 18, 160 (1949).
6. *П. П. Федотьев.* Z. anorg. Chem., 44, 1650 (1904). Изв. Санктпетербургского политехнического ин-та, 1, 312, 321 (1904).
7. *Н. С. Курнаков, С. Ф. Жемчужный.* Изв. ИФХА, 1, вып. 1, 185 (1910).
8. *И. А. Каблуков.* Правило фаз в применении к насыщенным растворам солей. Л., Госхимтехиздат, 1933.
9. *I. H. Van't Hoff.* Zur Bildung der ozeanischen Salzablagerungen. Braunschweig, H. 1, 1905; Zweites, H. 2, 1909.
10. *М. М. Викторов.* Графики и расчеты в технологии неорганических веществ. Л., «Химия», 1972.

VI

Глава XXV

МНОГОКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ. ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ

Многокомпонентными называют системы, содержащие четыре и больше компонентов. Методы изображения составов четырехкомпонентных систем, рассмотренные в гл. XXIII и XXIV, можно применить и к более сложным системам, если задаться постоянством концентрации одного, двух или более компонентов, т. е. изображая разрезы или сечения [1].

XXV.1. Методы изображения составов

Прежде всего укажем на метод изображения систем с четырьмя независимыми переменными, предложенный Скоуте [1] и примененный Букке [2] к изображению химических диаграмм четырехкомпонентных систем. Этот метод известен под названием метода Букке—Скоуте. Сущность его состоит в том, что четыре переменные концентрации четырех компонентов данной системы рассматриваются как четыре координаты точки в четырехмерном пространстве. Не останавливаясь на подробностях изложения метода Букке—Скоуте, укажем, что соответствующая точка может быть изображена на плоскости так называемой тетрадой, которая строится следующим образом: берутся две взаимно-перпендикулярные прямые линии (рис. XXV, 1, *а*). Точка их пересечения O принимается за начало координат, а исходящие из нее под прямым углом четыре полулуча Ox, Oy, Oz, Ot — за четыре координатные оси. Это возможно потому, что концентрации — положительные величины. На этих осях откладывают соответствующие значения концентрации: $x = a$, $y = b$, $z = c$, $t = d$ и через полученные на осях точки X, Y, Z, T проводят линии, параллельные осям A_1A_2, A_2A_3, A_3A_4, A_4A_1. Взаимное пересечение этих линий дает четыре точки A_1, A_2, A_3, A_4, которые и составляют тетраду, изображающую состав или состояние системы. Для полного изображения четырехкомпонентной системы по указанному методу достаточно только двух точек тетрады, находящихся в двух накрестлежащих квадрантах прямоугольной системы — например, точек A_1, A_3 или A_2, A_4. Таким образом, метод Букке—Скоуте приводит к плоскостному изображению, хотя исходит из четырехмерных фигур. То же можно сказать и о других методах, основанных на образах той же еще большей мерности.

Федоровым [3] был предложен метод непараллельных векторов, заключающийся в том, что оси Букке—Скоуте, лежащие на одной прямой, направляют не в противоположных, а в совпадающих направлениях. Рисунок XXV.1, *б* дает понятие об этом методе. Ось z (см. рис. XXV.1, *а*) совмещается с осью x, а ось t — с осью y. Тогда точка A_3 попадает в первый квадрант. Соединяя точки A_3 и A_1, получают вектор A_3A_1. Таким образом, состояние системы изображается вектором A_3A_1, т. е. двумя точками A_3 и A_1.

---

[1] Об условиях термодинамического равновесия многокомпонентных систем см. [14].

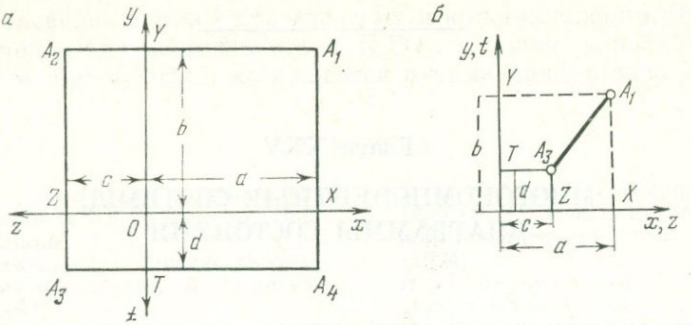


Рис. XXV.1. Изображение системы одного состава, содержащего четыре компонента по методам Букке—Скоуте (*а*) и Федорова (*б*)

Лодочников [4] разработал метод, допускающий изображение составов, содержащих четыре, пять и более компонентов. Для примера приведем метод изображения состава из пяти компонентов. Пусть a, b, c, d, e — процентное содержание соответствующих компонентов. В квадрате с вершинами A, B, C, D (рис. XXV.2) и диагональю BD откладывают содержание одного из компонентов, например E, на стороне квадрата от точки A по направлению к D. Через полученную точку E проводят прямую, параллельную AB; на ней откладывают от точки E последовательно отрезки: $EF = a$; $FK = b$; $KG = c$. Отрезок GH дает d. Через точку F проводят прямую, параллельную стороне квадрата AD, через точку G — прямую, параллельную диагонали BD. Пересечение двух прямых даст точку L, которую соединяют с точкой K и получают вектор KL, который и представляет данный состав. Наоборот, если дан вектор KL в квадрате $ABCD$, то ордината нижней его точки K даст концентрацию c. Проводя через верхнюю точку L прямую, параллельную AB, получаем отрезки $ML = EF = a$, $LN = GH = d$. Отрезок FK даст содержание B, KG — содержание C.

Укажем на способ изображения четырехкомпонентных систем, предложенный Бочваром [5]. Пусть дана система, состоящая из компонентов A B, C, D. Пересчитывают содержание трех первых компонентов так, чтобы сумма их концентраций была равна 100, а содержание D — последнего компонента пересчитывают на 100 *г* первых трех компонентов. Берут равносторонний треугольник ABC (рис. XXV.3) и находят в нем по способу Гиббса—Розебома фигуративную точку смеси A, B, C. Получают точку E. Из центра O треугольника описывают окружность около него. Далее описывают из центра O треугольника окружность большего радиуса, равного сумме радиуса первой окружности, описанной около треугольника, и содержания компонента D. Проводя через точки O и E прямую, продолжают ее до пересечения со второй окружностью и получают точку G, изображающую состав системы. Концентрацию последнего компонента отсчитывают по прямой FG от точки F пересечения с первой окружностью до точки G — пересечения со второй окружностью. Между прочим, вместо проведения второй окружности можно провести через точку E прямую OF и отложить на ее продолжении от точки F отрезок FG, соответствующий концентрации d. Таким образом, состав четырехкомпонентной системы определяют с помощью двух точек E и G.

Наибольшее применение нашли методы изображения, разработанные Радищевым [6]. Они оказали значительное влияние на развитие области равновесий в многокомпонентных взаимных системах. Эти методы представляют собой некоторую последовательную систему, исходящую из образов многомерной геометрии, и дают принципиальную возможность изображения систем с неограниченным числом компонентов.

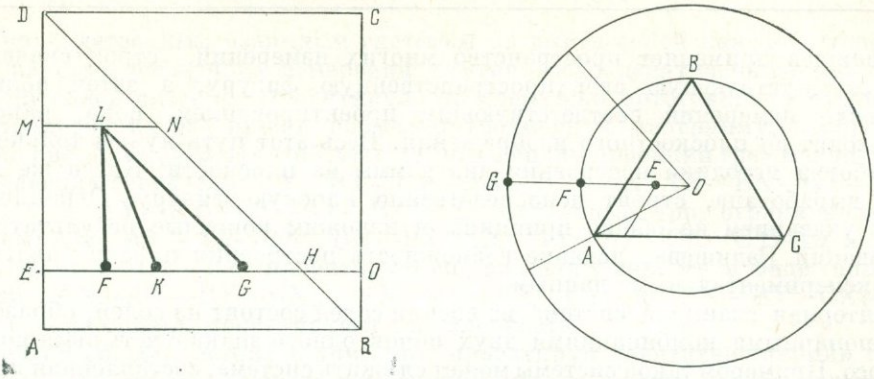


Рис. XXV.2. Изображение системы одного состава, содержащего пять компонентов, по методу Лодочникова

Рис. XXV.3. Изображение системы одного состава, содержащего четыре компонента, по методу Бочвара

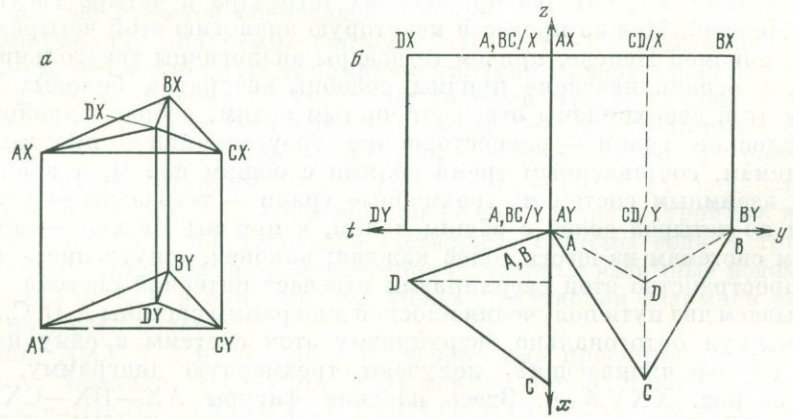


Рис. XXV.4. Диаграмма составов пятерной взаимной системы A, B, C, D ‖ X, Y по методу Радищева

а — проекция сверхпризмы на треугольные призмы Иенеке и далее на плоскость; *б* — проекция четырехмерной призмы на две взаимно-перпендикулярные плоскости и далее на одну плоскость

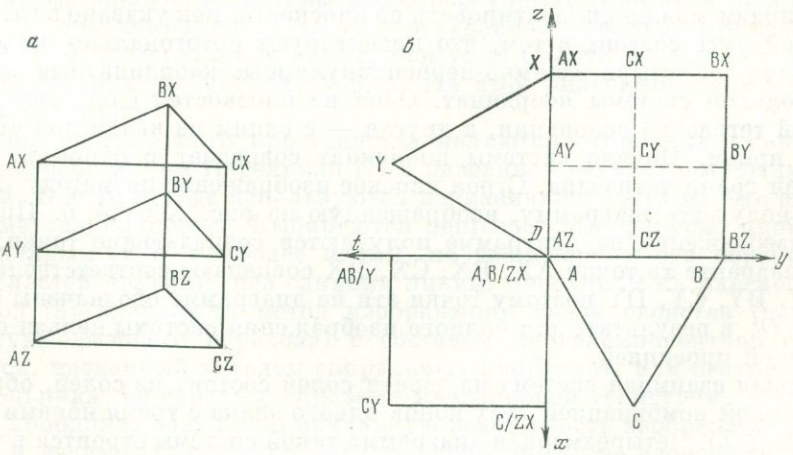


Рис. XXV.5. Диаграмма составов пятерной взаимной системы A, B, C ‖ X, Y, Z по методу Радищева

а — проекция на одну из призм; *б* — проекция на четыре плоскости, далее — на одну плоскость

Радищев применяет пространство многих измерений, строя сначала в нем соответствующую сверхпространственную фигуру, а затем понижая ее число измерений соответствующим проектированием, пока, наконец, не доходит до плоскостного изображения. Весь этот путь нужен только для разработки методики построения диаграммы на плоскости. Когда же методика выработана, строят непосредственно плоскую фигуру. Ограничимся лишь указанием на общие принципы и изложим конечные результаты исследований Радищева, дающие возможность построения плоских диаграмм по экспериментальным данным.

Пятерная взаимная система из восьми солей состоит из солей, образованных попарными комбинациями двух ионов одного знака с четырьмя ионами другого. Примером такой системы может служить система, составленная из всех галоидных солей натрия и калия. Ее символ Na, K ‖ Br, Cl, F, J. Диаграмма системы A,B ‖ W,X,Y,Z или A,B,C,D ‖ X,Y строится следующим образом. Берется правильная четырехмерная призма с правильным тетраэдром в основании. Трехмерными гранями призмы, т. е. ограничивающими ее трехмерными телами, служат два правильных тетраэдра и четыре треугольные призмы (Иенеке). Можно провести некоторую аналогию этой четырехмерной призмы с призмой Иенеке, причем тетраэдры аналогичны треугольникам оснований, а ограничивающие призмы подобны квадратам боковых граней. Вершины этой сверхпризмы отвечают чистым солям; ребра — двойным системам, плоские грани — равносторонние треугольники — простым тройным системам, составленным тремя солями с общим ионом, а квадраты — тройным взаимным системам; трехмерные грани — тетраэдры — четверным системам из четырех солей с общим ионом, а призмы Иенеке — четверным взаимным системам из шести солей каждая; наконец, «внутреннее» четырехмерное пространство этой сверхпризмы отвечает пятерной системе.

Описываем два пути получения плоской диаграммы системы A,B, C,D ‖ X,Y.

Проектируя ортогонально сверхпризму этой системы в одну из призм Иенеке, ее ограничивающих, получают трехмерную диаграмму, изображенную на рис. XXV.4, *а*. Здесь плоские фигуры AX—BX—CX—DX и AY—BY—CY—DY—проекции двух тетраэдров; призма AX—BX—CX—DX—AY—BY—CY—DY — та из ограничивающих призм Иенеке, в которую производят проектирование. Наконец, три остальные ограничительные призмы дадут в проекции призмы: AX—BX—DX—AY—BY—DY; BX—CX—DX—BY—DY—CY и AX—DX—CX—AY—DY—CY. Очевидно, каждую из этих призм можно спроектировать на плоскость, как указано в гл. XXIII.

Другой путь состоит в том, что проектируют ортогонально четырехмерную призму на четыре взаимно-перпендикулярные координатные плоскости прямоугольной системы координат. Одна из плоскостей совпадает с одной из граней тетраэдра основания, а другая — с одним из квадратов ограничивающих призм. Начало системы координат совпадает с одной из вершин указанной грани тетраэдра. Строя плоское изображение по методу Букке—Скоуте, получают диаграмму, изображенную на рис. XXV.4, *б*. При таком методе изображения на диаграмме получаются совпадающие точки; например, в квадранте *xy* точки AX, BX, CX, DX совпадают соответственно с точками AY, BY, CY, DY поэтому точки эти на диаграмме обозначены буквами *A*, *B*, *C*, *D*; в результате для полного изображения системы нельзя обойтись одной такой проекцией.

Пятерная взаимная система из девяти солей состоит из солей, образованных попарной комбинацией трех ионов одного знака с тремя ионами другого (A,B,C ‖ X,Y,Z). Четырехмерная диаграмма такой системы строится в четырехмерном теле, носящем название правильного девятивершинника; это сверхтело ограничено шестью призмами Иенеке. Девять его вершин отвечают чистым солям, 18 ребер — двойным системам, шесть треугольников — простым тройным, девять квадратов — тройным взаимным системам, шесть призм

Иенеке — четверным взаимным системам из шести солей каждая. Наконец, пространство четверного измерения внутри этого девятивершинника отвечает пятерной системе. Проектируя это сверхтело ортогонально в одну из ограничивающих его призм, получают трехмерную диаграмму, изображенную на рис. XXV, 5, *а*. На этой диаграмме мы видим проекции трех призм, ограничивающих сверхтело: AY—BY—CY—AX—BX—CX, AX—BX—CX—AZ—BZ—CZ и AY—BY—CY—AZ—BZ—CZ. Остальные три ограничивающие призмы: AX—AY—AZ—BX—BY—BZ, AX—AY—AZ—CX—CY—CZ и BX—BY—BZ—CX—CY—CZ проектируются на нашу призму в виде плоских граней: AX—AY—BY—BX, AX—AY—CX—CY и BX—BY—CX—CY. Трехмерные призмы проектируются на плоскость.

Другой способ состоит в том, что, проектируя девятивершинники ортогонально на четыре взаимно-перпендикулярные координатные плоскости прямоугольной системы координат (при этом трехмерное пространство одной из трехгранных призм совмещается с координатным пространством x, y, z системы координат) и строя плоское изображение по методу Скоуте, получают диаграмму, изображенную на рис. XXV.5, *б*. Как и в предыдущем случае, на ней имеются совпадающие точки.

Четырехмерная диаграмма системы $A,B \parallel X,Y—H_2O$ представляет собой правильную четырехмерную пирамиду с призмой Иенеке в основании и, кроме того, с пятью другими трехмерными гранями: три пирамиды Левенгерца (полуоктаэдры) и два правильных тетраэдра. Это сверхтело имеет семь вершин, отвечающих одна — воде, остальные чистым солям, 15 ребер, отвечающих двойным системам (вода—соль, соль—соль); 11 равносторонних треугольников (простые тройные системы) и три квадрата (тройные взаимные безводные системы), два тетраэдра (четверные системы вода + три соли с общим ионом), три пирамиды Левенгерца (четверные взаимные водные системы $A,B \parallel X,Y—H_2O$) и одна призма Иенеке (четверная взаимная безводная система из шести солей).

На рис. XXV.6, *а* изображена ортогональная проекция сверхпирамиды на призму, лежащую в ее основании; помимо самой призмы, ясно видны два тетраэдра: (H_2O)—AX—BX—CX и (H_2O)—AY—BY—CY; три полуоктаэдра: (H_2O)—AX—BX—BY—AY, (H_2O)—BX—CX—CY—BY и (H_2O)—AX—CX—CY—AY и т. д.

Для получения плоской диаграммы (рис. XXV.6, *б*) поступают, как и прежде, т. е. проектируют четырехмерную пирамиду ортогонально на четыре координатные плоскости системы координат Скоуте (при этом пространство основания сверхпирамиды, т. е. трехгранная призма, совмещается с координатным пространством x, y, z, t системы Скоуте) и получают диаграмму, изображенную на рис. XXV.6, *б*. На этой диаграмме также имеются совпадающие точки.

Фигуры многомерного пространства являются отправным пунктом и в методе, разработанном Перельман [7] и названном ею методом оптимальных проекций. В этом методе используются неправильные фигуры, что его отличает от метода Радищева. Выбираются неправильные фигуры, приводящие к оптимальным (т. е. наиболее ясным, по возможности без перекрывания одних областей другими, без слияния линий) проекциям на плоскости.

Аносов [8] предложил метод изображения связи свойства (например, температуры фазового перехода) с составом многокомпонентной системы. Этот метод, названный методом спиральных координат, или векториального многоугольника, не связан с образами многомерной геометрии. Метод спиральных координат дает принципиальную возможность изображения систем, простых и взаимных, с любым числом переменных, но сложность чертежа возрастает при увеличении этого числа.

Изложим схему метода Аносова. Некоторая прямая линия ot (рис. XXV.7, *а*) выбирается за ось температур. Через точки A', A'', A''', . . . этой прямой,

отвечающие данным температурам t', t'', t''',. . ., проводят линии, параллельные некоторому направлению, выбранному для нанесения концентрации первого компонента (так называемое направление первого компонента), и откладывают на этих линиях отрезки, соответствующие этим концентрациям. Полученные таким образом точки B', B'', B''',. . . соединяют линией, назы-

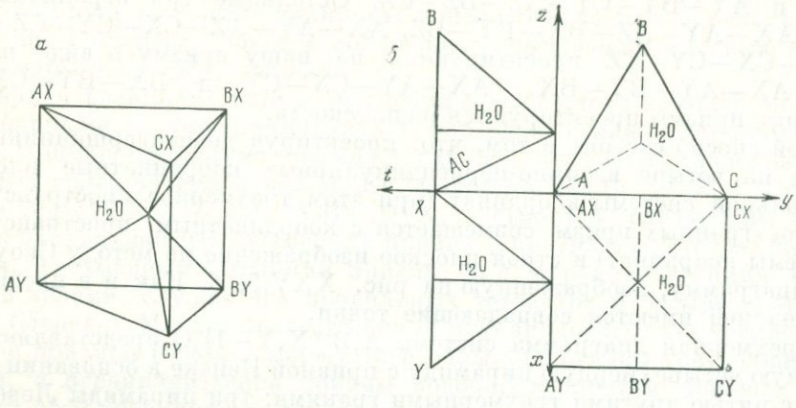


Рис. XXV.6. Диаграмма составов пятерной взаимной водной системы A, B, C ‖ X, Y по методу Радищева

а — проекция; *б* — проекция на призму, лежащую в основании сверхпризмы, на четыре координатные плоскости, далее на одну плоскость

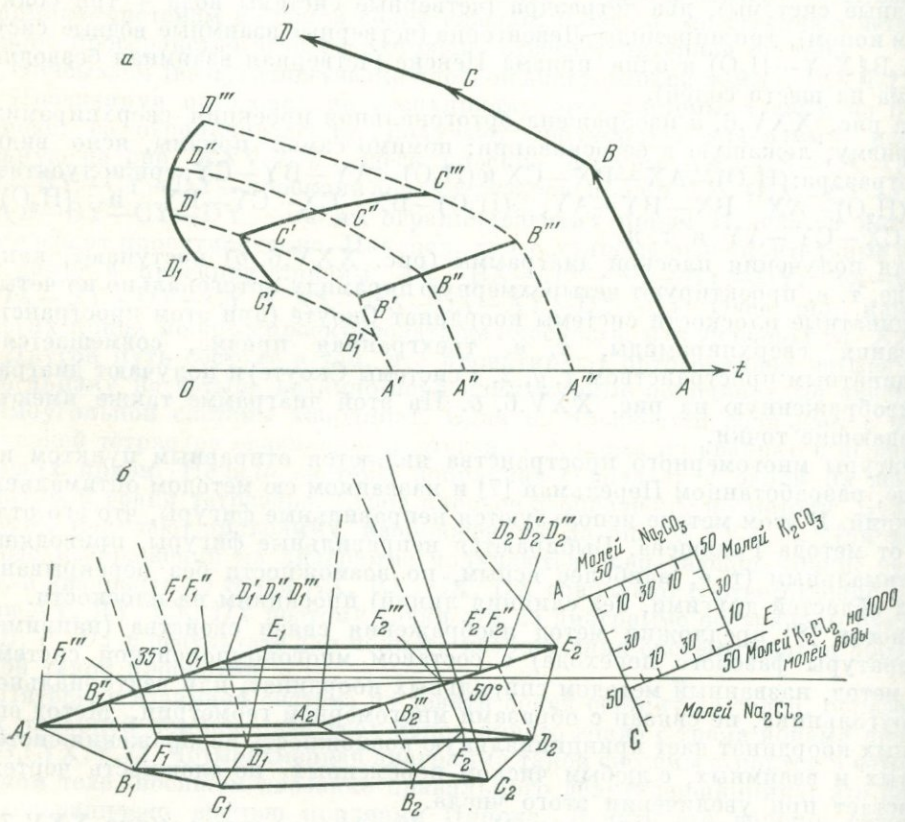


Рис. XXV.7. Метод спиральных координат Аносова

а — схема диаграммы; *б* — политермическая диаграмма системы $K_2, Na_2 \parallel CO_3, Cl_2 — H_2O$

ваемой первой промежуточной линией, затем из точек B', B'', B''' проводят прямые, параллельные направлению, выбранному для второго компонента, и откладывают на них отрезки $B'C'$, $B''C''$, $B'''C'''$,. . ., соответствующие его концентрациям. Соединяя концы этих отрезков, получают вторую промежуточную линию. Поступают дальше таким же образом, пока, наконец, не дойдут до отрезков, отвечающих концентрациям последнего компонента; соединяя концы этих отрезков, получают окончательную линию. Окончательная линия вместе со всеми промежуточными дает изображение политермы данной системы. Для удобства ориентировки в полученной диаграмме (рис. XXV.7, *а*) изображены эти направления в виде следующих друг за другом векторов ($ABCD$). Соединяя последнюю точку с началом координат, получают замкнутый векторный многоугольник, откуда и следует второе название этого метода — метод векториального многоугольника. Другое название — метод спиральных координат — связано с тем, что векторы, изображающие температуру и концентрации, дают при очень большом числе компонентов как бы спираль, составленную из отрезков прямых.

Описанным способом можно получить на том же чертеже и изотермы. Для этого нужно только из точки, соответствующей данной температуре, отложить на прямой, отвечающей направлению первого компонента, все значения, которые принимает его концентрация при данной температуре. Из полученных точек надо провести прямые под углом, соответствующим направлению второго компонента, на этих прямых отложить отрезки, изображающие его концентрацию, и соединить концы этих отрезков линией (промежуточная линия). Затем через эти концы провести прямые под углом, соответствующим направлению третьего компонента, отложить на них значения его концентраций и т. д. На рис. XXV.7, *а* таким образом построена изотерма при t'; ее промежуточные линии $B_1'B'$, $C_1'C'$, а окончательная — $D_1'D'$. Полученная диаграмма допускает более точную интерпретацию, чем обычные методы.

Пусть имеем на диаграмме значение концентраций всех компонентов для смесей, отвечающих температурам t', t''',. . . и надо определить концентрацию всех компонентов для температуры t''. Поступаем так: на оси температур находим соответствующую температуре t'' точку A'' и проводим через нее прямую по направлению первого компонента до пересечения ее с первой промежуточной линией $B'B'''$. Получаем точку B'', отрезок $A''B''$ дает концентрацию первого компонента при t''. Дальнейшее построение не представляет затруднений.

Аналогичным образом решаются интерполяционные задачи и для изотермических частей диаграммы. Например, по концентрации одного компонента определить концентрации остальных. Для решения этой задачи надо вставить отрезок, отвечающий данной концентрации, между соответствующими промежуточными линиями и по соответствующему направлению, а затем произвести построения, аналогичные указанным выше.

На рис. XXV.7, *б* дана политермическая диаграмма четверной взаимной водной системы $K_2,Na_2\|CO_3,Cl_2—H_2O$, построенная по данным, заимствованным из работы [9].

Диаграмма приведена не полностью, так как при выполнении всей диаграммы для ясности чертежа пришлось бы взять слишком большой масштаб. Справа даны направления и масштабы температуры и концентраций компонентов. На чертеже имеются две изотермы, 35 и 50° С, и построенная по ним политерма, состоящая из окончательных и промежуточных линий. Индекс 1 у букв относится к температуре 35° С, а индекс 2 — к 50° С. Штрихи указывают на промежуточные линии и точки. Если какой-либо компонент в данном растворе отсутствует, то отрезок, отвечающий его концентрации, равен нулю и две промежуточные точки сливаются (например, точки D_1', D_2'',

D_2''). Промежуточные точки B' и B'' совпадают с точками O. Точка A изображает раствор, находящийся в равновесии с $Na_2CO_3 \cdot H_2O$, точка C — с NaCl, точка E — с KCl, точка B — с $Na_2CO_3 \cdot H_2O$ и NaCl, точка D — с NaCl и KCl и, наконец, точка F — с NaCl, KCl, $Na_2CO_3 \cdot H_2O$. На диаграмме изображено полностью поле NaCl; на изотермах ему соответствуют площади $BCDF$ с индексами. Выше его располагаются: слева поле $Na_2CO_3 \cdot H_2O$, а справа — поле KCl, которые изображены не полностью. Поля $Na_2CO_3 \cdot K_2CO_3$ и $K_2CO_3 \cdot {}^3/_2H_2O$ не изображены совсем.

Описанные методы разобраны более подробно в оригинальных статьях их авторов. Эти, а также многие другие методы представлены в обзорных работах [10—13].

Разработка большого числа методов изображения вызывается разнообразием отношений, имеющих место в многокомпонентных системах. Универсальный метод, который давал бы удовлетворительные изображения для всевозможных систем, вряд ли может быть найден. В действительности даже для изображения одной и той же системы в разных ее частях целесообразно использовать разные методы, позволяющие представить в ясной форме те или другие детали.

XXV.2. Пятерные взаимные водные системы

Я. Вант-Гофф, исследуя равновесия в системах, связанных с испарением морской воды (см. гл. XXIV), построил диаграммы кристаллизации солей из растворов, неизменно насыщенных NaCl, содержащих, кроме того, сульфаты и хлориды калия и магния. Система, содержащая перечисленные соли и воду,— пятерная взаимная, так как слагающие ее соли NaCl, Na_2SO_4, $MgCl_2$, $MgSO_4$, KCl, K_2SO_4 связаны реакциями обмена

$$K_2Cl_2 + MgSO_4 \rightleftarrows K_2SO_4 + MgCl_2, \quad (I)$$

$$Na_2Cl_2 + MgSO_4 \rightleftarrows Na_2SO_4 + MgCl_2, \quad (II)$$

$$Na_2Cl_2 + K_2SO_4 \rightleftarrows Na_2SO_4 + K_2Cl_2. \quad (III)$$

причем одна из этих реакций является следствием двух других.

Способ изображения Вант-Гоффа представляет собой несколько измененный метод Левенгерца. Концентрации солей K_2Cl_2, $MgSO_4$, $MgCl_2$ и K_2SO_4 Вант-Гофф изображает так же, как это обычно делается при построении горизонтальной проекции диаграммы Левенгерца (см. гл. XXIV). Концентрации соли Na_2Cl_2 он на диаграмме совсем не указывает, так как все растворы, изображаемые на диаграмме, насыщены этой солью. Что касается концентрации Na_2SO_4, то эта соль может образоваться только в результате реакций (II) и (III), причем, как показывает уравнение (II), одна грамм-молекула Na_2SO_4 образуется вместе с одной грамм-молекулой $MgCl_2$ или из одной грамм-молекулы $MgSO_4$ и одной грамм-молекулы Na_2Cl_2. Таким образом, число молей Na_2SO_4 можно отложить на оси, являющейся равнодействующей двух векторов, из которых один изображает число молей $MgSO_4$, а второй $MgCl_2$, причем последний вектор взят с обратным знаком. Напомним, что при построении диаграммы Левенгерца число молей откладывают как векторы на ребрах полуоктаэдра. На горизонтальной проекции (рис. XXV.8, *а*) следует от точки O отложить по оси $MgSO_4$ отрезок определенной длины и такой же отрезок от той же точки O в направлении, «обратном» оси $MgCl_2$, т. е. по оси K_2SO_4. Сложив геометрически эти два отрезка, получим направление оси Na_2SO_4, в чем легко убедиться, если исходить из реакции (III). В случае тех растворов, для которых необходимо указать концентрацию Na_2SO_4, ее откладывают по оси, делящей пополам угол между осями $MgSO_4$ и K_2SO_4.

Приведем пример построения точки (рис. XXV.8, *б*), которой соответствует состав 1000 молей H_2O, 2,5 молей Na_2Cl_2, 6,0 молей K_2Cl_2, 6,8 молей $MgCl_2$, 5 молей $MgSO_4$. Отложим от точки *O* по линии *OA* шесть (на рисунке не нанесены) делений, единицы которых соответствуют 1 *моль-экв*. Полученная точка образует отрезок, выражающий содержание $MgCl_2$ во взятом растворе. От найденной точки проведем прямую, параллельную *OB*, и отложим на ней влево от вертикальной оси отрезок, равный 5 ($MgSO_4$); от этой точки вправо — отрезок, равный 6 (K_2SO_4). Полученная точка *Q* и есть фигуративная точка раствора. Для построения вертикальной проекции из точки *Q* перпендикулярно к плоскости чертежа следует отложить сумму содержания K_2Cl_2, $MgCl_2$, $MgSO_4$. Обычно эту проекцию не строят.

В рассматриваемой системе возможна кристаллизация (совместно с NaCl) солей, перечисленных в табл. XXV.1 с указанием названий образуемых ими минералов.

Как видно из рис. XXV.8, *б*, из растворов системы $K,Na,Mg \parallel SO_4,Cl—H_2O$ в области насыщения NaCl выделяются все те же твердые фазы, которые име-

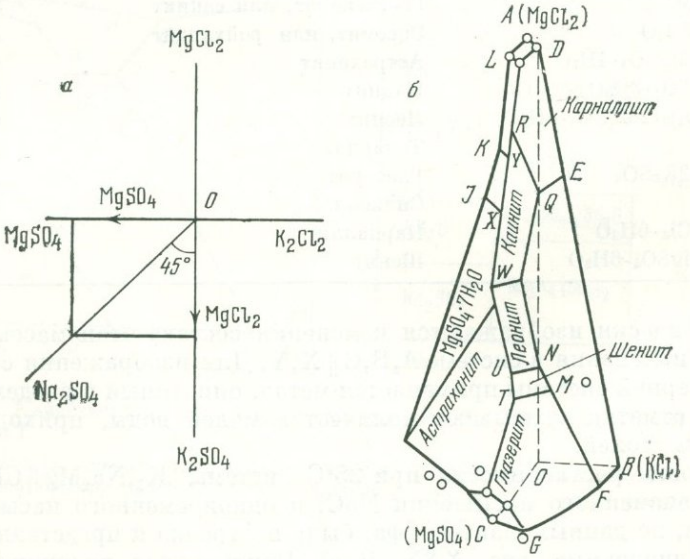


Рис. XXV.8. Диаграмма растворимости системы $K_2, Na_2, Mg \parallel Cl_2, SO_4—H_2O$ в области насыщения NaCl

а — схема координатной системы; *б* — изотерма 25° С системы (Вант-Гофф)

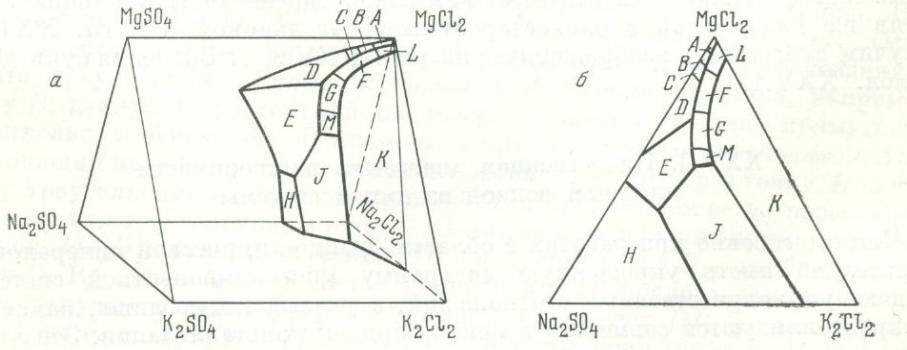


Рис. XXV.9. Изотерма 25° С системы $K_2, Na_2, Mg \parallel Cl_2, SO_4—H_2O$ (Иенеке)

а — пространственная диаграмма; *б* — плоская диаграмма

ются в системах $K,Mg \| SO_4,Cl—H_2O$ и $Na,Mg \| SO_4,Cl—H_2O$, описанных в гл. XXIV и, кроме того, две двойные соли, содержащие оба щелочных катиона (леонит и глазерит)

Изученная Вант-Гоффом пятерная взаимная водная система изображается также по методу Иенеке. Как и в методах изображения, разработанных этим автором для систем, содержащих, кроме воды, две соли с общим ионом (см. гл. XXII) или без него (см. гл. XXIV), вычисляется состав солевой

Таблица XXV.1

Химическая формула	Название соли (минерала)	Обозначения соответствующей области на рис. XXV.9 и XXV.10, *б*
$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	Бишофит	*A*
$MgSO_4 \cdot H_2O$	Кизерит	*B*
$MgSO_4 \cdot 6H_2O$	Гексагидрат, или сакиит	*C*
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	Эпсомит, или рейхардит	*D*
$Na_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4H_2O$	Астраханит	*E*
$KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$	Каинит	*F*
$K_3Na(SO_4)_2 \cdot 2MgSO_4 \cdot 8H_2O$	Леонит	*G*
Na_2SO_4	Тенардит	*H*
$Na_2SO_4 \cdot 2K_2SO_4$	Глазерит	*J*
KCl	Сильвин	*K*
$KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$	Карналлит	*L*
$K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$	Шенит	*M*

массы. Графически изображаются изменения состава этой массы при испарении, т. е. изменения в системе $A,B,C \| X,Y$. Для изображения солевой массы этой четверной системы применяется метод, описанный в разделе XXIII.6, а числовые отметки указывают количества молей воды, приходящихся на 100 *моль-экв* солей.

Поверхность растворимости при 25°C системы $K_2,Na_2Mg \| Cl_2,SO_4—H_2O$ в области неизменного насыщения NaCl и одновременного насыщения другими солями, по данным Вант-Гоффа, была построена и представлена в призматической диаграмме (рис. XXV. 9, *а*). Центральная проекция этой фигуры — проекция на диагональную плоскость $Na_2SO_4—MgCl_2—K_2Cl_2$. Эта проекция получена способом, описанным в гл. XXIII, проектированием из вершины призмы Na_2Cl_2, как из центра (эта вершина отвечает растворам, насыщенным только NaCl), и имеет вид равнобедренного треугольника. Заменив же диаграммой с равносторонним треугольником (см. гл. XXIII), получим диаграмму, изображенную на рис. XXV.9, *б*. Значения букв даны в табл. XXV.1.

XXV.3. Качественная диаграмма растворимости пятерной водной взаимной системы

Часто, особенно при работах в области физико-химической минералогии, желательно иметь упрощенную диаграмму многокомпонентной системы, не дающую количественных соотношений, а указывающую лишь, какие соли кристаллизуются совместно и каков порядок кристаллизации. Эти упрощенные, или, как их иногда называют, качественные диаграммы имеют большое значение при изучении парагенезиса минералов, т. е. законов их совместного нахождения в горных породах.

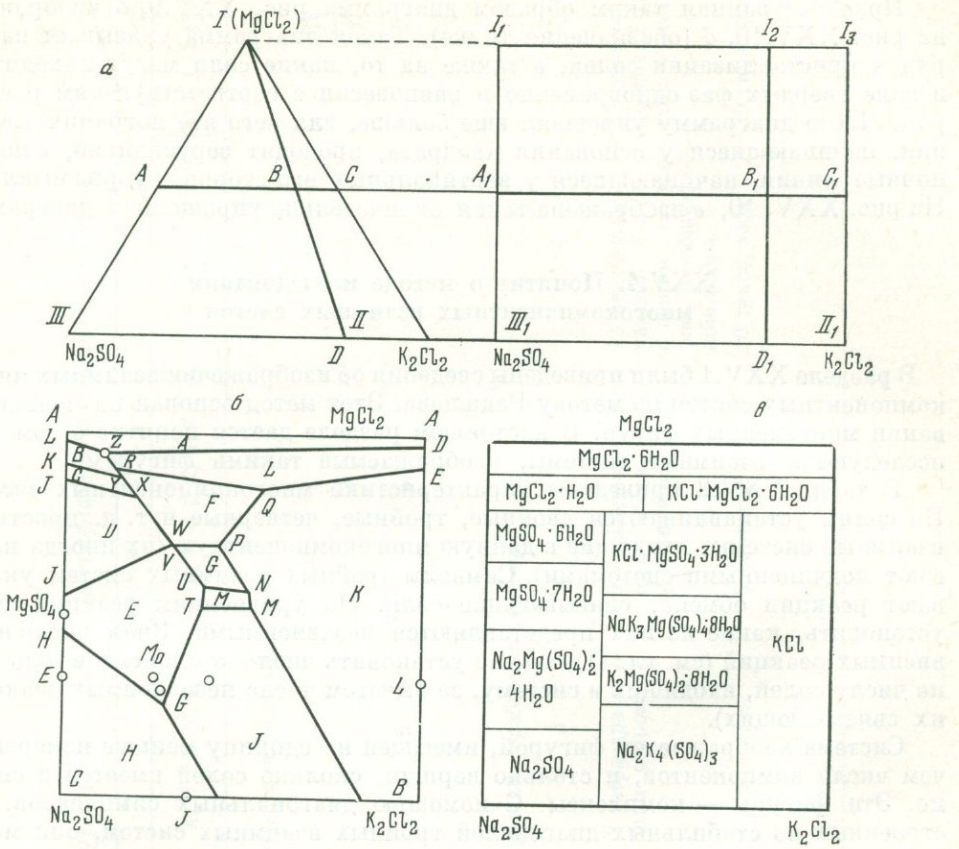


Рис. XXV.10. Качественная диаграмма системы $K_2, Na_2, Mg \parallel Cl_2, SO_4 — H_2O$ в области насыщения NaCl

а — первая ступень упрощения диаграммы рис. XXV.9, *б*; *б* — вторая ступень упрощения диаграммы рис. XXV.9, *б* (обозначения полей см. в табл. XXV.1); *в* — окончательно упрощенная диаграмма рис. XXV.9, *б*

Покажем на примере, как построить такую качественную диаграмму из диаграммы, изображенной на рис. XXV.9, *б*. Процесс получения качественной диаграммы изображен на рис. XXV.10, *а*. Прежде всего вытягиваем вершину треугольника I в прямую, параллельную основанию. При этом треугольник $I\ II\ III$ обращается в прямоугольник $I_1I_3II_1III_1$. Основание и высота этого прямоугольника равны соответственно основанию и высоте треугольника. Чтобы построить в этом прямоугольнике, например, точку B, данную в треугольной диаграмме, проводим через нее прямую AC, параллельную основанию. В прямоугольнике эта прямая дает отрезок A_1C_1, проходящий на такой же высоте над основанием. Затем через точку B и вершину треугольника I проводим прямую IB и продолжаем ее до пересечения с основанием треугольника в точке D. Отложив на основании прямоугольника отрезок III_1D_1, равный отрезку $IIID$, находим точку D_1, изображающую точку D. Восставив в этой точке перпендикуляр к основанию прямоугольника, получим отрезок D_1I_2, изображающий отрезок DI. Точка пересечения B_1 прямых A_1C_1 и D_1I_2 и будет изображать нашу точку B. После этого преобразуем прямоугольник в квадрат, вытягивая его высоту или, наоборот, сжимая его основания, таким образом, чтобы отношения отрезков на преобразуемых направлениях остались прежними.

Преобразованная таким образом диаграмма рис. XXV.9, *б* изображена на рис. XXV.10, *б* (обозначения те же). Такая диаграмма указывает на порядок кристаллизации солей, а также на то, какие соли могут находиться в виде твердых фаз одновременно в равновесии с соответствующим раствором. Часто диаграмму упрощают еще больше, для чего все пограничные линии, начинающиеся у основания квадрата, проводят вертикально, а пограничные линии, начинающиеся у вертикальных его сторон,—горизонтально. На рис. XXV. 10, *в* изображена такая окончательно упрощенная диаграмма.

XXV.4. Понятие о методе исследования многокомпонентных взаимных систем

В разделе XXV.1 были приведены сведения об изображении взаимных многокомпонентных систем по методу Радищева. Этот метод основан на использовании многомерных фигур. В настоящем разделе дается понятие о том, как исследуются взаимные системы, изображаемые такими фигурами.

В табл. XXV.2 приведены характеристики многокомпонентных систем. По солям устанавливаются двойные, тройные, четверные и т. д. простые и взаимные системы, входящие в данную многокомпонентную (их иногда называют подчиненными системами). Символы тройных взаимных систем указывают реакции обмена, связывающие соли. По уравнениям реакций легко установить, какие из них представляются независимыми. Зная число независимых реакций (см. гл. II), можно установить число компонентов (оно равно числу солей, входящих в систему, за вычетом числа независимых реакций, их связывающих).

Система изображается фигурой, имеющей на единицу меньше измерений, чем число компонентов, и столько вершин, сколько солей имеется в системе. Эти фигуры — комплексы. С помощью диагональных симплексов, построенных из стабильных диагоналей тройных взаимных систем, они могут быть разбиты на симплексы того же измерения, что и измерение исходной фигуры, подобно тому, как квадрат тройной взаимной системы делится стабильной диагональю на треугольники.

Как известно из геометрии, симплексы (политопы) содержат вершин на единицу больше, чем число измерений, которые ему соответствуют. Симплексы могут быть в пространствах, имеющих соответствующее каждому из них число измерений, или большее, но не меньшее. Например, треугольник может быть на плоскости в трехмерном и более многомерном пространстве, но не может быть на линии. Симплексом пространства трех измерений является тетраэдр, четырех измерений — пентатоп (в переводе — пятивершинник), в пятимерном пространстве — гексатоп, в шестимерном — гептатоп и т. д.

Разбиение многомерных фигур на симплексы производится секущими элементами — «диагональными» фигурами — симплексами, число измерений которых на единицу меньше числа измерений исходной фигуры — комплекса.

Для всех реакций обмена, возможных в системе, вычисляют тепловые эффекты $-\Delta H_{298}$ и таким путем находят стабильные пары (см. раздел XX.4); диагонали, им отвечающие, принимают за стабильные. Диагонали различают по степени стабильности: более стабильными считают те, которым соответствует больший по абсолютной величине тепловой эффект. Секущие элементы многокомпонентной системы строятся из стабильных диагоналей. Секущие элементы подчиненных систем, сами построенные из стабильных диагоналей, входят в секущие элементы системы более высокой мерности. Например, треугольники — секущие элементы трехмерной призмы четверной системы становятся гранями тетраэдра, являющегося секущим элементом фигуры

Таблица XXV.2. Характеристика фигур, изображающих многокомпонентные взаимные системы

Символы систем	Система					
	A, B ‖ X Y	A, B ‖ X, Y, Z	A, B ‖ X, Y, Z, T	A, B, C ‖ X, Y, Z	A, B, C ‖ X, Y, Z, T	A, B, C, D ‖ X, Y, Z, T
Характеристика диаграмм систем						
Число солей	4	6	8	9	12	16
Число тройных взаимных систем	1	3	6	9	18	36
Число компонентов	4	4	5	5	6	7
Число измерений диаграммы	2	3	4	4	5	6
Характеристика разбиения системы						
Число измерений секущих элементов	1	2	3	3	4	5
Секущие элементы (симплексы)	Линия	2 треугольника с общей стороной	3 тетраэдра с общим ребром	6 тетраэдров, 4 из них с общим треугольником	12 пентатопов, каждые 4 из них с общим тетраэдром, имеющим общие ребра	30 гексатопов, имеющих 12 общих пентатопов
Симплексы после разбиения	2 треугольника	3 тетраэдра	4 пентатопа	6 пентатопов	10 гексатопов	20 гептатопов

четырех измерений, изображающей пятерную систему. Для разбиения многомерных фигур требуется не один симплекс, а несколько. В своей совокупности эти фигуры называются во многих работах стабильным комплексом или сингулярной звездой. Однако термин «комплекс» имеет определенный смысл, противопоставляющий его симплексу. В термин «сингулярная звезда», который в основополагающих работах Радищева [15] и других используется для обозначения совокупности секущих элементов, в ряде последующих работ, например [16, 17], включены и те образования, которые получаются в результате разбиения. В настоящем издании для обозначения совокупности секущих элементов используется термин «секущая фигура».

При сопоставлении симплексов — секущих элементов в многомерной фигуре оказывается, что некоторые из них имеют общие элементы. Так,в трехугольной призме трех измерений секущие элементы — два треугольника — имеют общее ребро. В девятивершиннике четырех измерений, изображающем систему из девяти солей, из шести тетраэдров, образующих в своей совокупности секущую фигуру, четыре имеют общий треугольник. В двенадцативершиннике пяти измерений из двенадцати пентатопов, составляющих секущие элементы, каждые четыре имеют общий тетраэдр, а эти четыре тетраэдра имеют общее ребро. В шестнадцативершиннике есть общие пентатопы. Общие для нескольких секущих элементов треугольники, тетраэдры, пентатопы называются базисными. Общее ребро нескольких базисных фигур называют осью секущей фигуры. Оси соответствуют диагоналям взаимной системы с максимальным тепловым эффектом реакции обмена. Остальные диагонали, входящие в базисные элементы, отвечают тепловым эффектам, по величине следующим за максимальным.

Образования, возникающие в результате разбиения,— симплексы того же измерения, что и диаграмма всей системы. Симплексы, получающиеся после разбиения, указывают, какие соли окажутся в продуктах кристаллизации смесей различных составов.

Аналогично стабильным сечениям в диаграммах многокомпонентных систем можно построить нестабильные сечения из нестабильных диагоналей взаимных систем. Их пересечения с элементами сечения сами дают фигуру конверсии: точка — в тройных взаимных, линия — в четверных, треугольник (пересечение тетраэдров) — в пятерных, тетраэдр — в шестерных, пентатоп — в семерных. Зная фигуру конверсии, можно написать уравнение, в котором, с одной стороны от знака равенства стоят соли вершин секущей фигуры, с другой — соли вершины аналогичной нестабильной фигуры. Это уравнение выражает суммарно направление кристаллизации смесей солей, взятых в количествах, определяемых фигурами пересечения секущих элементов с нестабильными. Например, в следующей семерной взаимной системе Li, Na, Rb, Tl ‖ Br, Cl, NO_3, SO_4 это уравнение имеет вид

$$LiBr + NaNO_3 + RbCl + {}^1/_2Tl_2SO_4 = {}^1/_2Li_2SO_4 + NaCl + RbNO_3 + TlBr.$$

Справа от знака равенства стоят соли — вершины стабильного тетраэдра.

В. П. Радищевым были найдены геометрическим путем секущие элементы фигур, изображающих системы с числом компонентов до семи (16 солей). Им же даны характеристики и расположение симплексов, получающихся после разбиения, указаны некоторые фигуры конверсии. Последующие исследователи, совместно с геометрами, уточнили и расширили эти построения. В табл. XXV.2 суммированы данные, касающиеся разбиения многокомпонентных взаимных систем.

Приступая к исследованию конкретной многокомпонентной системы, сначала находят ее характеристики, аналогичные приведенным в табл. XXV.2. Затем находят по теплотам реакций обмена стабильные диагонали и располагают их по степени стабильности. Если тип разбиения таков, что включает базисные элементы, то строят их по наиболее стабильным диаго-

налям. Составляют таблицу «индексов вершин», т. е. чисел, указывающих, сколько стабильных диагоналей, тройных взаимных систем проходит через каждую вершину многомерного комплекса, отвечающую определенной соли. Такие таблицы были составлены Домбровской [16] для диаграмм составов взаимных систем, изображенных по Радищеву, содержащих до 16 солей. Понятно, что есть вершины, через которые не проходит ни одна стабильная диагональ. Они называются свободными; в формировании секущих элементов они не участвуют, но входят в те симплексы, которые получаются после разбиения. Таблица индексов вершин облегчает комбинирование из стабильных диагоналей конкретной системы и секущих элементов подчиненных систем в секущие элементы рассматриваемой системы. Особенно важны индексы вершин для систем из девяти и большего числа солей, так как возможно различное расположение стабильных диагоналей в системе с одинаковым числом солей: для системы из 9 солей — 5 типов, из 12 солей — 17 типов и т. д. В таблицах индексов Домбровской приведены индексы для различных вариантов. Сопоставляя с таблицей индексы, полученные для исследуемой системы, устанавливают ее тип разбиения.

Если все входящие в исследуемую систему подчиненные системы изучены раньше, то экспериментально исследуют обычно секущие элементы: для четверной системы два треугольника, имеющих общую сторону; для пятерной системы из восьми солей три секущие тетраэдра, играющие в пятерной системе роль треугольников четверной. Особое внимание уделяется фигурам, играющим роль базисных, а также конверсионных.

Основные положения метода исследования взаимных многокомпонентных систем изложены в работах [15—17] и др.

В настоящее время разбиения многокомпонентных систем, в которых образуются соединения, а также систем, содержащих еще большее число компонентов, производят с применением усовершенствованных приемов многомерной геометрии с использованием ЭВМ [18] [1].

ЛИТЕРАТУРА

1. *H. E. Bocke.* Jahrb. Mineral., Petrogr., Geol., 2, 109 (1916).
2. *P. H. Schoute.* Mehrdimensionale Geometrie. Leipzig, 1902.
3. *Е. С. Федоров.* Изв. Российской Академии Наук, 12, 630 (1918).
4. *В. Н. Лодочников.* Изв. ИФХА, 2, вып. 2, 255 (1924).
5. *А. А. Бочвар.* Изв. АН СССР, ОТН, 1944, 851.
6. *В. П. Радищев.* Изв. СФХА, 9, 203, 219 (1936); 11, 5 (1938).
7. *Ф. М. Перельман.* ЖНХ, 5, 2007 (1960).
8. *В. Я. Аносов.* Изв. СФХА, 9, 5 (1936).
9. *В. Лодочников.* Изв. ИФХА, 3, вып. 1, 43 (1926).
10. *Ф. М. Перельман.* Изображение химических диаграмм с любым числом компонентов. М., «Наука», 1966.
11. *В. Я. Аносов.* Успехи химии, 5, 34 (1936).
12. *В. П. Радищев.* Статья в кн.: *Н. С. Курнаков.* Введение в физико-химический анализ. Изд. 4-е. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1940.
13. *Л. С. Палатник, А. И. Ландау.* Фазовые равновесия в многокомпонентных системах. Изд. Харьковского гос. ун-та, 1961.
14. *А. В. Сторонкин.* Об условиях термодинамического равновесия в многокомпонентных системах. Изд. Ленинградского гос. ун-та, 1948.
15. *В. П. Радищев.* Изв. СФХА, 22, 33 (1953).
16. *Н. С. Домбровская, Е. А. Алексеева.* ДАН СССР, 127, 1019 (1961).
17. *В. И. Посыпайко, Н. С. Домбровская.* ЖНХ, 6, 712 (1961).
18. *А. В. Краева, В. Н. Первиков, Л. С. Давыдов, В. И. Посыпайко, Е. А. Алексеева.* ДАН СССР, 202, 850 (1972).

[1] Авторы выражают благодарность Е. А. Алексеевой, Н. С. Домбровской и В. И. Посыпайко за консультации при написании данного раздела.

VII

Глава XXVI

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ОДНОФАЗНЫХ ДВОЙНЫХ ЖИДКИХ СИСТЕМ [1]

Жидкими принято называть системы, компоненты которых вне зависимости от того, растворяются ли они друг в друге и взаимодействуют ли они друг с другом, сосуществуют в жидком состоянии в одном и том же температурном интервале [2].

Физико-химический анализ жидких систем рассматривает как гомогенные, так и гетерогенные равновесия. В этой главе будут рассмотрены некоторые вопросы гомогенных жидкофазных равновесий в двойных системах.

XXVI.1. Основные типы реакций, протекающих в жидких системах

Величина свойства равновесной жидкой смеси определяется рядом последовательных процессов, протекающих при смешивании компонентов раствора. Каждый из методов физико-химического анализа регистрирует либо общую совокупность изменений, происходящих в результате всех равновесных жидкообразных процессов, либо лишь одно или несколько из них. Ниже будут рассмотрены основные типы равновесных процессов, протекающих в жидких системах.

Ассоциативно-диссоциативные процессы

Ассоциированная молекула растворенного вещества A_x при растворении в растворителе S может претерпевать молекулярную диссоциацию:

$$A_x \rightleftarrows \dots xA. \qquad (I)$$

Молекулярная ассоциация может быть обусловлена как электростатическим, так и диполь-дипольным взаимодействием между молекулами, входящими в состав ассоциата. Различные типы связи, обусловливающие возникновение молекулы ассоциата A_x, в том числе и наиболее часто встречающийся случай водородной связи (Н-связи), могут быть в первом приближении сведены к этим типам взаимодействия. В подавляющем большинстве случаев энергия, необходимая для разрыва ассоциата, черпается из химического взаимодействия между A_x и S:

$$A_x + mxS \rightleftarrows xAS_m. \qquad (II)$$

Если оба компонента двойной системы ассоциированы, образование жид-

---

[1] Для сокращения списка цитируемой литературы в этой главе в ряде случаев ссылка будет даваться на обзорную монографию [1].

[2] Большей частью термин «жидкие системы» относят к таким системам, компоненты которых находятся в жидком состоянии при 0—150° С. Системы из расплавленных металлов или солей к жидким системам не относят, хотя бы они отвечали приведенным критериям. Как видно, термин «жидкие системы» в значительной мере условен.— *Прим. ред.*

кой смеси, как правило, приводит к изменению ассоциативного состояния обоих компонентов:

$$nyA_x + xS_y \rightleftarrows \ldots xyA_nS. \qquad (III)$$

Точное определение степени ассоциации веществ в растворе может быть большей частью проведено с помощью методов, основанных на законе Рауля; наиболее распространенными методами этой группы являются эбулиоскопия и криоскопия, особенно последний метод. Однако степень ассоциации с помощью этих методов может быть сколько-нибудь надежно определена лишь для весьма разбавленного состояния. С повышением концентрации раствора точность методов определения степени ассоциации быстро падает. Связано это не только с несовершенством экспериментальной и расчетной методик, основанным на недостаточном теоретическом обосновании метода, но прежде всего с возрастанием по мере роста концентрации раствора степени неопределенности понятия «ассоциация». В предельном случае — в индивидуальной жидкости — далеко не всегда бывает очевидным, какой критерий следует положить в основу понятия «степень ассоциации». Определенность, с которой физика вводит это понятие через представления о «ближнем и дальнем порядках» в жидкости, лимитируется отсутствием четкой границы между «порядками».

Для определения степени ассоциации индивидуальной жидкости предложено несколько методов. Весьма часто для этой цели применяют уравнения Рамзая—Шильдса и Беннета—Митчелли, основанные на данных по поверхностному натяжению. Определенную информацию о степени ассоциации индивидуальной жидкости можно почерпнуть из температурных зависимостей вязкости и диэлектрической проницаемости.

Весьма точная оценка ассоциативного состояния индивидуальной жидкости может быть получена при экспериментальном определении коэффициента самодиффузии, для чего может быть применен ряд методов, из которых наиболее удобным является метод «спинового эха» — вариант ЯМР-спектроскопии. Наконец, с хорошими результатами для определения степени ассоциативного состояния индивидуальных жидкостей и концентрированных растворов применяется группа методов, основанная на изучении флуктуаций свойств с помощью релеевского рассеяния света [2].

В жидких системах глубокий распад ассоциированных молекул происходит лишь в растворах со значительным преобладанием одного из партнеров (при этом, разумеется, протекает в основном диссоциация компонента, концентрация которого мала). Следует считать неподтвердившимися предположения авторов многих работ, посвященных изучению жидких систем, в которых постулировался глубокий распад ассоциированных компонентов даже при образовании концентрированных растворов.

Действительно, на ИК-спектрах растворов ассоциированного компонента в неассоциированном заметный сдвиг частоты валентных колебаний, отвечающих Н-связи, проявляется лишь при больших разбавлениях. К аналогичным выводам приводит анализ спектров ЯМР систем типа «ассоциированный компонент—неассоциированный компонент». Термодинамические характеристики таких систем объясняют, почему заметная молекулярная диссоциация протекает лишь в достаточно разбавленных растворах. Так, тепловой эффект ΔH смешения эквимолекулярных количеств *н*-бутилового спирта и гексана составляет всего $+0{,}8$ *кдж* на 1 моль спирта, в то время как образование 1%-ного раствора спирта в гексане ведет к тепловому эффекту $\Delta H = +163$ *кдж* на 1 моль спирта, что вполне достаточно для образования мономеров спирта, так как превышает энергию Н-связи в ассоциатах *н*-бутилового спирта.

Химическое взаимодействие между компонентами жидкой системы

Необходимо отметить, что понятие «химическое взаимодействие между компонентами раствора» не может быть введено строго и необходимо каждый раз оговаривать степень его приближенности. Здесь под этим определением мы будем понимать взаимодействие, приводящее к образованию новых химических связей. Это определение также не может считаться достаточно удовлетворительным, так как требует конкретизации понятия «химическая связь», которое тоже неоднозначно. По-видимому, нижним пределом энергии фиксируемых взаимодействий в жидкой фазе в настоящее время следует считать 5 *кдж/моль*, так как именно этому значению отвечает энергия теплового движения молекул большинства жидкостей при 300° К.

В громадном числе случаев образование раствора при смешении двух его компонентов сопряжено с образованием химического соединения:

$$mA + nB \rightleftarrows A_mB_n. \qquad (IV)$$

Образование продуктов присоединения, или аддитационное взаимодействие, не сопряженное с глубокой перестройкой связей в молекулах реагирующих компонентов, хотя и относится к наиболее распространенным типам химических реакций между компонентами раствора, не исчерпывает всех типов взаимодействия в двойных системах. Соединения, образующиеся в результате аддитационного взаимодействия, будем далее называть продуктами присоединения.

Нередко компоненты раствора вступают в реакцию соединения, при которой происходит глубокая перестройка связей, вследствие чего реакции эти необратимы и проходят до конца:

$$mA + nB \rightleftarrows pC. \qquad (V)$$

Примером реакций этого типа может служить взаимодействие уксусного ангидрида с водой

$$(CH_3CO)_2 + H_2O \rightarrow 2CH_3COOH$$

и широко исследовавшиеся школой Н. С. Курнакова реакции изотиоцианатов с аминами

$$C_3H_5NCS + C_2H_5NH_2 \rightarrow C_2H_5NHCSNHC_3H_5.$$

Компоненты жидкой системы могут вступать в реакцию обменного взаимодействия:

$$mA + nB \rightleftarrows pC + qD. \qquad (VI)$$

Примером жидкофазного обменного взаимодействия могут служить реакции этерификации

$$RCOOH + R_1OH \rightleftarrows RCOOR_1 + H_2O$$

либо ацилирования

$$(CH_3CO)_2O + C_6H_5NH_2 \rightleftarrows C_6H_5NHCOCH_3 + CH_3COOH.$$

Физико-химический анализ не позволяет при исследовании системы определить, какой именно из перечисленных типов химического взаимодействия реализуется в жидкой фазе. Поэтому, если нет уверенности относительно типа взаимодействия, протекающего в системе, физико-химическому анализу во избежание очевидных ошибок должно предшествовать обязательное определение типа взаимодействия.

Одним из основных приемов интерпретации диаграммы свойство—состав в физико-химическом анализе жидких систем является сопоставление экспериментальной изотермы свойства с изотермой, рассчитанной в пред-

положении отсутствия химического взаимодействия. Понятие «система с химически невзаимодействующими компонентами» отличается от понятия «идеальная система», так как предполагает возможность после образования раствора изменения молекулярного состояния компонентов.

Хотя современный физико-химический эксперимент позволяет зафиксировать весьма слабые химические взаимодействия с энергией порядка 0,5 *кдж/моль*, однако в большинстве случаев в растворах столь слабые взаимодействия не могут быть с уверенностью обнаружены. Дело в том, что энергетические эффекты смешения соизмеримы, а часто и значительно превышают указанный порядок. Вот почему слабая энергетика химического взаимодействия не может быть выделена на фоне значительных энергетических эффектов смешения. В этих случаях предпочитают говорить об отсутствии химического взаимодействия. Это приближение является оптимальным при рассмотрении процессов, протекающих в жидких, особенно двойных, системах.

Определение стехиометрии и глубины протекания взаимодействий типа (IV)—(VI) является основной задачей физико-химического анализа жидких систем.

Ионизация продуктов присоединения

Энергетический анализ процесса электролитической диссоциации показывает, что продукт присоединения A_mB_n не может непосредственно диссоциировать на ионы. Так, например, соединение $R_3N \cdot R_1COOH$ не может непосредственно дать ионы R_3NH^+ и R_1COO^-, для чего потребовалось бы затратить весьма значительную энергию, необходимую для разрыва связи O—H. Поэтому стадии электролитической диссоциации предшествует стадия ионизации продукта присоединения, заключающаяся в отторжении протона от гидроксильной группы с переходом его на атом азота — процесс, при котором образуется ионная пара, или ионизированный комплекс $[R_3NH^+]\,[R_1COO^-]$.

В общем виде процесс ионизации передается уравнением

$$A_mB_n \rightleftarrows [pK^{q+}]\,[qL^{p-}]. \qquad \text{(VII)}$$

Возникновение ионизованного комплекса является необходимым, но недостаточным условием для наступления электролитической диссоциации. Если образующийся раствор обладает недостаточно высокой диэлектрической проницаемостью, процесс электролитической диссоциации может не наступать либо будет протекать в ничтожно малой степени.

Электролитическая диссоциация

В средах с диэлектрической проницаемостью, достаточно высокой для того, чтобы ослабить электростатическое взаимодействие между ионами в ионном ассоциате, наступает электролитическая диссоциация:

$$[pK^{q+}]\,[qL^{p-}] \rightleftarrows \ldots\, pK^{q+} + qL^{p-}. \qquad \text{(VIII)}$$

В абсолютно подавляющем большинстве случаев в жидких системах процесс распада на ионы не происходит полностью, т. е. константа электролитической диссоциации имеет конечное значение. Системы, в которых диссоциация протекает более или менее полно (например, системы типа сильные минеральные кислоты—вода в области малых концентраций кислоты), исключительно редки.

Общая схема равновесий в растворах объединяет все перечисленные стадии:

$$mA + nB \overset{а}{\rightleftarrows} A_mB_n \overset{б}{\rightleftarrows} [pK^{q+}]\,[qL^{p-}] \overset{в}{\rightleftarrows} pK^{q+} + qL^{p-}. \qquad \text{(IX)}$$

Ввиду специфичности стоящих перед физико-химическим анализом задач мы не включаем в эту схему стадию молекулярной диссоциации (I).

Физико-химический анализ жидких систем позволяет исследовать стехиометрию, а в ряде случаев и глубину протекания каждой из стадий общей схемы (IX). Приведенная схема может обрываться на любой из стадий, т. е. компоненты раствора могут не вступать в химическое взаимодействие (обрыв на стадии *а*), продукт присоединения не обязательно подвергается ионизации (обрыв на стадии *б*), наконец, ионизованный комплекс может не диссоциировать на ионы (обрыв на стадии *в*).

XXVI.2. Некоторые общие свойства химических диаграмм

Вопросы геометрии диаграмм двойных систем были рассмотрены в гл. IV. Здесь будут описаны некоторые свойства химических диаграмм двойных систем, имеющие специфическое значение для физико-химического анализа именно жидких систем.

Мольные свойства

Состав жидкой смеси (см. раздел IV.1) может выражаться в аналитических

$$Z_i^{\text{анал}} = \frac{S_i}{\Sigma_i S} \qquad \text{(XXVI.1)}$$

либо истинных долях

$$Z_i^{\text{ист}} = \frac{S_i^*}{\Sigma_i S^*}. \qquad \text{(XXVI.2)}$$

Здесь обозначения без звездочки относятся к исходному составу смеси, а обозначения с индексом — к равновесному составу смеси, т. е. к составу, установившемуся после прошедшего взаимодействия. Так, например, если в системе протекает реакция типа (IV), истинная доля компонента A будет

$$Z_{\text{A}}^{\text{ист}} = \frac{S_{\text{A}}^*}{S_{\text{A}}^* + S_{\text{B}}^* + S_{\text{A}_m\text{B}_n}^*};$$

если в системе протекает взаимодействие типа (VI), истинная доля компонента A равна

$$Z_{\text{A}}^{\text{ист}} = \frac{S_{\text{A}}^*}{S_{\text{A}}^* + S_{\text{B}}^* + S_{\text{C}}^* + S_{\text{D}}^*}.$$

Если S — масса, то Z — массовая доля (P); если S — объем (v), то Z — объемная доля (V); если S — количество молей, то Z — мольная доля. Далее будем обозначать аналитическую мольную долю через x в отличие от истинной мольной доли N, и если не будет следовать оговорки, под термином «мольная доля» будет подразумеваться аналитическая мольная доля x. Свойство называется мольно-аддитивным и обозначается $y^{(x)}$, если оно подчиняется уравнению $y^{(x)} = y_{\text{A}} + x_{\text{A}} + y_{\text{B}}x_{\text{B}}$ (см. гл. IV).

Мольными называют свойства, отнесенные к одному молю смеси. Очевидно, что для расчета мольного свойства необходимо задаться значением молекулярной массы смеси. Эта величина по определению является мольно-аддитивной:

$$M_{\text{адд}} = M_{\text{A}}x_{\text{A}} + M_{\text{B}}x_{\text{B}}. \qquad \text{(XXVI.3)}$$

Очевидно, впрочем, что в системах с взаимодействием молекулярная масса смеси должна определяться выражением, которое учитывает истинные мольные доли компонентов системы и продуктов их взаимодействия. Так, если в системе протекает аддатационное взаимодействие (IV), то

$$M_{\text{ист}} = M_A N_A + M_B N_B + M_{A_m B_n} N_{A_m B_n}. \qquad \text{(XXVI.4)}$$

Мольные свойства, рассчитываемые с введением истинной молекулярной массы (XXVI.4), называются истинно-мольными, а с введением аддитивной молекулярной массы (XXVI.3), — псевдомольными. Аналитические концентрации применяются в уравнениях псевдомольных свойств.

Между истинно-мольными и псевдомольными свойствами имеется различие, которое является принципиальным с точки зрения применения этих свойств в физико-химическом анализе. Различие это выявляется при анализе уравнений связи[1] каждой из разновидностей мольных свойств.

Уравнения связи различны для каждого из случаев стехиометрии взаимодействия в жидкой фазе. Рассмотрим уравнения связи отклонения псевдомольных свойств от аддитивности. (Предполагается, что свойство аддитивно в системе с невзаимодействующими компонентами; отклонение от аддитивности в данном случае связывается только с химическим взаимодействием.)

Если в системе образуется лишь эквимолекулярный продукт присоединения:

$$A + B \rightleftarrows AB, \qquad \text{(X)}$$

то связь между отклонением свойства равновесной смеси от аддитивности ($\Delta y_{AB}^{(x)}$), величинами свойств компонентов (y_A, y_B) и образующегося соединения (y_{AB}), аналитической мольной долей (x_A) и константой равновесия процесса (X)

$$K = \frac{N_{AB}}{N_A N_B} \qquad \text{(XXVI.5)}$$

передается уравнением

$$\Delta y_{AB}^{(x)} = 0{,}5\,(y_{AB} - y_A - y_B)\left[1 - \sqrt{1 - \frac{4x\,(1-x)\,K}{K+1}}\right]. \qquad \text{(XXVI.6)}$$

Анализ уравнения (XXVI.6) показывает, что экстремум всегда отвечает стехиометрии процесса (X), т. е. приходится на абсциссу с $x_A = 0{,}5$ независимо от величины K (за исключением, разумеется, случая, когда $K = 0$, $\Delta y_{AB}^{(x)} = 0$). Уменьшение K приводит лишь к уменьшению абсолютной величины Δy_{AB}, не влияя на положение экстремума. Изотерма Δy_{AB}, как это видно из рис. XXVI.1, на котором приводятся изотермы Δy_{AB} для рассматриваемого случая взаимодействия (X), рассчитанные для условных величин констант равновесия, причем $K_1 < K_2 < K_3 < K_\infty$, является сингулярной лишь тогда, когда взаимодействие протекает до конца.

Если в системе протекает только реакция

$$A + 2B \rightleftarrows AB_2, \qquad \text{(XI)}$$

уравнение связи для отклонения псевдомольного свойства для этого случая передается выражением

$$\Delta y_{AB_2}^{(x)} = \frac{1}{6}\,(y_{AB_2} - y_A - 2y_B)\left[2 + \sqrt[3]{Z + \frac{x}{K+1}\sqrt{W}} + \sqrt[3]{Z - \frac{x}{K+1}\sqrt{W}}\right], \qquad \text{(XXVI.7)}$$

[1] Уравнение связи, называемое иначе метрическим уравнением, т. е. уравнение типа $y = (y_i, x, K)$, связывающее свойство равновесной смеси y со свойствами y_i компонентов системы, составом x и константой равновесия K.

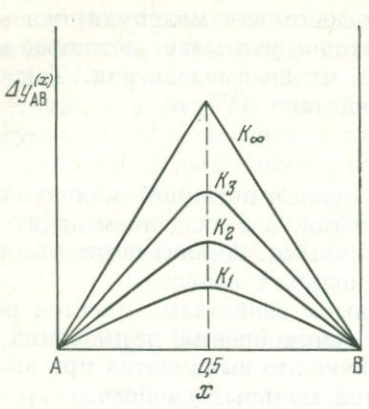


Рис. XXVI.1. Изменение геометрии изотерм $\Delta y_{AB}^{(x)}$ с изменением степени взаимодействия

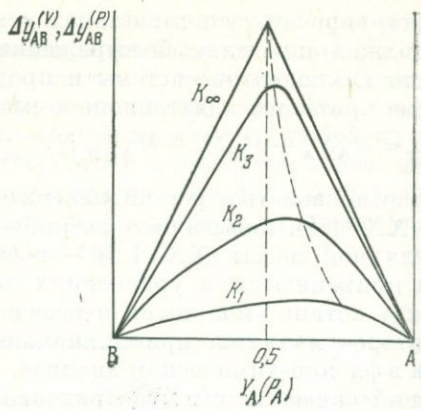


Рис. XXVI.2. Изменение геометрии изотерм $\Delta y_{AB}^{(V)}$ ($\Delta y_{AB}^{(P)}$) с изменением степени взаимодействия

где

$$Z = \frac{1}{K+1}(27Kx^3 - 27Kx^2 + 9Kx - K - 1);$$

$$W = \frac{1}{K+1}(729K^2x^4 - 1458K^2x^3 + 972K^2x^2 - 270K^2x + 27K^2 - 54Kx + 27K).$$

Анализ уравнения (XXVI.7) показывает, что экстремум $\Delta y_{AB_2}^{(x)}$ независимо от величины константы равновесия

$$K_{AB_2} = \frac{N_{AB_2}}{N_A N_B^2} \qquad \text{(XXVI.8)}$$

приходится на точку стехиометрии процесса (XI), т. е. на $x_A = 0{,}33$.

К идентичным выводам приводит анализ уравнений отклонений от аддитивности псевдомольного свойства для реакции соединения (V) и обменного взаимодействия (VI).

В отличие от уравнений отклонений от аддитивности псевдомольных свойств (XXVI.6) и (XXVI.7) уравнения истинно-мольного свойства, а также уравнения отклонения истинно-мольных свойств от аддитивности обладают той особенностью, что положение экстремума как $y^{\text{ист}}$, так и $\Delta y^{\text{ист}}$ зависит от константы равновесия протекающего в системе взаимодействия. Лишь при $K \to \infty$ экстремумы $y^{\text{ист}}$ и $\Delta y^{\text{ист}}$ точно соответствуют стехиометрии протекающего в системе взаимодействия.

Объемно-аддитивные свойства

Объемно-аддитивными называются свойства, изотермы которых в идеальных системах являются прямыми при выражении состава в объемных долях. Такие свойства будем обозначать $y^{(V)}$. В общем виде уравнение, связывающее величины свойств компонентов двойной системы и продукта присоединения с константой равновесия процесса (X), т. е. в том случае, когда в системе образуется лишь один продукт присоединения, передается выражением

$$y_{AB}^{(V)} = y_{A\ A} + y_B V_B + \Delta y_{AB}^{(V)}, \qquad \text{(XXVI.9)}$$

где

$$\Delta y_{AB}^{(V)} = \frac{\left(1-\sqrt{1-\frac{4x(x-1)K}{K+1}}\right)[\theta_{AB}\theta_{адд}(y_{AB}-y_{адд})+\theta_A\theta_B(y_A-y_B)(2x-1)]}{\left[\left(1-\sqrt{1-\frac{4x(x-1)K}{K+1}}\right)(\theta_{AB}-\theta_A-\theta_B)+2\theta_{адд}\right]\theta_{адд}} \quad \text{(XXVI.9a)}$$

(θ — мольный объем, а индекс «адд» относится к аддитивному значению свойства, т. е. $\theta_{адд} = \theta_A x_A + \theta_B x_B$).

Анализ уравнений (XXVI.9) и (XXVI.9a) показывает, что экстремум соответствующих изотерм отвечает составу продукта присоединения лишь в том случае, когда взаимодействие прошло до конца (т. е. $K \to \infty$). В остальных случаях, когда K конечно, чем меньше K, тем больше сдвигаются от точки стехиометрии экстремумы $y_{AB}^{(V)}$ и $\Delta y_{AB}^{(V)}$ (рис. XXVI.2).

Итак, для строгого суждения о стехиометрии взаимодействия в жидкой системе необходимо пользоваться псевдомольными свойствами (точнее, отклонениями этих свойств от аддитивности). Лишь в этом случае строгое определение стехиометрии может быть проведено без учета точного значения константы равновесия. Мольно-аддитивные свойства, применяемые в физико-химическом анализе, обычно являются псевдомольными, поскольку для определения истинной молекулярной массы жидкой смеси (XXVI.4) необходимы данные о равновесной концентрации компонентов и продукта (продуктов) присоединения. Определение же этих величин в двойных жидких системах, как будет показано в разделе 5 этой главы, представляет весьма сложную задачу. Далее под термином «мольные свойства», за исключением оговоренных случаев, будем принимать именно псевдомольные свойства.

Преимущественное положение псевдомольных свойств в физико-химическом анализе вызывает необходимость перевода свойств аддитивных при выражении состава в объемных или массовых долях в их модификации, которые были бы аддитивны в мольных долях. Применяемые для этого приемы достаточно элементарны.

Если свойство аддитивно при выражении состава в массовых долях, т. е.

$$y^{(P)} = \Sigma y_i P_i, \quad \text{(XXVI.10)}$$

то путем несложных преобразований можно прийти к равенству:

$$y^{(P)} M_{адд} = \Sigma (y_i M_i) x_i, \quad \text{(XXVI.11)}$$

где $M_{адд}$ берется по уравнению (XXVI.3).

В случае объемно-аддитивного свойства

$$y^{(V)} = \Sigma y_i V_i \quad \text{(XXVI.10a)}$$

справедливо равенство

$$y^{(V)}\theta = \Sigma (y_i^{(V)}\theta_i) x_i, \quad \text{(XXVI.11a)}$$

где θ — псевдомольный объем, равный $M_{адд}/d$.

Итак, для перевода в мольно-аддитивную модификацию необходимо величину массово-аддитивного свойства умножить на соответствующую величину молекулярной массы, а величину объемно-аддитивного свойства — на значение мольного объема.

Отсюда следует, что (см. гл. IV) выбор координат при построении химической диаграммы не может быть произвольным. Так, координатой состава при построении диаграммы объемно-аддитивного свойства должна быть именно объемная доля, т. е. диаграмма должна строиться в координатах $y^{(V)}$—V; диаграмма же мольно-аддитивной модификации этого свойства должна

строиться в координатах $(y^{(V)}\theta)-x$. Аналогично диаграмма массово-аддитивного свойства имеет физический смысл лишь в координатах $y^{(P)}-p$ и т. д.

Геометрическая и химическая иррациональность

В практике физико-химического анализа диаграмм, экстремальные элементы которых приходятся на состав образующегося в системе соединения, принято называть рациональными (гл. IV); диаграммы же, экстремальные элементы которых отклоняются от точки стехиометрии, называются иррациональными. Из сказанного в этой главе выше следует, что в случаях, когда взаимодействие не прошло до конца, диаграммы любых свойств, за исключением псевдомольных, будут иррациональными. Такой вид иррациональности назовем геометрическим, поскольку при переходе диаграмм $y^{(V)}$ или $y^{(P)}$ в их мольно-аддитивные модификации можно прийти к рациональной диаграмме.

Однако рассмотрение обширного экспериментального материала по диаграммам двойных жидких систем показывает, что и диаграммы псевдомольных свойств, т. е. $y^{(x)}-x$ и $\Delta y^{(x)}-x$ весьма часто бывают иррациональны, т. е. экстремум $y^{(x)}$ или $\Delta y^{(x)}$ приходится на состав, который заведомо не может быть приписан никакому вероятному продукту присоединения. Такой вид диаграммы псевдомольного свойства будет реализоваться во всех случаях, когда в равновесной смеси одновременно будут находиться два или более различающихся по составу продуктов присоединения, т. е. одновременно будут протекать несколько реакций, например (X) и (XI). В этом случае экстремум отклонения псевдомольного свойства от аддитивности $(\Delta y^{(x)})$ будет приходиться на состав, расположенный между значениями $x_A = 0{,}33$ и $0{,}5$.

Очевидно, что никакие геометрические преобразования диаграмм такой системы не приведут к рациональной диаграмме. Подобный вид иррациональности будем называть химическим.

XXVI.3. Основные методы физико-химического анализа[1]

Для изучения равновесий в гомогенных жидких системах применяются методы, основанные на изучении концентрационной зависимости следующих групп свойств: механические — плотность, вязкость; поверхностные — поверхностное натяжение; оптические — показатель преломления; спектральные — оптическая плотность или интегральная интенсивность полос поглощения в различных областях спектра (главным образом в ИК, видимой и УФ); поглощение в области радиочастот (резонансная спектроскопия); акустические — скорость распространения звука (адиабатическая сжимаемость); тепловые — теплоты смешения, теплопроводность; электрические и магнитные — электропроводность, доли переноса тока, электропотенциалы, магнитная восприимчивость, диэлектрическая проницаемость.

Перечисленные методы разработаны в различной степени. Кроме того, эффективность их для исследования природы равновесий в жидких системах также различна. Поэтому в предлагаемом обзоре основных методов физико-химического анализа жидких систем эти методы характеризуются не одинаково обстоятельно, а некоторые и вовсе не рассматриваются.

Одной из возможных систем классифицирования методов физико-химического анализа является форма изотермы свойства в идеальной системе

---

[1] Здесь рассматриваются лишь свойства, характеризующие гомогенные жидкофазные равновесия.

(или, по крайней мере, в системе с химически невзаимодействующими компонентами). Исходя из этого, можно все свойства подразделить на три группы:

I. Свойства смеси аддитивно слагаются из свойств компонентов (при определенном способе выражения состава).

II. Свойства смеси в более или менее явной форме рассчитываются исходя из свойств компонентов.

III. Свойства смеси не находятся в какой-либо связи с величинами свойств компонентов, либо свойство имеет физический смысл лишь в применении к смеси, но не к отдельному компоненту.

К группе I относятся плотность, показатель преломления, оптическая плотность, магнитная восприимчивость и др.; примером свойств, относящихся ко II группе, могут служить вязкость и диэлектрическая проницаемость; к III группе относятся электропроводность и теплота смешения.

Теоретическое обоснование каждого из методов II группы начинается с решения вопроса о закономерностях, которым подчиняется форма изотермы идеальной системы или системы с химически невзаимодействующими компонентами (очевидно, что в идеальных системах изотерма свойства, относящегося к группе I, будет прямой; для свойств III группы вопрос о форме изотермы свойства смеси вообще лишен смысла: так, например, теплоты смешения в идеальной системе по определению равны нулю).

Вторым этапом теоретического обоснования соответствующего метода является решение вопроса о закономерностях, которым подчиняется форма изотермы системы с химически невзаимодействующими компонентами. Последнее определение предусматривает необходимость учета влияния на форму изотермы свойства ряда явлений, которые объединяются под общим названием «нехимические, или универсальные, взаимодействия».

Обоснованное суждение о том, имеет ли место химическое взаимодействие в системе, какова его стехиометрия и глубина, может быть получено лишь при сравнении экспериментальной изотермы свойства с изотермой, рассчитанной в предположении отсутствия взаимодействия (т. е. изотермой, относящейся к системе с химически не взаимодействующими компонентами).

Волюмометрия

В физико-химическом анализе жидких систем применяется построение диаграмм плотности (d) и ряда функций, производных от этого свойства: удельного объема $V_d = 1/d$; мольного объема $V_M = M/d$ (в соответствии с обозначениями, введенными в предыдущем разделе, будем различать истинно-мольный объем смеси $V_M = M_{\text{ист}}/d$ и псевдомольный объем $\theta = M_{\text{адд}}/d$, очевидно, что в системах с химически не взаимодействующими компонентами $V_M = \theta$), атомной концентрации (И. И. Заславский, 1941) [1, стр. 59] $A_d = 1000\ N_0 nd/M$, где N_0 — число Авогадро, а n — «среднее число атомов в молекуле бинарной смеси», рассчитываемое по соотношению аддитивности $n = n_A x_A + n_B x_B$, физический смысл атомной концентрации — среднее число атомов в 1 $л$ смеси.

Плотность (см. раздел IV.3) и атомная концентрация являются объемно-аддитивными свойствами:

$$d = d_A V_A + d_B V_B, \qquad \text{(XXVI.12)}$$

$$A_d = A_{d_A} V_A + A_{d_B} V_B. \qquad \text{(XXVI.13)}$$

Удельный объем — массово-аддитивное свойство (гл. IV):

$$V_d = V_{d_A} P_A + V_{d_B} P_B \qquad \text{(XXVI.14)}$$

а мольный объем — мольно-аддитивное свойство:

$$\theta = \theta_A x_A + \theta_B x_B. \qquad \text{(XXVI.15)}$$

Перечисленные свойства — одни из немногих, для которых форма изотерм выводится строго теоретически.

Анализ большого числа систем с химически не взаимодействующими компонентами показывает, что универсальные взаимодействия приводят к отклонениям плотности от аддитивности, не превышающим 1%, причем эти отклонения могут быть как положительными, так и отрицательными. При этом в каждой данной системе мера отклонения от аддитивности любого из перечисленных свойств одинакова, т. е.

$$\Delta d/d = \Delta A_d/A_d = \Delta V_d/V_d = \Delta\theta/\theta.$$

В абсолютно подавляющем большинстве случаев аддатационное взаимодействие приводит к сжатию, т. е. к положительным отклонениям от аддитивности d и A_d и отрицательным V_d и θ.

Как следует из предыдущего раздела, преимущественное значение для целей физико-химического анализа имеют мольно-аддитивные свойства. Мольный объем относится в настоящее время к весьма ограниченному кругу мольно-аддитивных свойств, которые применяются в физико-химическом анализе. Поэтому построение и анализ диаграмм мольного объема (или отклонения его от аддитивности) являются весьма желательным этапом расшифровки процессов, протекающих в жидкой системе. Тут следует заметить, что измерение плотности жидкой системы является весьма несложной задачей; если же учесть, что вычисление ряда иных свойств (вязкость, мольные рефракция и поляризация и т. д.) не может быть проведено без данных о плотности, то весьма широкое распространение волюмометрии как метода физико-химического анализа становится понятным.

Полезной для практического применения является классификация изотерм отклонения от аддитивности мольного объема (— $\Delta\theta$), основанная на геометрических признаках (рис. XXVI.3). Две основные разновидности изотерм $\Delta\theta$ *I* и *II* относятся соответственно к системам с невзаимодействующими и взаимодействующими компонентами (напоминаем, что обоснованное суждение о взаимодействии при реализации диаграмм типа *II* может быть сделано лишь в тех случаях, когда величина сжатия превышает 1%). Разновидность *II* делится на три основных типа: *II-1* — сингулярные изотермы (взаимодействие прошло до конца); *II-2* — рациональные изотермы (в системе образуется лишь одно соединение) и *II-3* — иррациональные изотермы (в системе образуется несколько продуктов присоединения).

Тип *II-2* подразделяется на два подтипа: *II-2-1* — симметричные изотермы и *II-2-2* — асимметричные изотермы; природа асимметричности диаграмм $\Delta\theta$ (так же, как и любого иного свойства $\Delta y^{(x)}$) будет рассмотрена в разделе 5 этой главы.

Рефрактометрия

Показатель преломления n — одно из наиболее часто изучаемых свойств жидкости и жидкого раствора. В физической химии нередко применяются различные функции показателя преломления:

удельная рефракция

$$r = f(n)/d, \qquad \text{(XXVI.16)}$$

мольная рефракция

$$R_M = rM \qquad \text{(XXVI.16a)}$$

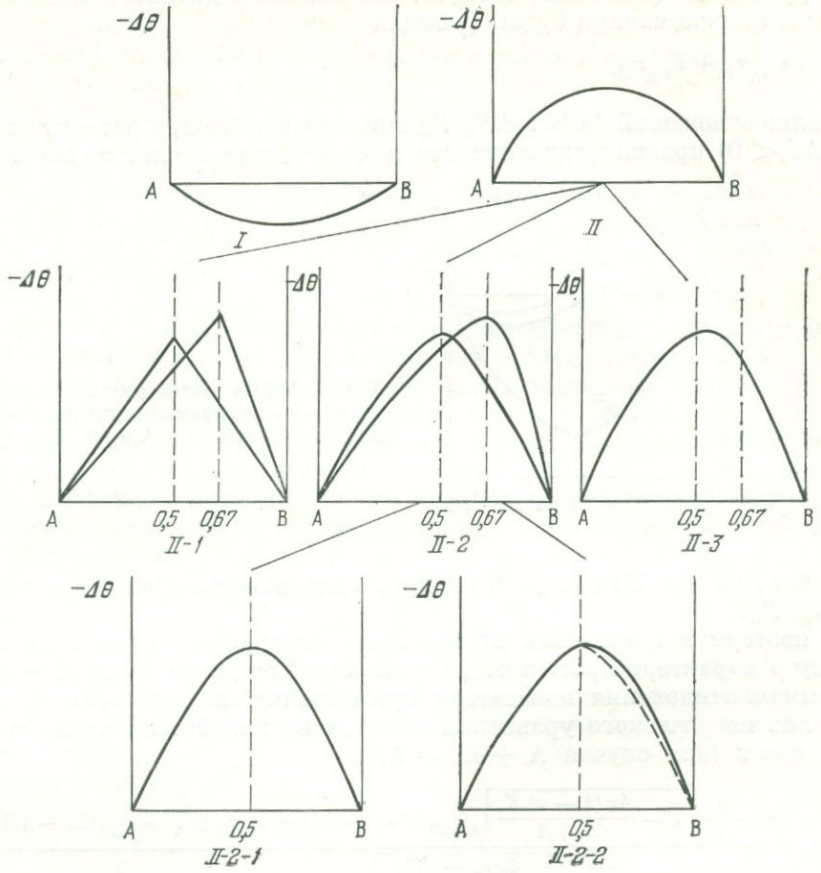


Рис. XXVI.3. Классификация изотерм отклонения мольного объема — $\Delta\theta$ от аддитивности

(как и в случае иных мольных свойств, рефракция смеси является истинным свойством, если вводится величина истинной молекулярной массы (XXVI.4), и псевдомольным свойством, если вводится величина аддитивной молекулярной массы (XXVI.3). При этом функция $f(n)$ вводится по Гладстону—Далю $(n-1)$, либо по Лорентцу — Лоренцу $\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right)$.

Установлено, что в жидких системах, приближающихся по своему поведению к идеальным, весьма хорошо соблюдается правило аддитивности (в массовых долях) удельных рефракций:

$$r = r_A P_A + r_B P_B. \qquad \text{(XXVI.17)}$$

Из уравнения (XXVI.17) путем несложных преобразований типа $P \to V$ можно прийти к уравнению, из которого следует, что $f(n)$ является объемно-аддитивным свойством:

$$f(n) = f(n_A) V_A + f(n_B) V_B. \qquad \text{(XXVI.18)}$$

(Анализ соответствующих функций показывает, что мера отклонения от аддитивности $\Delta f(n)/f(n)$ наименьшая, когда $f(n)$ вводится по Гладстону—Далю.)

Из уравнения (XXVI.18), подставляя в него $f(n) = n - 1$, можно вывести уравнение объемно-долевой аддитивности (Валло, 1903) [1, стр. 70]

$$n = n_A V_A + n_B V_B. \qquad \text{(XXVI.19)}$$

Из уравнения (XXVI.22) следует, что мольно-аддитивной модификацией показателя преломления будет функция

$$F_n = F_{n_A} x_A + F_{n_B} x_B. \qquad \text{(XXVI.20)}$$

Анализ отношений $\Delta n/n$ и $\Delta F_n/F_n$ показывает, что при расширении в системе ($\Delta d < 0$) правилу аддитивности лучше удовлетворяет показатель преломления; при сжатии ($\Delta d > 0$) правилу аддитивности лучше удовлетворяет функция F_n.

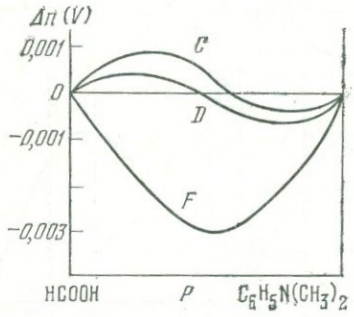


Рис. XXVI.4. Изотермы 25° С Δn в системе муравьиная кислота—диметиланилин для линий C, D и F

На изотермах показателя преломления экстремум встречается нечасто. Поэтому о характере протекающих в системе процессов следует судить по диаграммам отклонения показателя преломления от аддитивности Δn.

Анализ метрического уравнения отклонения показателя преломления от аддитивности (для случая A + B = AB)

$$\Delta n = \frac{\left[1 - \sqrt{1 - \frac{4x(1-x)K}{K+1}}\right][\theta_{AB}\theta(n_{AB} - n) + \theta_A\theta_B(n_A - n_B)(2x-1)]}{\left\{\left[1 - \sqrt{1 - \frac{4x(1-x)K}{K+1}}\right](\theta_{AB} - \theta_A - \theta_B) + 2\theta\right\}\theta} \qquad \text{(XXVI.21)}$$

показывает, что в соответствии с выводами, приведенными в предыдущем параграфе, максимум Δn приходится на состав образующегося в системе соединения лишь в тех случаях, когда взаимодействие протекает до конца.

В очень большом числе систем химическое взаимодействие приводит к положительным отклонениям показателя преломления от аддитивности. Впрочем, анализ уравнения, связывающего Δn с отклонениями от аддитивности удельной рефракции (напоминаем, что удельная рефракция является массово-аддитивным свойством),

$$\Delta n = (d + \Delta d)\Delta r + r\Delta d \qquad \text{(XXVI.22)}$$

показывает, что возможны случаи, когда и в системах с взаимодействием Δn будет отрицательно. Так, например, если выполняется условие $|d\Delta r| > |r\Delta d|$ при $\Delta r < 0$, то $\Delta n < 0$ [3].

Следует учесть, что в одном и той же системе вид изотерм Δn может существенно изменяться при переходе от красной к фиолетовой частям спектра (рис. XXVI.4). (В подавляющем большинстве случаев измерение показателя преломления проводят для линии D.)

Рефрактометрия не относится к чувствительным методам физико-химического анализа. Нехимические взаимодействия могут приводить к относительно большим отклонениям от аддитивности, достигающим $5 \cdot 10^{-3}$, что всего на порядок меньше величин Δn, появляющихся в системах с очень глубоким взаимодействием. Впрочем, самым большим недостатком рефрактометрии

как метода физико-химического анализа являются особенности функции F_n — мольно-аддитивной модификации показателя преломления.

Действительно,

$$\Delta F_n = M \frac{d\Delta n - n\Delta d}{d(d + \Delta d)}. \qquad \text{(XXVI.23)}$$

Если же рассчитывать отклонение от аддитивности мольной рефракции [при $f(n) = n - 1$], то

$$\Delta R_M = M \frac{d\Delta n - \Delta d(n-1)}{d(d + \Delta d)}. \qquad \text{(XXVI.24)}$$

В системах с химически не взаимодействующими компонентами Δn и Δd весьма малы, и поэтому ΔF_n так же как и ΔR_M, одинаково мало отличны от нуля. Но поскольку в системах с взаимодействием в подавляющем большинстве случаев Δn и Δd однозначны и близки по абсолютной величине, то ΔF_n и ΔR_M близки к нулю, т. е. функции F_n и R_M независимо от глубины взаимодействия, протекающего в системе, весьма близки к аддитивным.

К достоинствам рефрактометрии следует отнести весьма малое время, необходимое для проведения измерения этого свойства, а также несложность выполнения эксперимента.

Спектрофотометрия

Из не имеющего концентрационных ограничений закона Ламберта—Бера следует, что в идеальных системах оптическая плотность D и интегральная интенсивность B полос поглощения являются объемно-аддитивными функциями:

$$D = D_A V_A + D_B V_B, \qquad \text{(XXVI.25)}$$

$$B = B_A V_A + B_B V_B. \qquad \text{(XXVI.26)}$$

Если же, как это нередко бывает, компоненты жидкой системы поглощают в разных областях спектра, то D (B) при какой-то данной длине волны зависит лишь от концентрации поглощающего компонента:

$$D = D_A V_A, \qquad \text{(XXVI.25а)}$$

$$B = B_A V_A. \qquad \text{(XXVI.26а)}$$

Неидеальность систем с химически не взаимодействующими компонентами приводит к бóльшим относительным отклонениям от аддитивности, чем это наблюдается в случае иных объемно-аддитивных свойств — плотности и показателя преломления. Так, если для плотности величина относительного отклонения от аддитивности $I = \Delta y/y$ не превышает 0,01, а для показателя преломления составляет $\approx$0,005, то для изотерм оптической плотности относительное отклонение от аддитивности может достигать 0,1. Во всех случаях, где удалось провести сопоставление, изотермы интегральной интенсивности B характеризуются меньшими величинами I, чем изотермы оптической плотности. Объемно-долевая аддитивность оптической плотности в системах с невзаимодействующими компонентами соблюдается и для спектров комбинационного рассеяния света (КРС).

Анализ спектрофотометрических данных в системах с химическим взаимодействием проводится так же, как и в случае иных аддитивных свойств, по изотермам отклонения от аддитивности.

Взаимодействие может приводить к исчезновению полос поглощения, отвечающих какому-либо из компонентов. В этом случае величины ΔD (ΔB) будут отрицательны. В качестве примера на рис. XXVI.5, *а* приводятся изотермы ΔD для некоторых длин волн системы масляный альдегид—эти-

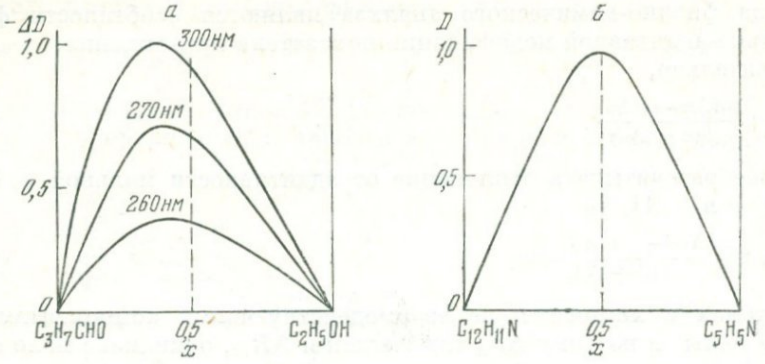


Рис. XXVI.5. Изотермы оптической плотности D и отклонения оптической плотности от аддитивности $-\Delta D$ в системах масляный альдегид—этиловый спирт, УФ($а$) и дифениламин—пиридин, ИК, $\nu = 3370$ $см^{-1}$ ($б$)

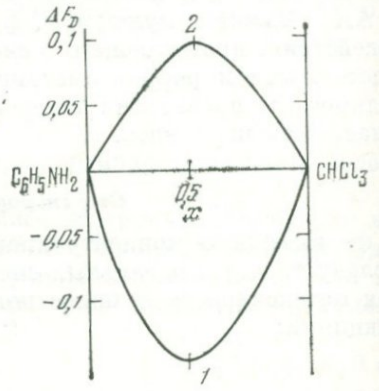


Рис. XXVI.6. Изотермы ΔF_D в системе анилин—хлороформ

1 — полоса, отвечающая валентным колебаниям NH (3370 $см^{-1}$);
2 — полоса, отвечающая связи C—H···N (3331 $см^{-1}$) в продуктах присоединения

ловый спирт, где протекает взаимодействие, связанное с исчезновением связи C=O (образование полуацеталя).

Взаимодействие может быть также сопряжено с возникновением новой связи, которой на спектрах поглощения соответствует новая полоса. Так, например, в системе дифениламин—пиридин, где образуется продукт присоединения через H-связь, можно наблюдать появление новой полосы поглощения 3280 $см^{-1}$, максимум оптической плотности которой приходится на область стехиометрии образующегося соединения (рис. XXVI.5, $б$).

Мольно-аддитивная модификация оптической плотности $F_D = D\theta$ — мольное поглощение — является мольным свойством, особенности которого делают применение его для целей физико-химического анализа весьма целесообразным. Поскольку в системах с взаимодействием величины Δd и ΔD не обязательно однозначны и, кроме того, сильно различаются по абсолютной величине, то, как следует из уравнения

$$\Delta F_D = M \frac{d\Delta D - D\Delta d}{d(d + \Delta d)}, \qquad \text{(XXVI.27)}$$

отклонение мольного поглощения от аддитивности, в отличие от мольной рефракции, существенно отличается от нуля, и характеризуется всеми качествами псевдомольного свойства, которые были рассмотрены в предыдущем разделе.

В качестве примера на рис. XXVI.6 приводятся изотермы ΔF_D для различных полос поглощения в системе анилин—хлороформ, в которой образуется эквимолекулярный продукт присоединения. Как видно из рисунка, во всех случаях максимум ΔF_D приходится на состав продукта присоединения.

Эта особенность функции F_D, а также весьма четкая идентификация факта взаимодействия в случае появления новых полос поглощения позволяют

отнести спектрофотометрию к чувствительным методам физико-химического анализа.

В литературе распространено мнение, что в системах, где один или оба компонента ассоциированы, образование смеси сопряжено с сильным сдвигом максимума полос поглощения, которые относятся к молекулярным группам, ответственным за образование ассоциата. Это представление механически перенесено из практики исследования разбавленных растворов на двойные системы, т. е. концентрированные растворы, и является неверным. В подавляющем большинстве случаев в области концентраций 1—0,1 мол. доли ассоциированного компонента этот сдвиг не превышает в ИК-области 10 $см^{-1}$; лишь при весьма больших разбавлениях будет наблюдаться значительный сдвиг, который обычно и используется для изучения Н-связи. Это отвечает высказывавшимся выше положениям о природе ассоциативно-диссоциативных процессов в двойных жидких системах.

Спектроскопия, особенно ИК (КРС), дает весьма ценные сведения при изучении кислотно-основных равновесий в жидких системах.

В часто встречающемся при изучении жидких систем случае протолитического кислотно-основного взаимодействия кислоты А—Н с основанием В схема равновесий (IX) (в предположении, что продукт присоединения и ионизационный комплекс имеют простейший состав) объединяет стадии

$$AH + B \rightleftarrows AH \cdots B \rightleftarrows A^- \cdot BH^+ \rightleftarrows A^- + BH^+. \qquad (XII)$$

Обычно на ИК-спектрах сохраняются полосы поглощения компонентов, отвечающие не вступавшим во взаимодействие молекулам компонентов; часто можно найти полосу поглощения, отвечающую продукту присоединения АНВ, и практически всегда возникновение ионов сопряжено с появлением легко идентифицируемых новых полос поглощения, что позволяет рассчитать суммарную константу ионизации и электролитической диссоциации.

К специфическим особенностям спектрофотометрии как метода физико-химического анализа жидких систем следует отнести возможность получения прямых сведений о строении продуктов взаимодействия и о механизме реакций в жидкой фазе.

Радиоспектроскопия

Несмотря на значительное развитие радиоспектральных методов, исследования двойных жидких систем в полном интервале концентраций выполнены практически лишь методом ЯМР-спектроскопии, причем почти всегда на ядрах водорода, значительно реже — на ядрах фтора и лишь в единичных случаях — на ядрах фосфора.

ЯМР-спектроскопия является весьма удобным и наглядным методом изучения ассоциативно-диссоциативных процессов в системах с химически не взаимодействующими компонентами. На рис. XXVI.7, *а* приведены изменения химических сдвигов протонных сигналов ЯМР гидроксильной группы (относительно значений, отвечающих чистым спиртам) в системах нормальные алифатические спирты—CCl_4. Из рисунка видно, что в большем интервале концентраций химические сдвиги ОН незначительны и лишь при весьма больших разбавлениях величина $\Delta\delta$ начинает резко возрастать. При этом в растворах одинаковых концентраций $\Delta\delta$ уменьшается от бутилового спирта к метиловому. Поскольку величина $\Delta\delta$ симбатна глубине диссоциативного распада спирта, подобное изменение $\Delta\delta$ отвечает уменьшению прочности ассоциатов с возрастанием углеводородного радикала.

Для характеристики процессов, протекающих при образовании раствора, немаловажную информацию могут нести данные о химическом сдвиге сигналов от протонов, принадлежащих разным молекулярным группам компонентов, которые образуют жидкую систему. На рис. XXVI.7, *б* приведена кон-

центрационная зависимость $\Delta\delta$ химических сдвигов протонных сигналов ЯМР для различных групп протонов спирта в системе $SbCl_3$—n-C_4H_9OH. Изотермы $\Delta\delta$—состав показывают, что кислотно-основное взаимодействие приводит к наибольшему изменению электронной плотности у гидроксильной группы. Эти изменения последовательно уменьшаются с удалением соответствующего атома водорода от гидроксильной группы.

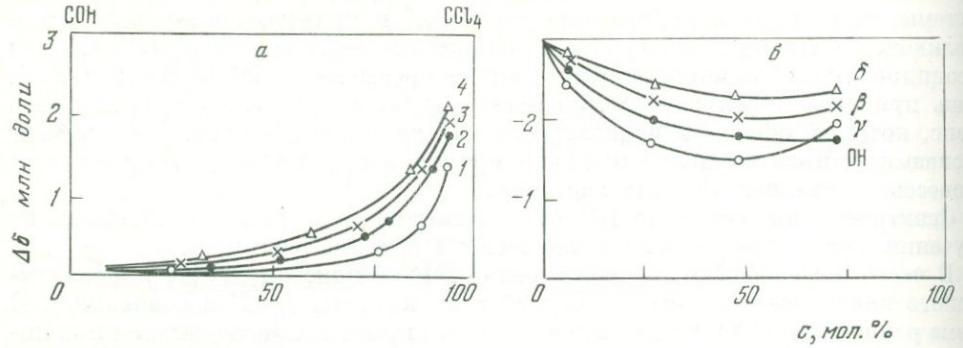


Рис. XXVI.7. Концентрационная зависимость относительных измерений химических сдвигов протонных сигналов

а — в системах с метиловым (*1*), этиловым (*2*), *н*-пропиловым (*3*), *н*-бутиловым (*4*) спиртами; *б* — в системе $SbCl_3$ — n-C_4H_9OH

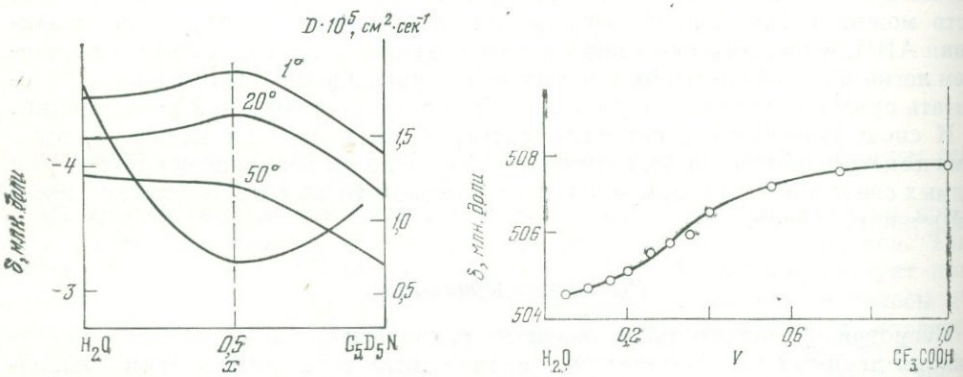


Рис. XXVI.8. Концентрационная зависимость химического сдвига и коэффициента самодиффузии D в системе вода—пиридин

Рис. XXVI.9. Концентрационная зависимость химического сдвига сигналов ЯМР в системе CF_3COOH—H_2O

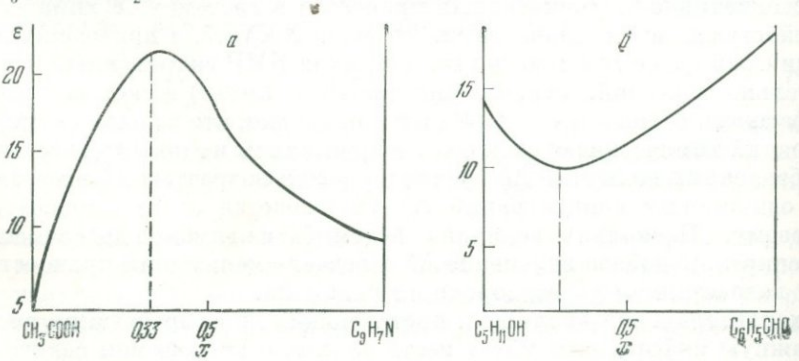


Рис. XXVI.10. Изотермы 25° С диэлектрической проницаемости систем уксусная кислота—хинолин (*а*) и изоамиловый спирт—бензальдегид (*б*)

Связь экстремумов на диаграммах химический сдвиг—состав со стехиометрией протекающих в системе процессов изучена недостаточно. Примером такой связи может служить диаграмма δ, приведенная на рис. XXVI.8. Максимум на изотермах δ приходится на соотношение компонентов 1 : 1, что соответствует составу продукта присоединения в этой системе, установленному другими методами физико-химического анализа.

Химический сдвиг может отражать и процессы электролитической диссоциации, поскольку разрыв ионной пары ведет к изменению электронного состояния атомов, входящих в состав ионов. На рис. XXVI.9 приводится концентрационная зависимость химического сдвига сигнала ЯМР фтора в системе $CF_3COOH—H_2O$. Как видно из рисунка, химический сдвиг сигнала ЯМР ядер ^{19}F концентрированных растворов трифторуксусной кислоты незначителен; лишь при больших разбавлениях, когда в растворе появляется высокая электропроводность, свидетельствующая о значительной концентрации ионов, происходит заметное изменение величины δ.

Образованию продукта присоединения отвечает более или менее значительное увеличение массы диффундирующей молекулы. Это соответствует уменьшению коэффициента самодиффузии, минимум которого должен приходиться на состав продукта присоединения. Примером диаграмм коэффициент самодиффузии—состав может служить изотерма этого свойства в системе $H_2O—C_5D_5N$, приведенная на рис. XXVI.8.

Диэлькометрия

Диэлектрическая проницаемость ε — одно из макроскопических свойств жидкости, наиболее тесно связанных со строением образующих эту жидкость молекул.

Достаточно строгие соотношения, связывающие ε с дипольным моментом μ выведены лишь для неассоциированных жидкостей. Примером такой связи может служить уравнение Сыркина—Осипова:

$$\frac{\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\theta - R_M}{1-\left(\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\right)^2} = \frac{4\pi N_0 \mu^2}{3kT}, \qquad \text{(XXVI.28)}$$

где N_0 — число Авогадро; k — постоянная Больцмана.

Одним из следствий теории Онзагера является объемно-долевая аддитивность диэлектрической проницаемости в идеальных системах:

$$\varepsilon_{\text{адд}} = \varepsilon_A V_A + \varepsilon_B V_B. \qquad \text{(XXVI.29)}$$

Учет неидеальности в системах с химически не взаимодействующими компонентами привел Шахпаронова [2] к следующей связи ε раствора со значениями диэлектрической проницаемости компонентов:

$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{адд}} - \frac{(\varepsilon_A - \varepsilon_B)^2 (\Delta\overline{\varphi})^2}{\varepsilon_{\text{адд}} + (2 + \delta_\varepsilon)}, \qquad \text{(XXVI.30)}$$

где $(\Delta\overline{\varphi})^2$ — средний квадрат флуктуаций концентрации, а $\delta_\varepsilon = \frac{\partial \varepsilon_{\text{эксп}}}{\partial V} \Big/ \frac{\partial \varepsilon_{\text{адд}}}{\partial V}$.

Рассмотрение экспериментального материала показывает, что уравнение Шахпаронова позволяет весьма удовлетворительно рассчитать ε в системах с химически не взаимодействующими неассоциированными компонентами [1].

[1] Можно принять, что для равнообъемных смесей химически не взаимодействующих неассоциированных жидкостей $(\Delta\overline{\varphi})^2 = 0{,}13$; с незначительной погрешностью можно считать, что для этих же смесей $\delta_\varepsilon = 1$. Таким образом, отклонение ε от объемно-долевой аддитивности в точке $V = 0{,}5$ может рассчитываться по формуле $\Delta\varepsilon = 0{,}043\,(\varepsilon_A - \varepsilon_B)^2 / \varepsilon_{\text{адд}}$.

Расхождение экспериментальных данных с рассчитанными по уравнению (XXVI.30) не превышает 0,2—0,3 единицы ε для систем, образованных высокополярным компонентом с неполярным; для систем, образованных низкополярными компонентами, расхождение экспериментальных значений ε с рассчитанными не превышает погрешностей эксперимента.

Теория жидких смесей, образованных одним ассоциированным компонентом с другим, неассоциированным, а тем более теория смесей двух химически не взаимодействующих ассоциированных компонентов разработана в столь малой степени, что до настоящего времени не существует уравнения, которое позволяло бы рассчитывать ε таких смесей со сколь-нибудь значительной точностью. Эксперимент показывает, что ε таких систем не является аддитивной функцией состава. Поскольку в таких системах не соблюдается объемно-долевая аддитивность ε, постольку не будет соблюдаться аддитивность (ни при одном из способов выражения состава) ни мольной поляризации [1], ни квадратов средних дипольных моментов, рассчитываемых по уравнению (XXVI.28). Можно показать, что всегда (за исключением систем, характеризующихся весьма малыми значениями ε) $\frac{dP}{P} > \frac{d\varepsilon}{\varepsilon}$, аналогично [2] $\frac{d\mu^2}{\mu^2} > \frac{dP}{P} \gg \frac{d\varepsilon}{\varepsilon}$.

Взаимодействие между компонентами системы может приводить как к возрастанию, так и к понижению ε смеси по сравнению со значениями, отвечающими смеси с невзаимодействующими компонентами. Связано это с тем, что μ продукта присоединения может быть выше μ компонентов (в случае цепочечной или параллельной ориентации молекул компонентов) либо ниже μ компонентов (в случае циклизации либо антипараллельной ориентации молекул компонентов).

В общем случае экстремумы на изотермах ε приходятся на состав продукта присоединения лишь в тех случаях, когда взаимодействие прошло достаточно далеко.

В качестве примеров изотерм ε систем с достаточно четко выраженным взаимодействием на рис. XXVI.10 приводятся диаграммы систем уксусная кислота—хинолин и изоамиловый спирт—бензальдегид. В первой из этих систем образуется прочный продукт присоединения $C_9H_7N \cdot (CH_3COOH)_2$. Присоединение кислоты к амину сопряжено с разрывом кольцевого димера молекулы кислоты и превращением его в цепочечный; это ведет к значительному возрастанию μ, а следовательно, и ε, что находит отражение в рациональности изотерм ε этой системы. Выпуклость ветви изотермы ε, лежащей в области кислоты, объясняется установленной также иными методами тенденцией соединения состава 1 : 2 присоединять некоторое количество кислоты. Поскольку энергия этого дополнительного взаимодействия невелика, оно не ведет к разрыву димеров, и величина диэлектрической проницаемости уменьшается. В системе изоамиловый спирт—бензальдегид весьма глубокое обменное взаимодействие, приводящее к образованию ацеталя и воды:

$$C_6H_5CHO + 2C_5H_{11}OH \rightarrow C_6H_5CH(OC_5H_{11})_2 + H_2O,$$

обусловливает локализацию экстремума на диаграммах на точке стехиометрии реакции.

К специфическим особенностям диэлькометрии следует отнести возможность косвенных суждений о структуре соединений, образующихся в системе. Как уже было отмечено, сама форма изотермы может нести некоторую информацию о строении продукта присоединения. Хотя точный расчет μ соединения, образующегося в двойной жидкой системе, затруднен, но в раз-

---

[1] Мольно-долевая аддитивность поляризации $P = P_A x_A + P_B x_B$, как это вытекает из теории Дебая, соблюдается лишь в весьма разбавленных растворах.

[2] Если аддитивна ε (V), то аддитивен (в мольных долях) не μ, а μ^2.

бавленных растворах определение дипольного момента растворенного соединения, особенно в тех случаях, когда растворитель имеет малую ε, является одним из традиционных методов исследования в химии.

Определенность, с которой могут трактоваться данные диэлькометрического исследования жидкой системы, зависит в значительной степени от ассоциативного состояния компонентов. В случае системы, образованной неассоциированными компонентами, экспериментальная изотерма диэлектрической проницаемости может быть сопоставлена с изотермой, рассчитанной в предположении отсутствия взаимодействия. В системах же, где ассоциирован один или тем более два компонента, подобное сопоставление произведено быть не может из-за отсутствия сколь-нибудь достоверных методов расчета ε смеси невзаимодействующих компонентов.

Вот почему диэлькометрия в приложении к системам, не содержащих ассоциированных компонентов, может считаться весьма чувствительным методом физико-химического анализа, в то время как в случае ассоциации одного или обоих компонентов диэлькометрия пока не может дать определенных сведений о стехиометрии взаимодействия.

Вискозиметрия

Как отмечалось ранее, под термином «вязкость» понимают коэффициент вязкости (внутреннего трения) η в уравнении

$$F = \eta S \frac{dv}{dl}, \qquad \text{(XXVI.31)}$$

где F — сила сопротивления, которую надо приложить к слоям площадью S, чтобы сообщить им относительно друг друга скорость с градиентом dv/dl.

Многочисленные попытки найти простую функцию типа $\eta = f(\eta_A, \eta_B, x_A)$, которая описывала бы вязкость смесей с химически не взаимодействующими компонентами, оказались безуспешными. Одна из причин, обусловливающих эту неудачу, заключается в изменении геометрии изотерм вязкости с изменением отношения вязкости компонентов $S_\eta = \eta_A/\eta_B$ (обозначения компонентов выбраны так, чтобы всегда $\eta_A > \eta_B$).

Рассмотрение обширного экспериментального материала по вязкости двойных систем с химически не взаимодействующими компонентами показывает, что изотермы вязкости таких систем представляют собой кривые, монотонно выпуклые к оси состава. Был предложен (Ю. Я. Фиалков, 1963), метод расчета вязкости систем с химически не взаимодействующими компонентами, основанный на связи между S_η и $L = \eta_{эксп}/\eta_{адд}$ — отношения экспериментального (или, что в данном случае одно и то же, расчетного) значения вязкости к аддитивному значению, рассчитываемого по уравнению $\eta_{адд} = \eta_A V_A + \eta_B V_B$ (при этом аддитивному значению вязкости не придается никакого физического смысла). Для смесей, содержащих 0,25 или 0,50 объемной доли более вязкого компонента,

$$L_{0,25;\,0,50} = \frac{8}{S_\eta + 7}, \qquad \text{(XXVI.32)}$$

для смеси, содержащей 0,75 объемной доли более вязкого компонента,

$$L_{0,75} = L_{0,25;\,0,50} + \frac{S_\eta - 1}{5S_\eta + 20}. \qquad \text{(XXVI.32а)}$$

Определяя L по уравнениям (XXVI.32) и (XVI.32а), можно вычислить значения вязкости, отвечающие смесям с содержанием 0,25; 0,50 и 0,75 объемной доли более вязкого компонента. Дальнейшее построение изотермы вязкости ведется по пяти точкам (три значения вязкости, отвечающие смесям, и два — исходным компонентам).

При расчете в предположении отсутствия химического взаимодействия изотерм вязкости систем, вязкость компонентов которых разнится не очень значительно (до $S_\eta \leqslant 6$), можно пользоваться уравнением

$$\eta = \eta_A^{x_A} \eta_B^{x_B}, \qquad \text{(XXVI.33)}$$

которое обычно называют уравнением Аррениуса (хотя Аррениусом было выведено совершенно иное уравнение).

Помимо рассмотренных соотношений для расчета вязкости систем с химически не взаимодействующими компонентами типа $\eta = f(\eta_A, \eta_B, x_A)$, существует значительное количество уравнений, куда, помимо значений вязкости компонентов и содержания их в смеси, входят другие параметры, определение которых в подавляющем большинстве случаев производится из опыта. Для целей физико-химического анализа, т. е. для расчета изотерм вязкости в предположении отсутствия химического взаимодействия, подобные уравнения не подходят, так как в качестве исходных данных для такого расчета могут вводиться лишь величины η_A, η_B и x. Однако для решения ряда специфических задач такие уравнения оказываются несомненно полезными. В качестве примера уравнений этого типа приведем уравнение Г. М. Панченкова

$$\eta = A d^{4/3} T^{1/2} \left(Ch \frac{E_S}{RT} - 1 \right), \qquad \text{(XXVI.34)}$$

где $A = 3\sqrt{6R}\sqrt[3]{\frac{w^2}{N_0}} M^{-5/6}$ (w — собственный объем молекул в 1 моле), а E_S — усредненная энергия связи между молекулами смеси: $E_S = E_{AA}x^2 + 2E_{AB}x_A x_B + E_{BB}x_B^2$ (E_{AA}, E_{AB} и E_{BA} — соответственно энергии связи между молекулами A, A и B, B).

Из рассмотрения механизма вязкого течения в жидкой фазе следует, что аддатационное взаимодействие должно вести к возрастанию вязкости смеси по сравнению с вязкостью смесей с невзаимодействующими компонентами. Поэтому форма изотермы вязкости двойной системы в значительной степени является функцией глубины взаимодействия в этой системе: именно степень взаимодействия лежит в основе приводимой здесь классификации по геометрическому признаку изотерм вязкости систем с взаимодействием (рис. XXVI.11).

Геометрическая система классификации изотерм η состоит из четырех основных типов.

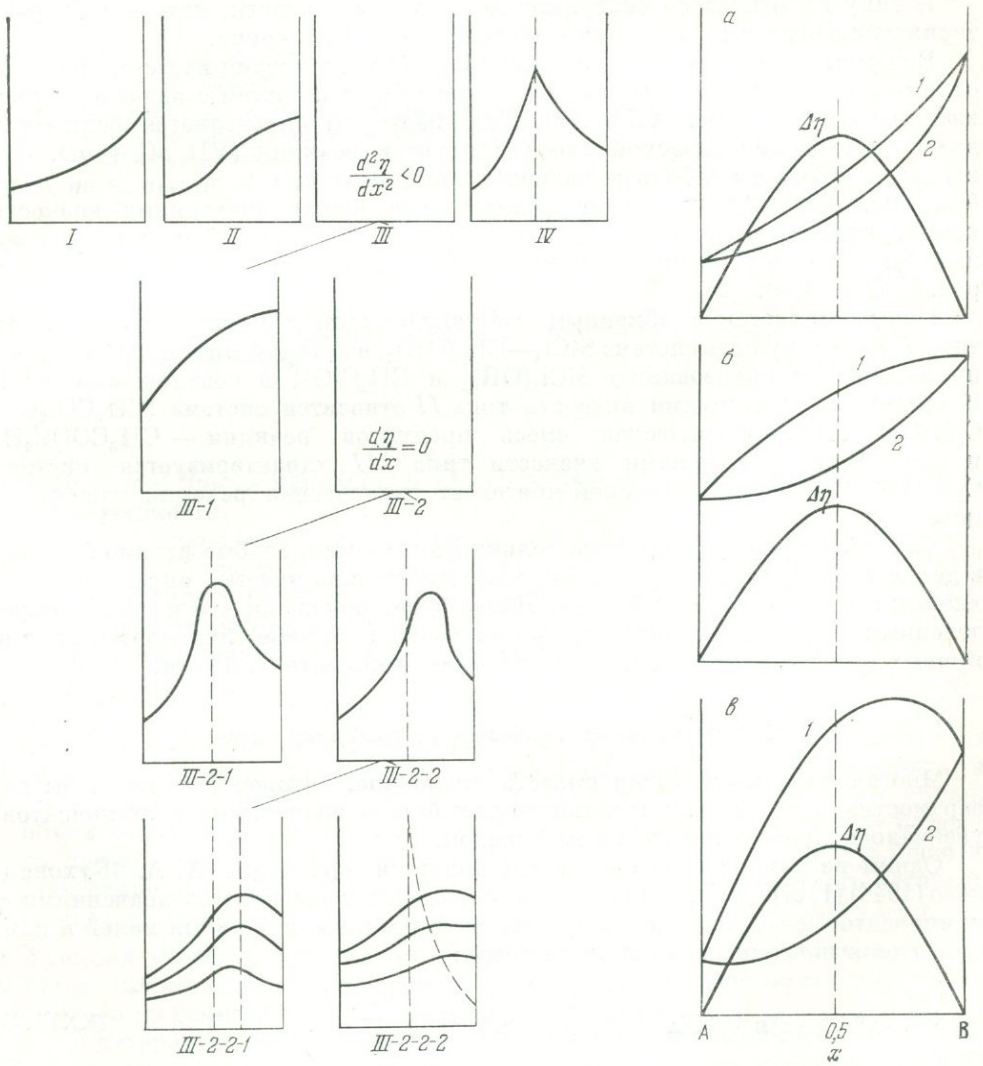
К типу *I* изотерм вязкости относятся изотермы, монотонно выпуклые к оси состава (на всем интервале концентраций $d^2\eta/dx^2 > 0$, в то время как ни в одной точке $d\eta/dx \neq 0$), т. е. по форме эти изотермы не отличаются от изотерм с химически не взаимодействующими компонентами. Взаимодействие на изотермах вязкости типа *I* проявляется в том, что они характеризуются положительными отклонениями от изотерм, рассчитанных в предположении отсутствия взаимодействия (рис. XXVI.12, *а*). При этом максимум изотерм $\Delta\eta = \eta_{эксп} - \eta_{расч}$ приходится на область стехиометрии взаимодействия. Таким образом, построение диаграмм $\Delta\eta$ дает возможность установить не только факт взаимодействия (что не может быть сделано по самим изотермам вязкости), но и состав продукта присоединения.

К типу *II* принадлежат *S*-образные изотермы вязкости (в точке перегиба $d^2\eta/dx^2 = 0$, в то время как во всем интервале концентраций двойной системы $d\eta/dx \neq 0$). *S*-образные изотермы вязкости реализуются в тех системах, компоненты которых значительно различаются по вязкости, а количества образующегося продукта присоединения недостаточно, чтобы превысить вязкость более вязкого компонента.

Общим признаком изотерм η типа *III* являются положительные отклонения от аддитивных значений вязкости (еще раз напоминаем, что при этом

аддитивной вязкости не придается никакого физического смысла), т. е. выполнение условия $d^2\eta/dx^2 < 0$. Тип *III* делится на два подтипа. Подтип *III-1* составляют изотермы, монотонно выпуклые от оси состава (изотермы, у которых ни в одной точке $d\eta/dx \neq 0$). Принцип установления состава соединений в системах, характеризующихся изотермами вязкости подтипа *III-1*, тот же, что для изотерм предыдущих типов: построение диаграмм $\Delta\eta$, максимум которых приходится на область стехиометрии взаимодействия в системе (рис. XXVI.12, *б*).

Подтип изотерм вязкости *III-2* характеризуется наличием максимума. Изотермы вязкости этого подтипа свойственны большинству систем с химическим взаимодействием, и поэтому подтип *III*-2 характеризуется большим



Рси. XXVI.11. Классификация по геометрическому признаку изотерм вязкости двойных систем с взаимодействием

Рис. XXVI.12. Экспериментальные (*1*) и рассчитанные в предположении отсутствия взаимодействия (*2*) изотермы вязкости и отклонения изотерм *1* от изотерм *2* ($\Delta\eta$)

разнообразием, что вызывает необходимость введения ряда подразделов (рис. XXVI.12, *в*).

К подразделу *III-2-1* относятся рациональные изотермы, к подразделу *III-2-2* — иррациональные. Для установления состава соединений, образующихся в системах, которые характеризуются изотермами вязкости подраздела *III-2-2*, прибегают к сравнению экспериментальных изотерм вязкости с изотермами, рассчитанными в предположении отсутствия взаимодействия. При этом часто изотермы $\Delta\eta$, в отличие от исходных изотерм η, становятся рациональными (см. рис. XXVI.12, *в*). В свою очередь подраздел иррациональных изотерм делится на разновидности: *III-2-2-1* — изотермы η, положение максимума которых относительно оси состава с изменением температуры не изменяется, и *III-2-2-2* — изотермы, максимум которых сдвигается с изменением температуры.

К типу *IV* относятся сингулярные изотермы вязкости, которыми характеризуются системы, где взаимодействие прошло до конца.

В системах с обменным взаимодействием (VI) геометрия изотерм вязкости отличается от приведенных выше изотерм вязкости систем с аддатационным взаимодействием (рис. XXVI.13). Тип изотермы определяется величиной вязкости стехиометрической смеси продуктов реакции (VI) $pC + qD$. Эта величина может быть больше вязкости компонентов, т. е. $\eta_{pC+qD} > \eta_B > \eta_A$ (см. рис. XXVI.13, *а*); может располагаться между значениями вязкости компонентов, т. е. $\eta_B > \eta_{pC+qD} > \eta_A$ (см. рис. XXVI.13, *б*) и, наконец, может быть меньше вязкости компонентов, т. е. $\eta_B > \eta_A > \eta_{pC+qD}$ (см. рис. XXVI.13, *в*).

Примером систем с обменным взаимодействием с изотермами вязкости типа *I* может служить система $SiCl_4$—$CH_2(OR)_2$, в которой протекает реакция, приводящая к образованию $SiCl_2(OR)_2$ и CH_2ClOR в соотношении 1 : 2. К системам с изотермами вязкости типа *II* относится система $(CH_3CO)_2O$—C_6H_5OH (стехиометрическая смесь продуктов реакции — $CH_3COOC_6H_5$ и CH_3COOH). Изотермами вязкости типа *III* характеризуется система C_2H_5OH—CH_3COOH, в которой протекает равновесная реакция этерификации.

Вискозиметрия позволяет не только фиксировать слабые взаимодействия в двойных жидких системах, но и, что значительно важнее, определять стехиометрию этого взаимодействия. Далее будет показано, что к весьма определенным выводам о процессах, протекающих в системе, приводит и анализ кривых относительного температурного коэффициента вязкости.

Поверхностное натяжение двойных систем

Многочисленные попытки вывести уравнение, которое связывало бы поверхностное натяжение γ идеального раствора со значениями γ компонентов, увенчалось лишь относительным успехом.

Одним из наиболее обоснованных является уравнение А. А. Жуховицкого (1944) [1, стр. 127]. Это уравнение связывает γ раствора со значениями γ компонентов, с мольной долей ν, а также с удельными числами молей n компонентов в поверхностном слое раствора:

$$\gamma = \gamma_A \nu_A + \gamma_B \nu_B + n_A \nu_A RT \ln \frac{\nu_A}{x_A} + n_B \nu_B RT \ln \frac{\nu_B}{x_B}. \qquad \text{(XXVI.35)}$$

От уравнения (XXVI.35) можно перейти к уравнению, где γ будет представлено как функция состава системы в объеме (однако будут входить и величины удельных чисел молей компонентов в поверхностном слое):

$$\gamma = \gamma_B - n^* RT \ln (1 - x_A + x_B k), \qquad \text{(XXVI.36)}$$

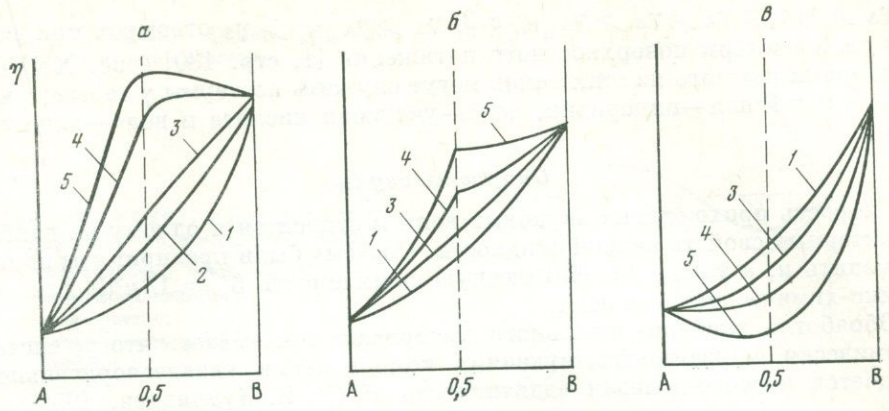


Рис. XXVI.13. Типы изотерм вязкости систем с обменным взаимодействием
1 — система с отсутствием взаимодействия *2—5* — системы с взаимодействием, степень которого увеличивается от *2* к *5*

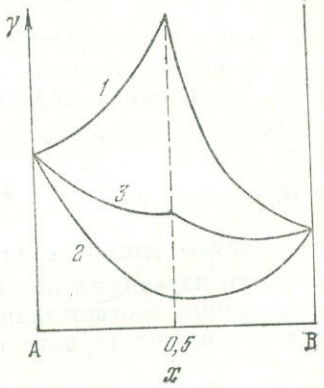


Рис. XXVI.14. Основные типы изотерм поверхностного натяжения в системах с взаимодействием

где $k = \exp[(\gamma_B - \gamma_A)/nRT]$, а n^* — среднее число молей на 1 $см^2$ поверхности жидкости.

Так как парахор $P_\gamma = \gamma^{1/4}\theta$ весьма часто применялся в органической химии для приблизительного решения вопроса о строении соединения, то неоднократно предпринимались попытки использовать эту функцию для целей физико-химического анализа.

Нетрудно увидеть, что парахор аддитивен:

$$P_\gamma = P_{\gamma_A} x_A + P_{\gamma_B} x_B \qquad \text{(XXVI.37)}$$

постольку, поскольку можно считать, что функция $\gamma^{1/4}$ не зависит (либо зависит весьма незначительно) от состава. Действительно, если принять, что в системах с химически не взаимодействующими компонентами мольный объем является мольно-аддитивной функцией состава, то P_γ может оставаться прямой лишь в том случае, если $\gamma^{1/4}$ не зависит от состава. Это условие действительно выполняется, если отношение величин поверхностного натяжения не очень велико. Так, при $S_\gamma = \gamma_A/\gamma_B = 1{,}5$ $S_{\gamma^{1/4}} = \gamma_A^{1/4}/\gamma_B^{1/4} = 1{,}1$, т. е. функция $\gamma^{1/4}$ по форме напоминает прямую, весьма мало зависящую от состава. (Факт малого изменения $\gamma^{1/4}$ с составом никак не может быть распространен на самое γ.)

В литературе описано весьма много систем с химическим взаимодействием, изученных методом поверхностного натяжения. Однако, к сожалению, не все эти данные обладают одинаковой достоверностью: методы измерения γ позволяют получить точные данные лишь при соблюдении ряда условий.

Трем возможным случаям отношений между величинами поверхностного натяжения компонентов и продукта (продуктов) взаимодействия: 1) $\gamma_{A_mB_n} >$

$> \gamma_A > \gamma_B$; 2) $\gamma_A > \gamma_B > \gamma_{A_mB_n}$ и 3) $\gamma_A > \gamma_{A_mB_n} > \gamma_B$ отвечают три основных типа изотерм поверхностного натяжения [1, стр. 130] (рис. XXVI.14). Примерами каждого из этих типов могут служить изотермы γ соответственно в системах фенол—пиперидин, вода—уксусная кислота и вода—хлораль.

Скорость звука

Скорость прохождения звуковых волн u относится к одному из наиболее характерных свойств каждой жидкости. Поэтому были предприняты попытки применить u, а также адиабатическую сжимаемость $\beta_u = 1/(u^2 d)$ для целей физико-химического анализа.

Обработка экспериментального материала показывает, что в системах с химически не взаимодействующими компонентами удовлетворительно соблюдается массово-долевая аддитивность u^2 (Б. Б. Кудрявцев, 1956):

$$u^2 = u_A^2 P_A + u_B^2 P_B. \qquad \text{(XXVI.38)}$$

В ряде работ утверждается, что адиабатическая сжимаемость в таких системах —объемно-аддитивная функция состава. Однако если принять справедливость уравнения (XXVI.38), то $\beta_u \neq \Sigma \beta_{u_i} V_i$. Лучше согласуется с экспериментом уравнение аддитивности мольной скорости звука $R_u = u^{1/3} M/\alpha$:

$$R_u = R_{u_A} x_A + R_{u_B} x_B, \qquad \text{(XXVI.39)}$$

часто называемое эмпирическим правилом Рао.

Количество изученных по скорости звука систем пока еще недостаточно для установления соответствия элементов диаграмм и u (u^2) стехиометрии процессов межмолекулярного взаимодействия, протекающего в системе.

Калориметрия

Калориметрия относится к группе методов физико-химического анализа, особенность которых состоит в том, что величина свойства смеси заведомо не может быть связана с величинами свойств компонентов. Более того, понятие «теплота смешения» вообще лишено смысла в приложении к чистому компоненту. Из многих определений понятия «теплота смешения» наиболее часто применяется тепловой эффект образования раствора, отнесенный к 1 молю раствора. При выборе термодинамической системы знаков тепловых эффектов тепловой эффект смешения будет энтальпией этого процесса, и экзотермическим эффектам будут отвечать отрицательные значения ΔH. Для тех систем, где протекают реакции соединения (V), либо в системах, где наблюдаются иные типы взаимодействия, проходящие до конца, термин «теплота смешения», адекватен термину «тепловой эффект реакции».

Теплота смешения, как и многие иные свойства жидкой фазы, отражает суммарный эффект ряда процессов, которыми сопровождается образование жидкой смеси. Даже в тех случаях, когда известны все процессы, вносящие вклад в величину суммарного эффекта теплоты смешения, не удается провести разделение энергетических эффектов, относящихся к каждому из этих процессов. В случае калориметрии этот общий недостаток физико-химического анализа жидких систем становится особенно чувствительным, так как тепловые эффекты нехимических взаимодействий по абсолютной величине (а нередко и по знаку) часто совпадают с тепловыми эффектами химического взаимодействия.

Геометрически изотермы ΔH подразделяются на три основных типа: 1) положительные (эндотермические), 2) отрицательные (экзотермические) и 3) S-образные (рис. XXVI.15). Большей частью (однако далеко не всегда

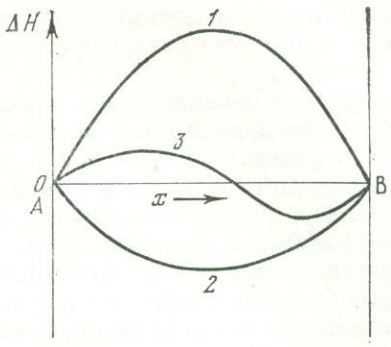


Рис. XXVI.15. Основные типы изотерм теплот смешения

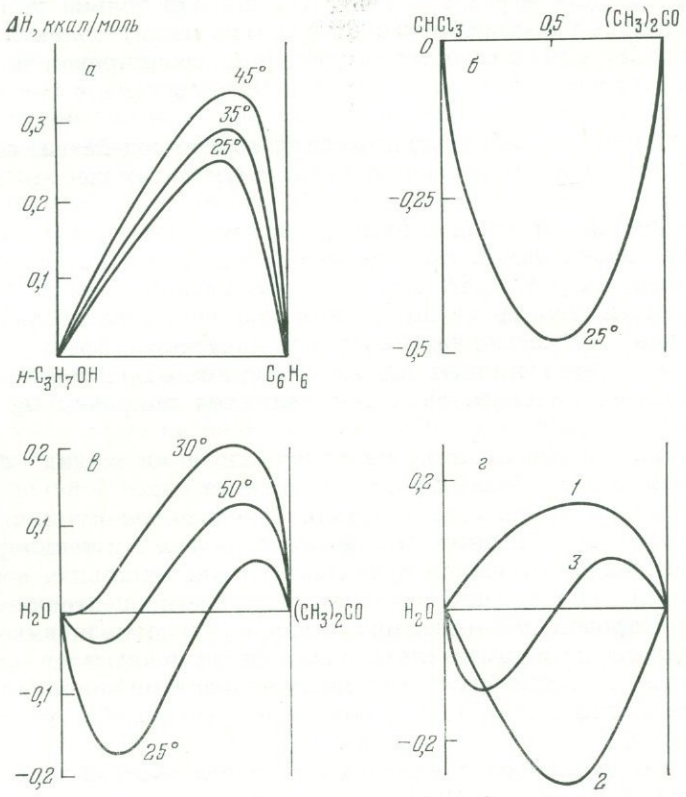


Рис. XXVI.16. Изотермы теплот смешения в различных системах

а — *н*-пропиловый спирт—бензол;
б — хлороформ—ацетон;
в — вода—ацетон;
г — вода—ацетонитрил (*1*), пиридин (*2*), диоксан (*3*)

изотермы первого типа свойственны системам с химически не взаимодействующими компонентами, а изотермы двух остальных типов — системам с химическим взаимодействием. *S*-образный ход изотермы ΔH вызван наложением эндотермического эффекта, обусловленного нехимическими взаимодействиями, и экзотермическими эффектами, связанными с взаимодействием. Существенно, что при этом в системах с взаимодействием имеется довольно значительная область концентраций, где ΔH близко или даже равно нулю.

В тех случаях, когда взаимодействие прошло до конца, экстремальная точка на диаграммах ΔH, относящихся ко второму типу, отвечает тепловому эффекту соответствующей химической реакции. Если в таких системах эффекты молекулярной диссоциации компонентов не сказываются сколь-нибудь существенно, диаграммы ΔH будут сингулярны, причем точка пересечения ветвей диаграммы ΔH будет строго отвечать стехиометрии протекающего процесса.

Белоусов и Морачевский [4] предлагают рассматривать теплоты смешения раздельно в системах без водородных связей и в системах с водородными связями.

Системы без Н-связей могут быть образованы: а) неполярными компонентами; б) одним неполярным компонентом с другим — полярным; в) полярными компонентами.

Эффекты, наблюдающиеся в системах а), как правило, невелики и эндотермичны ($\Delta H > 0$), описываются теорией регулярных растворов; в системах группы б) эффекты большею частью также эндотермичны. В системах этих двух групп химическое взаимодействие отсутствует. В системах группы в), в которых большей частью протекает взаимодействие, могут наблюдаться как положительные, так и отрицательные величины.

Системы А—В с водородными связями подразделяются на четыре группы а) системы, в которых через Н-связь ассоциирован только компонент А; б) системы, в которых Н-связь образуется только между молекулами компонентов А и В; в) системы, в которых компонент А ассоциирован через Н-связь и в которых образуется Н-связь между А и В; г) системы с Н-связями всех типов.

В системах группы а) в большинстве случаев взаимодействие отсутствует, остальные группы системы относятся к системам с химическим взаимодействием.

Изменение температуры может привести к изменению, иногда весьма значительному, не только знака, но и геометрии изотермы ΔH, как это можно видеть, например, на рис. XXVI.16, *в*. Сопоставление изотерм ΔH, относящихся к различным температурам, позволяет оценить соотношение вклада в общую величину ΔH диссоциативного и химического эффекта.

Точное определение величины ΔH возможно лишь при учете ряда факторов, среди которых наиболее важными являются поправки на испарение и изменение давления.

Калориметрия — единственный метод исследования жидких систем, который дает прямые термодинамические сведения о них.

К группе тепловых свойств, характеризующих молекулярные превращения в жидкой фазе, относятся также теплоемкость c и теплопроводность λ. В отличие от теплот смешения существует принципиальная возможность вывода уравнений, связывающих величины c или λ компонентов с величинами свойств смесей. Впрочем, для теплоемкости такое уравнение не выведено, хотя анализ имеющегося экспериментального материала показывает, что в системах с химически не взаимодействующими компонентами теплоемкость аддитивна при выражении состава в весовых долях (как любое удельное свойство).

Уравнение для теплопроводности, выведенное и обоснованное Ю. Л. Расторгуевым и Ю. А. Ганиевым (1968), показывает, что в системах с химически не взаимодействующими компонентами это свойство также аддитивно при выражении состава в весовых долях.

Кондуктометрия

Кондуктометрия относится к наиболее распространенным методам исследования растворов, вообще, и жидких систем, в частности.

«Приводящими» принято условно считать индивидуальные жидкости и растворы с $\varkappa$ порядка 10^{-7} $ом^{-1} \cdot см^{-1}$ и выше; «умеренно проводящими» — с 10^{-7}—10^{-11} $ом^{-1} \cdot см^{-1}$; «непроводящими» — ниже 10^{-11}. Условность этой классификации очевидна.

Электропроводность не может быть ни в явной, ни в неявной форме связана с величинами свойств компонентов. Действительно, большая часть

электропроводных жидких систем образована не проводящими ток компонентами.

В физико-химическом анализе принято пользоваться диаграммами «удельная электропроводность $\varkappa$ —состав». Поскольку электропроводность относится к заведомо неаддитивным свойствам, способ выражения концентрации при этом может быть произвольным, однако для наглядности чаще всего выбирают мольные доли. Диаграммы «молекулярная электропроводность λ—состав» используются реже. Действительно, во многих случаях электропроводность жидкой смеси обусловлена ионногенностью продукта взаимодействия неионногенных компонентов. Концентрация же продукта взаимодействия, необходимая для расчета изотермы λ двойной жидкой системы, большей частью неизвестна, либо определяется приблизительно.

В соответствии с общей схемой равновесий в растворах (IX) электропроводность в системах с химически не взаимодействующими компонентами может наблюдаться в тех случаях, когда хотя бы один из компонентов жидкой системы — электролит в индивидуальном состоянии. Поскольку практически невозможно подобрать два электролита, которые не взаимодействовали бы друг с другом, закономерности изменения электропроводности в системах без взаимодействия могут быть прослежены на системах типа «электролит—индифферентный растворитель».

Возможны два основных типа изотерм $\varkappa$ в системах с химически не взаимодействующими компонентами (рис. XXVI.17): изотермы, монотонно выпуклые к оси состава (*1*) и изотермы с максимумом (*2*). Принято связывать форму изотермы вязкости в таких системах с влиянием вязкости второго (неэлектролитного) компонента (далее будем считать, что А — электролитный, а В — неэлектролитный компоненты): если $\eta_A < \eta_B$, то прибавление более вязкого компонента к электролитному компоненту ведет к понижению $\varkappa$; при $\eta_A > \eta_B$ на изотермах $\varkappa$ появляется максимум. Эксперимент показывает, что для появления максимума на изотермах $\varkappa$ необходимо, чтобы в системе происходило весьма значительное снижение вязкости. На рис. XXVI.18 приводятся изотермы удельной электропроводности двойных систем, образованных весьма близкими по значениям $\varkappa$, но сильно различающимися по вязкости ацетатами пиридиния, анилиния и никотиния с бензолом. Из приведенных диаграмм видно, что даже при $S_\eta = \eta_A/\eta_B = 21$ на изотермах $\varkappa$ еще не появляется максимум.

Влияние вязкости на электропроводность может быть нивелировано весьма распространенным в физико-химическом анализе и в теории растворов электролитов приемом исправления электропроводности на вязкость. Как показывает обработка экспериментального материала, в системах с невзаимодействующими компонентами либо в системах с взаимодействием, где образующие продукты реакции неэлектролитны, изотермы $\varkappa\eta$ всегда монотонно выпуклы к оси состава. В системах же, в которых взаимодействие приводит к образованию электролитных продуктов, при исправлении электропроводности на вязкость максимум сохраняется. Это положение, называемое правилом Усановича, позволяет в ряде случаев определять число стадий в общей схеме равновесий в растворе (IX)[1]. Так, в системах ряда H_2SeO_4—карбоновые кислоты электролитные продукты образуются в системах с уксусной и монохлоруксусной кислотами; в системе же с дихлоруксусной кислотой общая схема взаимодействий в этом ряду

$$H_2SeO_4 + RCOOH \overset{I}{\rightleftarrows} H_2SeO_4 \cdot RCOOH \overset{II}{\rightleftarrows} HSeO_4^- \cdot RCOOH_2^+ \overset{III}{\rightleftarrows} HSeO_4^- + RCOOH_2^+$$

[1] Геометрический анализ уравнений изотермы электропроводности показывает, что при малых S_η даже в системах без взаимодействия на изотермах σ может сохраняться максимум; однако, как следует из сказанного ранее, в таких системах появление максимума на изотерме $\varkappa$ маловероятно.

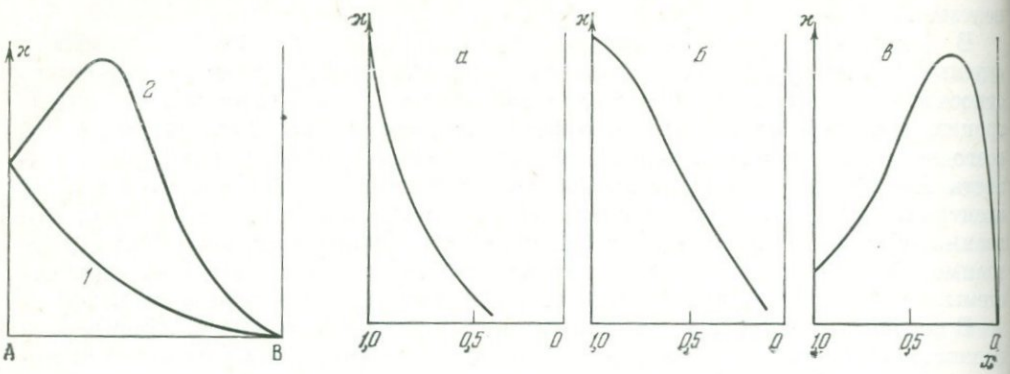


Рис. XXVI.17. Основные типы изотерм электропроводности в системах с химически не взаимодействующими компонентами

Рис. XXVI.18. Изотермы удельной электропроводности систем, образованных ацетатами пиридиния (*а*), анилиния (*б*) и никотиния (*в*) с бензолом

а — $S_\eta = 1$; *б* — $S_\eta = 21$; *в* — $S_\eta = 170$

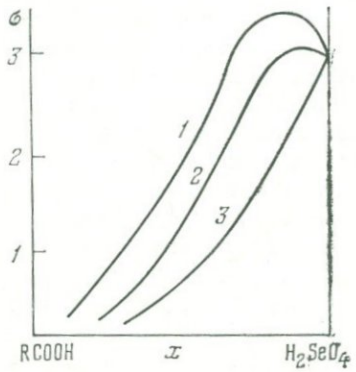
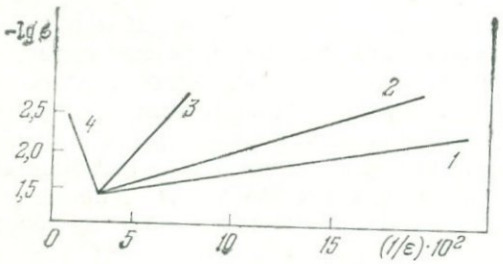


Рис. XXVI.19. Изотермы $\sigma = \varkappa\eta$ (25° С) систем, образованных селеновой кислотой с уксусной (*1*), монохлор- (*2*) и дихлоруксусной (*3*) кислотами



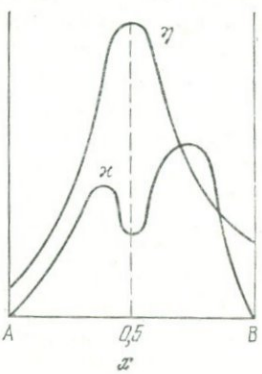


Рис. XXVI.20. Изотермы $\lg\sigma$—$1/\varepsilon$ в системах, образованных $[H_3O\cdot 3ТБФ]^+TlCl_4^-$ с *м*-ксилолом (*1*), хлорбензолом (*2*), ацетофеноном (*3*) и нитробензолом (*4*)

Рис. XXVI.21. Форма изотермы электропроводности в системах со значительным возрастанием вязкости (η — изотерма вязкости)

обрывается на первой стадии. Соответственно этому, изотермы $\varkappa\eta = \sigma$ первых двух систем имеют максимум; изотерма же σ последней системы монотонно выпукла к оси состава (рис. XXVI.19).

На ход изотермы $\varkappa$ значительное влияние оказывает также диэлектрическая проницаемость. При прочих равных условиях электропроводность раствора данного электролитного соединения будет тем выше, чем выше диэлектрическая проницаемость. Зависимость электропроводности от ε находит отражение в прямолинейном ходе $\lg\sigma$ как функции $1/\varepsilon$, соблюдающемся на всем концентрационном интервале двойных систем с химически не взаимодействующими компонентами. Эта особенность электропроводности в концентрированных растворах, объединяющая ее с электропроводностью в разбавленных растворах, является одним из немногих мостов, наведенных в настоящее время между теориями концентрированных и разбавленных электролитных растворов. Зависимость $\lg\sigma$ от $1/\varepsilon$ может быть иллюстрирована системами, образованными комплексом $[H_3O\cdot 3ТБФ]^+TlCl_4^-$ с индифферентными растворителями (рис. XXVI.20).

Прямолинейность функции $\lg\sigma(1/\varepsilon)$ позволяет вывести уравнение электропроводности в системах с химически не взаимодействующими компонентами (Ю. Я. Фиалков, Ю. А. Тарасенко (1966) [1, стр. 145]):

$$\varkappa = \frac{1}{\eta}\exp\left[\ln\sigma_{\mathbf{A}} - L\left(\frac{1}{\varepsilon} - \frac{1}{\varepsilon_{\mathrm{A}}}\right)\right], \qquad \text{(XXVI.40)}$$

где $L = a\,(\varepsilon_{\mathrm{A}} - \varepsilon_{\mathrm{B}})/\varepsilon_{\mathrm{AB}}$ (a — коэффициент пропорциональности).

Представляя ε и η в виде соответствующих функциональных зависимостей от состава (например, XXVI.30 и XXVI.33), можно уравнение $\varkappa$ представить в более общем виде:

$$\varkappa = \frac{1}{f(\eta, x)}\exp\left\{\ln\sigma_{\mathbf{A}} - L\left[\frac{1}{\psi(\varepsilon, x)} - \frac{1}{\varepsilon_{\mathrm{A}}}\right]\right\}. \qquad \text{(XXVI.41)}$$

Определенность, с которой могут быть истолкованы диаграммы $\varkappa$, в значительной степени зависит от природы составляющих систему компонентов. Если система образована не проводящими ток компонентами, то возникновение электропроводности при образовании смеси является признаком химического взаимодействия, приводящего к образованию электролитных соединений. Экстремальные точки на изотермах $\varkappa$ никак не связаны со стехиометрией взаимодействия (образования продукта присоединения) в жидкой системе. Электропроводность, являющаяся результатом протекания стадии *в* общей схемы равновесий в растворах (IX), не может быть непосредственно связана со стехиометрией стадии *а*. Лишь в тех системах, где взаимодействие протекает весьма глубоко, на изотермах электропроводности появляется минимум, расположенный между двумя максимумами (рис. XXVI.21). Локализация минимума относительно оси концентрации отвечает составу продукта присоединения. Нетрудно, впрочем, увидеть, что своим появлением минимум на изотерме $\varkappa$ обязан вязкости, так как резкое возрастание η в системах с глубоким взаимодействием ведет к уменьшению $\varkappa$.

Несмотря на то, что сколько-нибудь полное толкование кондуктометрических данных может быть получено лишь при учете вязкости и диэлектрической проницаемости системы, кондуктометрия является наиболее эффективным методом изучения электролитных свойств жидкой системы. Ниже показано, что диаграммы относительного температурного коэффициента электропроводности позволяют весьма точно определить состав образующегося в системе соединения.

Доли переноса тока

Интерпретация диаграмм электропроводности становится гораздо более определенной, если появляется возможность связать особенности концентрационного хода изотерм $\varkappa$ с природой ионов, возникающих при образовании раствора из компонентов. В подавляющем большинстве случаев данные по электропроводности раствора не могут доставить прямых сведений ни о составе ионов, обусловливающих электропроводность, ни о механизме прохождения тока через раствор.

Величины чисел переноса тока, к экспериментальному определению и интерпретации которых обычно прибегают при исследовании механизмов электролитической диссоциации и переноса тока в разбавленных растворах, для исследования концентрированных растворов, вообще, и двойных жидких систем, в особенности, неприменимы. Прежде всего, с повышением концентрации становится неопределенным само понятие «число переноса», так как в неводных растворах (а в большинстве случаев двойные жидкие системы относятся к неводным растворам) диссоциация электролитов протекает не полностью. Вот почему было предложено при исследовании концентрированных растворов характеризовать степень участия различных частиц в переносе тока величиной, названной «доля переноса тока», которая представляет собою количество грамм-эквивалентов данного компонента, переносимого через электролит одним фарадеем тока.

Из числа экспериментальных методов особенно эффективным для определения долей переноса тока в концентрированных растворах является радиометрический вариант метода Гитторфа, при котором электролиз ведется в трехъячеечном электролизере, и изучается направление и степень электромиграции радиоизотопа, вводимого в среднее отделение. К достоинствам этого варианта метода Гитторфа в отличие от обычного химико-аналитического относится возможность исследования переноса в тех многочисленных случаях, когда вследствие процессов комплексообразования или сольватации определяемый элемент входит в состав как катиона, так и аниона.

Анализ изотерм «доля переноса тока t—состав» позволяет также получить весьма определенные сведения о механизме переноса тока через раствор. В жидких системах практически встречаются только два основных механизма переноса тока: миграционный (или ионный) и эстафетный [1]. Последний часто называют прототропным, что верно лишь в тех случаях, когда перенос тока осуществляется передачей протона по цепи Н-связей. Однако возможен эстафетный механизм переноса тока и с участием иных ионов. Так, например, в растворах хлоридов сурьмы перенос тока осуществляется по хлоротропному механизму, т. е. передачей по цепи связей Sb—Cl иона хлора.

В системах с чисто ионной проводимостью сумма долей переноса тока катиона и аниона больше или равна единице (превышение суммы долей переноса тока над единицей означает, что ионы сольватированы одним из компонентов жидкой системы). В качестве примера на рис. XXVI.22, *а* приводятся изотермы t_+, t_- и $(t_+ + t_-)$ системы уксусная кислота—диэтиланилин; в этой системе перенос тока осуществляется ионами $C_6H_5NH(C_2H_5)_2^+$ и $CH_3COO^- \cdot CH_3COOH$.

В системах с эстафетной проводимостью ионная миграция практически отсутствует во всем концентрационном интервале такой системы (за исключением крайних, т. е. весьма разбавленных по каждому компоненту областей). Примером может служить система H_2SO_4—H_2SeO_4.

Наконец, в системах со смешанной ионно-эстафетной проводимостью $(t_+ + t_-) < 1$, причем разность $1 - (t_+ + t_-)$ увеличивается по мере увели-

[1] Электронная проводимость и проводимость типа протонных полупроводников встречается в растворах сравнительно реже.

чения вклада эстафетного механизма. В качестве примера на рис. XXVI.22, *б* приводятся изотермы $(t_+ + t_-)$ системы $H_2SO_4 - CH_3COOH$ и H_2SO_4—$CH_2ClCOOH$. В соответствии с ослаблением основных свойств монохлоруксусной кислоты по сравнению с уксусной кислотой концентрация образующихся при кислотно-основном взаимодействии компонентов систем ионов HSO_4^- и $RCOOH_2^+$ в системе с $CH_2ClCOOH$ ниже, чем в системе с CH_3COOH. Вследствие этого концентрация непрореагировавшей серной кислоты в изоконцентратных растворах системы с монохлоруксусной кислотой выше, чем в системе с уксусной кислотой. А поскольку в 100%-ной серной кислоте перенос тока практически полностью осуществляется по эстафетному механизму, $(t_+ + t_-)$ в системе с монохлоруксусной кислотой, как видно из рис. XXVI.22, *б*, значительно меньше, чем в системе с уксусной кислотой.

Ввиду специфических свойств протона механизм электропроводности в апротонных системах часто значительно отличается от систем с протолитическими равновесиями. Так, например, в системах с кислотно-основным взаимодействием, образованных апротонными кислотами, электропроводность обусловлена ионными продуктами, возникающими при сольволизных процессах типа

$$MeX_n + m\,RCOOH \rightleftarrows MeX_{n-m}(RCOO)_m + m\,HX.$$

Поскольку оказывается возможным построение концентрационной зависимости изотерм долей переноса тока, это свойство может быть положено

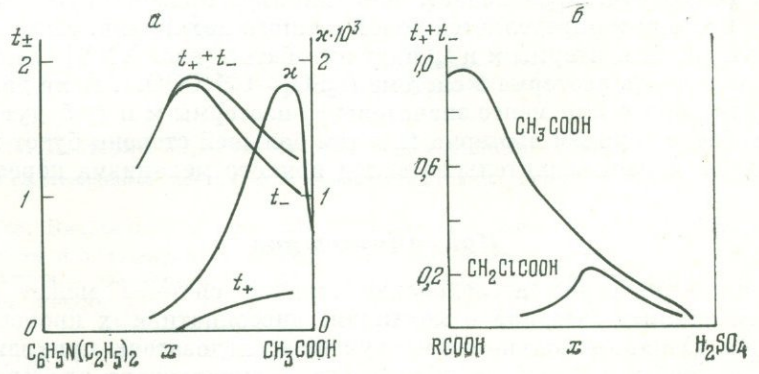


Рис. XXVI.22. Доли переноса тока катионом t_+ и анионом t_-, сумма долей переноса тока $(t_+ + t_-)$ и удельная электропроводность $\varkappa$ в системах диэтиланилин—уксусная кислота (*а*) и серная кислота—карбоновые кислоты (*б*)

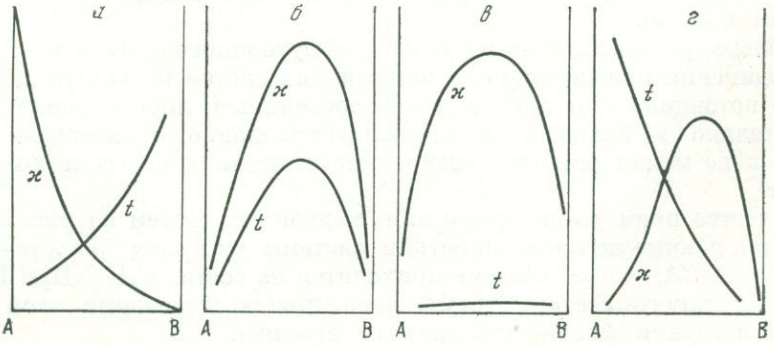


Рис. XXVI.23. Классификация изотерм чисел переноса для различных систем

а — системы с невзаимодействующими компонентами, односторонний перенос ионов; *б* — ионная проводимость; *в* — эстафетная проводимость; *г* — смешанная проводимость. × — изотермы электропроводности

в основу соответствующего метода физико-химического анализа. Классификация изотерм долей переноса базируется на механизме проводимости, который является преобладающим в данной системе.

1. Системы с ионной проводимостью.

а) Системы с невзаимодействующими компонентами. В такой системе следует ожидать сохранения одностороннего переноса ионов, который наблюдается в исходном электролите. При этом взаимный ход изотерм $\varkappa$ и $t_\pm$ будет таким, как это представлено на рис. XXVI.23, *а*.

б) Системы с взаимодействующими компонентами. Имеющиеся в настоящее время данные позволяют предположить, что проводимость в индивидуальных хорошо проводящих протолитных электролитах связана с эстафетным механизмом передачи протона. Поэтому к данной группе следует отнести системы, образованные непроводящими компонентами, которые, взаимодействуя, образуют электролитное соединение. Изотермы $t_\pm$ и $\varkappa$ в этом случае должны быть симбатны (рис. XXVI. 23,*б*). Примером может служить изотерма t_- в системе H_3PO_4—H_2O.

2. Системы с эстафетной проводимостью.

В таких системах не должно наблюдаться никакой миграции ионов. В общем случае изотермы $\varkappa$ и $t_\pm$ будут иметь вид, изображенный на рис. XXVI. 23,*в*.

3. Системы со смешанной проводимостью.

В двойных системах, где хотя бы один из компонентов является протогенным веществом, преобладает, по-видимому, проводимость смешанного типа. Вид изотерм $\varkappa$ определяется долей ионного механизма. Если последняя незначительна, то изотермы $\varkappa$ и $t_\pm$ идут антибатно (рис. XXVI. 23,*г*). Примером может служить изотерма в системе H_2SO_4—CH_3COOH. Если доля ионного механизма более или менее значительна, изотермы $\varkappa$ и t^+ будут располагаться симбатно, причем изотерма $t_\pm$ в тем большей степени будет повторять ход изотермы $\varkappa$, чем значительнее вклад ионного механизма переноса тока.

Потенциометрия

Потенциометрическое исследование жидкой системы может доставить ряд весьма важных сведений о механизме диссоциативных процессов и переноса тока. Однако в большинстве случаев исследователю приходится сталкиваться с проблемой выбора обратимого индикаторного электрода. Мискиджьяном [5] было показано, что в системах с кислотно-основными протолитическими равновесиями с весьма неплохими результатами может быть применен стеклянный электрод (разумеется, в каждом отдельном случае должна устанавливаться прямолинейность зависимости $E = f(\lg a_{H^+})$ с наклоном 0,58 *в*).

Проблема устранения потенциала (диффузионного и фазового) жидкостного соединения при потенциометрии жидких систем несколько облегчается тем, что потенциал этот либо остается постоянным, либо изменяется весьма незначительно в большей части концентрационного интервала двойной системы и не может оказать существенного влияния на геометрию изотерм $E = f(x)$.

В качестве примера диаграмм э. д. с. двойных систем на рис. XXVI. 24 приводятся данные по потенциометрии системы уксусная кислота—анилин. Экстремум $\Delta E/\Delta x$ в этой системе приходится на состав $C_6H_5NH_2 \cdot CH_3COOH$; соединение такого состава установлено при исследовании этой системы другими методами физико-химического анализа.

Температурные коэффициенты свойств двойных жидких систем

Политермическое исследование жидкой системы в большинстве случаев оказывается более эффективным, чем изотермическое: сопоставление ряда изотерм данного свойства одной и той же системы в возможно более широком температурном интервале позволяет получить дополнительную и, нередко,

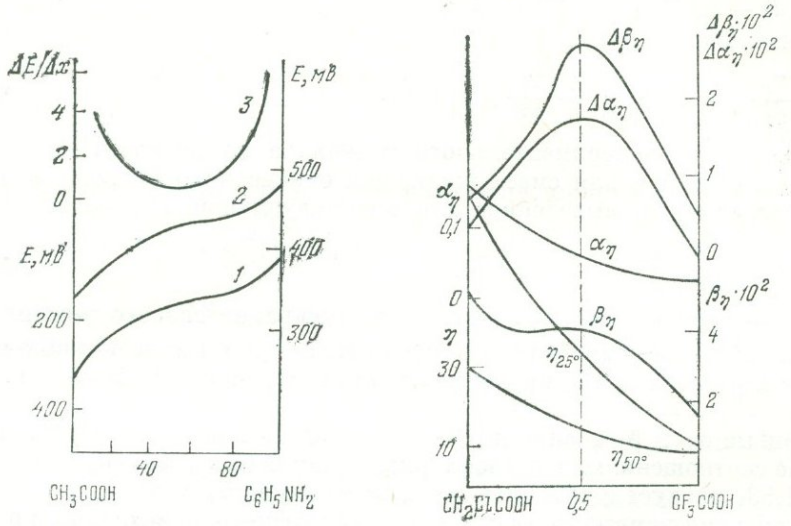


Рис. XXVI.24. Изотермы э.д.с. системы уксусная кислота—анилин

1 — измерения со стеклянным электродом; *2* — измерения с водородным электродом; *3* — $\Delta E/\Delta x$

Рис. XXVI.25. Вязкость η, абсолютный α_η и относительный β_η температурные коэффициенты вязкости и отклонение температурных коэффициентов от рассчитанных в предположении отсутствия взаимодействия $\Delta\alpha_\eta$ и $\Delta\beta_\eta$ системы трифторуксусная кислота—монохлоруксусная кислота

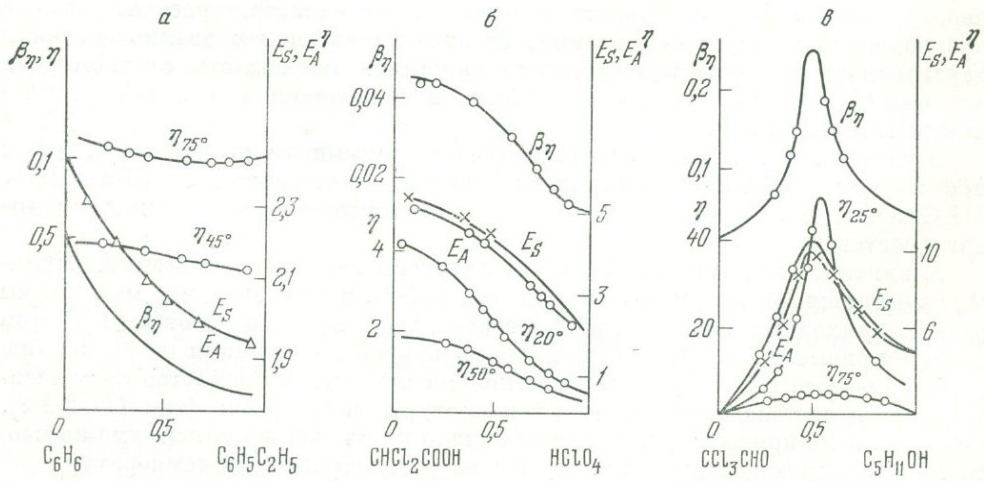


Рис. XXVI.26. Вязкость η, относительный температурный коэффициент вязкости β_η, энергия активации вязкого течения E_A и энергия связи E_S (по XXVI.34) в системах бензол—этилбензол (*а*), дихлоруксусная кислота—хлорная кислота (*б*), хлораль—амиловый спирт (*в*)

весьма ценную информацию о процессах, протекающих в системе. Особенно эффективным оказывается политермическое изучение вязкости, диэлектрической проницаемости и электропроводности жидких систем.

Обычно в физико-химическом анализе результаты политермического исследования сводятся к построению диаграмм температурного коэффициента соответствующего свойства, абсолютного:

$$\alpha_y = \frac{y_{T_2} - y_{T_1}}{T_2 - T_1} = \frac{\Delta y_T}{\Delta T} \quad \text{или} \quad \alpha_y = \frac{dy}{dT} \tag{XXVI.42}$$

и относительного:

$$\beta_y = \frac{\alpha_y}{y_{T_2}} \quad \text{или} \quad \beta_y = \frac{1}{y}\frac{dy}{dT}. \tag{XXVI.43}$$

Рассмотрение экспериментального материала по вязкости двойных систем показывает, что для смеси жидкостей справедливо уравнение температурной зависимости, выведенное для индивидуальной жидкости

$$\eta = A \exp\left(\frac{aE_\eta}{RT^2}\right), \tag{XXVI.44}$$

где A и a — постоянные, а E_η — энергия активации вязкого течения.

Аналитико-геометрический анализ изотерм η, а также кривых α_η и β_η приводит к ряду выводов, представляющих интерес для физико-химического анализа.

1. Кривые α_η и β_η в системах без взаимодействия могут рассчитываться по тем же соотношениям, что и изотермы η (для чего в уравнениях (XXVI.32) и (XXVI.33) следует η заменить соответственно на α_η или β_η).

2. Геометрия кривых α_η всегда повторяет геометрию исходных кривых η, в то время как концентрационная зависимость β_η отличается значительным своеобразием. В системах с взаимодействием, изотермы вязкости которых монотонно выпуклы к оси состава (тип *I*, см. рис. XXVI. 11), кривые β_η характеризуются *S*-образным ходом. Это обстоятельство может служить дополнительным способом установления факта взаимодействия по вискозиметрическим данным в системах, характеризующихся подобным ходом изотерм вязкости.

3. Диаграммы $\Delta\alpha_\eta$ и $\Delta\beta_\eta$ (отклонение экспериментальных величин температурных коэффициентов от значений этих свойств, рассчитанных в предположении отсутствия взаимодействия) в системах с взаимодействием характеризуются экстремумами, приходящимися на область стехиометрии взаимодействия, что также может быть использовано для целей физико-химического анализа.

В качестве примера соотношения между кривыми η типа *I*, α_η, β_η, $\Delta\alpha_\eta$ и $\Delta\beta_\eta$ на рис. XXVI.25 приводятся данные для системы CF_3COOH—$CH_2ClCOOH$, в которой образуется продукт присоединения эквимолекулярного состава.

Аналитико-геометрический анализ политерм вязкости в системах, характеризующихся максимумом вязкости (тип *III-2*), показывает, что максимумы α_η и β_η приходятся всегда на тот же состав, что и исходные изотермы. В этом смысле кривые α_η и β_η не несут дополнительной информации по сравнению с изотермами η. В случаях же, когда положение максимума изотерм η относительно оси состава с изменением температуры изменяется (тип *III-2-2-2*), максимумы на кривых α_η и β_η лежат близко к положению максимума на изотерме η, отвечающей наиболее низкой из рассматриваемых температур.

Установлена связь между β_η и усредненной энергией связи между молекулами бинарной смеси E_S, входящей в уравнение (XXVI.34).

$$\beta_\eta = \frac{1}{\eta}\frac{\partial\eta}{\partial T} = -\frac{1}{T}\left(\frac{E_S}{RT}L - 0{,}5\right), \tag{XXVI.45}$$

где

$$L = \frac{1 + \exp(-E_S/RT)}{1 - \exp(-E_S/RT)}.$$

Анализ экспериментального материала показывает, что в системах без взаимодействия и с взаимодействием L весьма мало изменяется с концентрацией. Поэтому в соответствии с уравнением (XXVI.45) геометрия β_η полностью определяется геометрией E_s (рис. XXVI.26).

Весьма простая аналитическая связь существует между энергией активации вязкого течения E_A^η и усредненной вискозиметрической энергией связи E_S:

$$E_A^\eta = H + kE_S^2, \qquad \text{(XXVI.46)}$$

где H и k — постоянные для данного интервала температур $T_2 - T_1$, равные

$$H = 4{,}575\,\frac{T_1T_2}{T_2 - T_1}\lg\left(\frac{T_1d_1}{T_2d_2}\right)^{4/3}\left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{3/2}; \qquad k = \frac{T_2 - T_1}{12RT_1T_2}.$$

Из уравнения (XXVI.46) следует, что геометрия кривой E_A^η — состав определяется геометрией кривой E_S—состав. Расчет показывает, что обычно величины коэффициентов H и k таковы, что кривая E_A^η, повторяя ход E_S, отличается от последней не более чем на 10%. Аналогия в ходе кривых E_A^η и E_S сохраняется независимо от того, взаимодействуют или не взаимодействуют компоненты систем (см. рис. XXVI.26).

Из-за ограниченности экспериментального материала по диэлектрической проницаемости двойных жидких систем, изученных в сравнительно широком температурном интервале, не могут быть сделаны определенные теоретические обобщения по закономерностям концентрационного хода кривых абсолютного (α_ε) и относительного (β_ε) температурных коэффициентов диэлектрической проницаемости. Зависимость ε с достаточной степенью точности передается выражением

$$\varepsilon = \frac{a}{T} + b. \qquad \text{(XXVI.47)}$$

Из линейности уравнения (XXVI.47) вытекает, что кривые α_ε должны повторять геометрию исходных кривых ε.

Так же, как и в случае вязкости, кривые относительного температурного коэффициента β_ε в системах с взаимодействием обладают экстремумом, который приходится на состав образующегося в системе соединения, например кривые свойств системы диоксан—вода (рис. XXVI.27).

Политермы электропроводности большинства двойных жидких систем хорошо описываются уравнением

$$\varkappa = A\exp(-E_A^\varkappa/RT), \qquad \text{(XXVI.48)}$$

где $E_A^\varkappa$ — энергия активации электропроводности, из которого следует, что так же, как и в случае вязкости, относительный температурный коэффициент определяется энергией активации электропроводности $E_A^\varkappa$:

$$\beta_\varkappa = \frac{1}{\varkappa}\frac{d\varkappa}{dT} = -\frac{E_A^\varkappa}{RT^2}. \qquad \text{(XXVI.49)}$$

Хотя электропроводность связана с электролитной стадией общей схемы равновесий в растворах, кривые $\beta_\varkappa$, как правило, хорошо отражают стехиометрию продукта присоединения — независимо от геометрии и положения экстремумов на исходных изотермах $\varkappa$ (рис. XXVI.28). Это противоречие — кажущееся, что доказывается анализом уравнения электропроводности

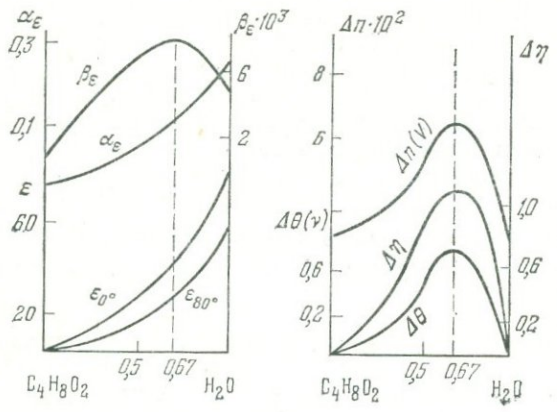
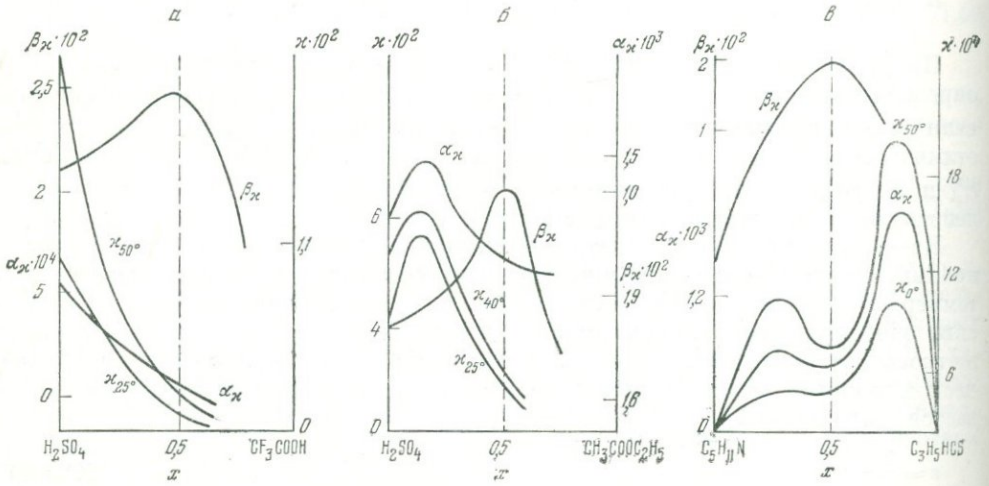


Рис. XXVI.27. Диаграммы свойств системы диоксан—вода



(XXVI.40), дифференцируя которое по T и разделяя переменные, легко прийти к выражению

$$\beta_\varkappa = -\beta_\eta + L\left(\frac{\beta_\varepsilon}{\varepsilon} - \frac{\beta_{\varepsilon_A}}{\varepsilon_A}\right) \qquad \text{(XXVI.50)}$$

или

$$\beta_\varkappa = -\beta_\eta + \frac{L\beta_\varepsilon}{\varepsilon} - G, \qquad \text{(XXVI.50a)}$$

где $G = L\beta_{\varepsilon_A}/\varepsilon_A$.

Из уравнения (XXVI.50) следует, что ход $\beta_\varkappa$ определяется ходом кривых β_η и β_ε — тех свойств, которые хорошо регистрируют стехиометрию процесса образования продукта присоединения.

Итак, построение и анализ диаграмм относительных температурных коэффициентов свойств, в частности β_η, β_ε и $\beta_\varkappa$, являются весьма желательным этапом физико-химического анализа жидкой системы.

XXVI.4. Сравнительная характеристика методов физико-химического анализа

Рациональный выбор методов физико-химического анализа при анализе каждой конкретной системы зависит от тех задач, которые ставит перед собой исследователь. Чаще всего эти задачи сводятся к установлению факта и стехиометрии взаимодействия.

Установление факта взаимодействия необходимо лишь при изучении систем с малой энергией взаимодействия, в иных системах факт взаимодействия очевиден уже хотя бы по феноменологическим свойствам компонентов. Одним из наиболее чувствительных к установлению факта взаимодействия методов является вискозиметрия. В тех случаях, когда система образована неассоциированными компонентами, определенные сведения о факте взаимодействия могут быть почерпнуты из диэлькометрических данных.

Установление состава соединений является основной задачей физико-химического анализа.

В разделе XXVI.2 было показано, что преимущественное значение для определения состава соединений, образующихся в жидкой фазе двойной системы, имеют мольно-аддитивные свойства (точнее, псевдомольные свойства). Сопоставление относящегося к различным методам физико-химического анализа материала, приведенного в предыдущем разделе, показывает, что, во-первых, далеко не каждое из свойств жидкой фазы может быть представлено в виде мольно-аддитивной модификации, а во-вторых, не каждое из мольно-аддитивных свойств в одинаковой степени пригодно для целей физико-химического анализа. Так, мольная рефракция R_M, а также отклонение мольной рефракции от аддитивности ΔR_M чрезвычайно малочувствительны к аддатационному взаимодействию [см. уравнение (XXVI.24) и анализ этого уравнения].

Для целей физико-химического анализа удобным псевдомольным свойством является мольный объем. Как показывает сопоставление диаграмм $\Delta y^{(x)}$ различных мольных свойств, степень определенности, с которой можно судить о составе соединения, в случае диаграмм $\Delta\theta$ большей частью не меньшая, чем в случае отклонения от аддитивности остальных псевдомольных свойств. Построение диаграмм $\Delta\theta$ часто не требует дополнительного эксперимента, так как данные по плотности необходимы для расчета или обработки диаграмм многих других свойств жидкой фазы. В результате существующего соотношения величин ΔD и Δd [уравнение (XXVI.27)] определенные сведения о составе образующегося в системе продукта присоединения дает оптическая плотность, вернее, ее мольно-аддитивная модификация F_D. Как будет показано в следующем параграфе, диаграммы $\Delta\theta$ и ΔF_D являются наиболее удобными и для суждения о степени взаимодействия в системе.

Сведения об электрохимических свойствах системы доставляются электрохимическими методами (электропроводность, доли переноса тока, потенциометрия). Помимо этой группы методов, ценные сведения о природе возникающих при электролитической диссоциации продукта присоединения ионов могут быть получены ИК- и КРС-спектроскопией. Последний метод может также доставить соответствующие сведения о строении продуктов присоединения. Сведения о строении могут быть также получены исследованием диэлектрической проницаемости и анализом диаграмм ряда расчетных свойств, основанных на диэлектрической проницаемости (поляризация, средние дипольные моменты).

Таким образом, целесообразно подобранные методы физико-химического анализа при исследовании двойной жидкой системы могут доставить весьма полные сведения как о природе и числе стадий межмолекулярного взаимодействия, так и о стехиометрии каждой из них.

XXVI.5. Количественный физико-химический анализ

Связь элементов химической диаграммы со степенью взаимодействия

Методы определения выхода продуктов реакции в растворе, относительно подробно разработанные в случае взаимодействия между двумя веществами, растворенными в индифферентном растворителе (см. гл. XXVII), принципиально нераспространимы на двойные системы, поскольку эти методы основаны именно на изменении свойств растворителя (например, криоскопия). Поэтому количественный физико-химический анализ двойных систем обладает рядом специфических особенностей.

Геометрия изотерм свойство—состав связана со степенью взаимодействия между компонентами системы. Особенно наглядно эта связь выявляется при сопоставлении экстремальных элементов диаграмм рядов подобных систем, т. е. систем, образованных одним и тем же компонентом А с рядом близких по химической и классификационной характеристике компонентов B_i.

Таблица XXVI.1. Экстремальные элементы химических диаграмм систем уксусная кислота—кислоты (25° С)

Кислота	pK^{HAc} *	$K_{равн}$	$-\Delta\theta$	$\eta_{отн}^{max}$	$\Delta n \cdot 10^4$
Хлорная	2,7	9,1	6,06	52,80	—
Пиросерная	3,8	7,1	5,91	13,70	441
Серная	4,3	5,6	4,20	4,75	384
Селеновая	—	—	2,84	2,25	—
Фосфорная	4,4	4,5	1,76	—	156
Азотная	5,1	1,6	0,72	2,29	93
Трифторуксусная	5,4	0,6	0,70	1,64	—
Дихлоруксусная	—	—	0,40	—	35 **
Трихлоруксусная	11,6	—	0,68	—	45 **
Монохлоруксусная	—	—	0,25	—	25 **
Пропионовая	—	—	—0,40	—	10 **

* Отрицательный логарифм константы электролитической диссоциации в абсолютной уксусной кислоте.

** При 50° С.

В табл. XXVI.1 сопоставляются максимальные отклонения от аддитивности мольного объема $\Delta\theta$, показателя преломления Δn, а также максимальные величины относительной вязкости $\eta_{отн} = \eta_{max}/\eta_{HA}$ в системах, образованных уксусной кислотой (HAc) с различными кислотами (HA). Кислоты расположены по убыванию их силы, т. е. в порядке увеличения показателя константы электролитической диссоциации в уксусной кислоте pK^{HAc}. В таблице также приведены значения $K_{равн}$ реакций образования продукта присоединения $HAc + HA \rightleftarrows HAc \cdot HA$, определенные методом, о котором будет идти речь ниже. Таким образом, кислотно-основное взаимодействие, в котором уксусная кислота проявляет основную функцию, должно уменьшаться от системы с $HClO_4$ к системе с пропионовой кислотой, где взаимодействие вообще не протекает. Из таблицы видно, что экстремальные элементы химических диаграмм действительно монотонно уменьшаются в данном ряду и, следовательно, наблюдается параллелизм изменения степени взаимодействия и величин экстремальных элементов диаграмм свойство—состав.

Связь геометрии изотерм со степенью взаимодействия обнаруживают и другие свойства. Так, величины электропроводности, исправленной на вязкость, $\sigma = \varkappa\eta$, закономерно увеличиваются в ряду подобных систем с увеличением степени взаимодействия.

Определение констант равновесия реакций образования продуктов присоединения

Связь геометрии изотерм свойство—состав с константой равновесия процесса образования продукта присоединения выражается уравнениями (XXVI.6), (XXVI.7), (XXVI.9а). Каждое из этих метрических уравнений двойной системы, где протекает реакция типа (IV), имеет вид

$$y = f(y_A, y_B, y_{A_mB_n}, x, K), \qquad \text{(XXVI.51)}$$

т. е. связывает величину равновесного свойства y с аналитическим составом смеси x, величинами свойств компонентов y_A и y_B и продукта присоединения $y_{A_mB_n}$, а также с константой равновесия образования продукта присоединения

$$K = \frac{N_{A_mB_n}}{N_A^m N_B^n}. \qquad \text{(XXVI.52)}$$

Определение константы равновесия решением относительно K уравнений связи типа (XXVI.51) не может быть проведено, так как в подавляющем большинстве случаев величина свойства продукта присоединения $y_{A_mB_n}$ неизвестна. Эта величина не может быть определена экспериментально, так как в случае, если K конечна, взаимодействие (IV) не проходит до конца и A_mB_n не может быть выделено из равновесной смеси. Не существует сколь-нибудь достоверных способов и теоретического расчета величины $y_{A_mB_n}$ (об оценочных способах расчета этой величины применительно к некоторым свойствам см. ниже).

Исключение $y_{A_mB_n}$ может быть достигнуто лишь одновременным решением двух уравнений, относящихся к различным составам $x = x_1$ и $x = x_2$. Так, если в системе образуется эквимолекулярный продукт присоединения, то определить величину K можно совместным решением двух метрических уравнений, относящихся к этому типу взаимодействия, (XXVI.6) или (XXVI.9).

Обозначим отношение отклонений от аддитивности псевдомольного свойства в точках состава $x = x_1$ и $x = x_2$ через Q, т. е. $Q = \Delta y_{x_1}/\Delta y_{x_2}$ [выбираем точки так, чтобы $\Delta y_{x_1} > \Delta y_{x_2}$, т. е. $Q > 1$; $a = x(1 - x)$]. Тогда, решая совместно два уравнения для $x = x_1$ и $x = x_2$, придем к выражению

$$\frac{K}{K+1} = \frac{4Q(1-Q)(a_1 - a_2Q)}{(a_1 - a_2Q^2)^2}. \qquad \text{(XXIII.53)}$$

Метод расчета константы равновесия реакции аддатационного взаимодействия, основанный на уравнениях типа (XXVI.53), предполагает, что а) отклонения от аддитивности обусловлены лишь химическим взаимодействием, константа равновесия которого рассчитывается; б) в системе во всем интервале концентраций протекает лишь одна реакция, например только $A + B \rightleftarrows AB$ или только $A + 2B \rightleftarrows AB_2$, но не одновременно обе эти реакции; в) во всем интервале концентраций сохраняется постоянство константы равновесия.

Проследим, как несоблюдение этих условий отражается на точности расчета K. Поскольку в реальных системах отклонения свойств от аддитивности

[1] Уравнение (XXVI.53) выведено для случаев, когда в системе образуется лишь соединение AB. В случае иной стехиометрии уравнения этого типа будут передаваться другими выражениями.

сопряжены как с химическими, так и с нехимическими взаимодействиями, расчет K сопряжен с ошибкой, которая в ряде случаев может стать настолько значительной, что речь должна идти лишь об оценке константы равновесия. Так (впрочем, приводимый пример относится к наиболее неблагоприятному случаю), при значениях Q близких к пяти, изменение Q на 1% приводит к изменению K на 48%. Вот почему точность расчета K может быть повышена лишь в тех случаях, когда удается определить вклад нехимических взаимодействий в общую величину $\Delta y^{(x)}$.

Метод расчета K, основанный на уравнении (XXVI.53), неприменим к иррациональным системам, где одновременно образуется несколько соединений. Впрочем, если константа равновесия одного из равновесий мала по сравнению с константой равновесия второго, например $K_{AB} \gg K_{AB_2}$, экстремум $\Delta y^{(x)}$

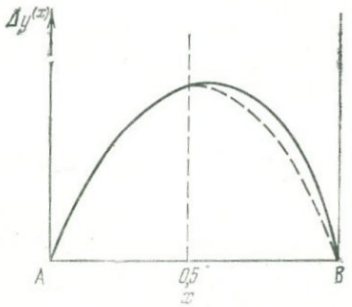


Рис. XXVI.29. Изотерма Δy в иррациональной системе $K_{AB} \gg K_{AB_2}$

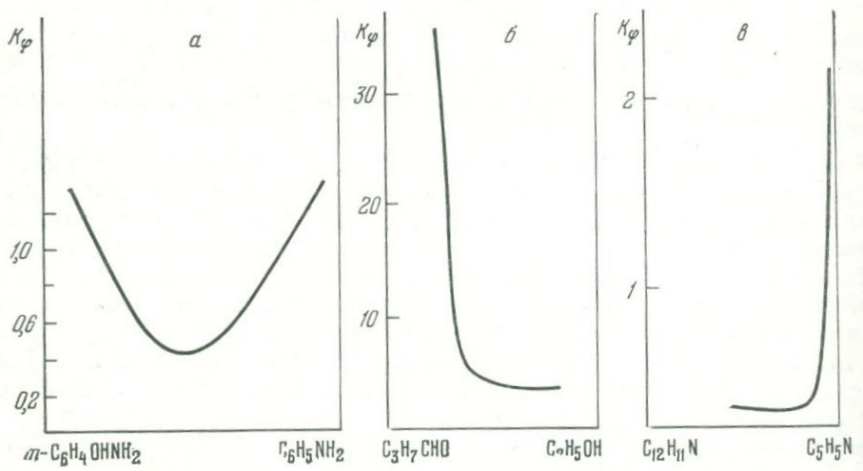


Рис. XXVI.30. Изотермы функции равновесия в системах *м*-аминофенол—анилин (*а*), масляный альдегид—этиловый спирт (*б*), дифениламин—пиридин (*в*)

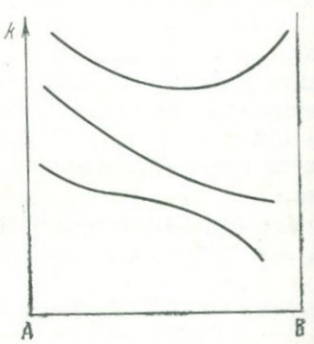


Рис. XXVI.31. Основные типы изотерм $k = K_\varphi/(K_\varphi + 1)$

будет приходиться на точку стехиометрии основного равновесия. Побочное же равновесие будет приводить лишь к асимметричности изотермы $\Delta y^{(x)}$, как это можно видеть из рис. XXVI.29. При этом расчет константы равновесия должен быть проведен по неискаженной побочным взаимодействием ветви изотермы $\Delta y^{(x)}$.

Поскольку при исследовании двойной системы изменение концентрации компонентов происходит в весьма широких пределах, постоянной является лишь термодинамическая константа равновесия процесса образования продукта присоединения:

$$K = \frac{N_{A_mB_n}}{N_A^m N_B^n} \frac{\gamma_{A_mB_n}}{\gamma_A^m \gamma_B^n} = K_\varphi \frac{\gamma_{AB}}{\gamma_A \gamma_B}, \qquad \text{(XXVI.54)}$$

где γ — коэффициент активности.

Так как методы определения коэффициентов активности в двойных жидких системах с взаимодействием редко являются надежными, в физико-химическом анализе обычно оперируют концентрационной частью константы равновесия K_φ, которая тождественна введенному ранее выражению (XXVI.52) и которую далее будем называть функцией равновесия.

Из выражения (XXVI.54) видно, что нет оснований предполагать неизменность функции равновесия K_φ во всем концентрационном интервале двойной системы. Особенно сильно изменяется величина K_φ по краям диаграммы двойной системы — там, где влияние сомножителя, содержащего величины коэффициентов активности, особенно велико. Функциональная зависимость K_φ от состава двойной системы позволяет строить диаграммы K_φ — состав, анализ которых может дать важные дополнительные сведения о химической системе. Примерами диаграмм этого свойства могут служить диаграммы рис. XXVI.30.

Непостоянство величины K_φ во всем концентрационном интервале двойной системы является дополнительной причиной, обусловливающей иррациональность диаграмм $y^{(x)}$ и $\Delta y^{(x)}$, как это следует из анализа уравнений (XXVI.6) и (XXVI.7). В случае, когда K_φ существенно изменяется с изменением концентрации, диаграмма $\Delta y^{(x)}$ может быть иррациональна даже тогда, когда в системе образуется лишь одно соединение. На практике, впрочем, удобнее анализировать не диаграммы K_φ, а диаграммы производной от этого свойства величины $k = K_\varphi/(K_\varphi + 1)$.

Обработка обширного экспериментального материала по аддитивным свойствам двойных жидких систем (в основном плотности и оптической плотности) показывает, что существуют три основных типа изотерм k, приведенных на рис. XXVI.31. Чаще всего встречаются изотермы k первого типа, что связано с возрастанием диэлектрической проницаемости смесей при аддатационном взаимодействии и, как следствие этого, сдвигом влево равновесия процесса (IV).

Из сказанного вытекает также, что определение константы равновесия по уравнению (XXVI.53) может быть произведено лишь в том приближении, в котором эту величину можно считать неизменной.

Количественный физико-химический анализ систем с обменным взаимодействием

Уравнения связи для систем, в которых протекают реакции обменного взаимодействия (VI), представляют собою выражения типа

$$y = f(y_A, y_B, y_C, y_D, x, K). \qquad \text{(XXVI.55)}$$

В отличие от уравнений связи для систем с аддатационным взаимодействием (XXVI.51) величины свойств как компонентов, так и продуктов ре-

акции могут быть определены экспериментально. Поэтому константа равновесия реакции обменного взаимодействия может быть найдена с большей точностью, чем константа равновесия реакции аддатационного взаимодействия.

Расчет степени взаимодействия в системах с реакциями рассматриваемого типа основан на определении содержания продуктов реакции в равновесной смеси, исходя из аналитической связи между величинами свойств равновесной смеси y, величинами свойств той же смеси в предположении отсутствия взаимодействия и при взаимодействии, прошедшем до конца.

Так, если в системе протекает реакция $A + B \rightleftarrows C + D$, то уравнение связи мольно-аддитивного свойства представляет собой следующее выражение:

$$y = y_A x + y_B (1 - x) + (2y_S - y_A - y_B) \frac{K - \sqrt{K^2 - 4x(1-x)K(K-1)}}{2(K-1)}, \quad \text{(XXVI.56)}$$

где y_S — величина свойства эквимолекулярной смеси C + D, которая может быть определена экспериментально либо расчетом по соответствующему уравнению аддитивности.

На рис. XXVI.32 в качестве примера приводятся диаграммы свойств (25° С) системы $CH_3COOC_3H_7$—CF_3COOH, в которой протекает реакция ацидолиза, приводящая к образованию $CF_3COOC_3H_7$ и CH_3COOH. На диаграммах индекс «р» отвечает равновесной смеси, индекс I — смеси компонентов до начала реакции, индекс II — смеси компонентов, прореагировавших до конца (расчетные величины).

Из диаграмм видно, что экстремальные элементы изотерм точно приходятся на стехиометрию взаимодействия (Δ означает в данном случае разность между значениями величин свойств равновесной смеси и смеси до конца прореагировавших компонентов). Как и следовало ожидать, функция равновесия K_φ изменяется с изменением аналитического состава смеси.

Одним из основных условий проведения физико-химического анализа жидкой системы является достижение состояния равновесия. Для установления факта достижения равновесия необходимо убедиться, что какое-либо свойство системы (наиболее показательными в этом отношении являются вязкость и электропроводность) не изменяется во времени, а также отсутствует влияние нагревания на свойства смеси (для этого достаточно нагреть какое-то время реакционную смесь, а затем, охладив ее, снова измерить величину свойства при стандартной температуре).

Нередки случаи, когда по тем или иным причинам достигнуть состояния равновесия не представляется возможным. Тогда некоторое представление о характере и стехиометрии протекающих в системе процессов может дать изохроническое исследование системы, т. е. измерение свойств различных смесей компонентов через одинаковые промежутки времени после образования смеси. Получаемые при этом изотермы-изохроны позволяют сделать ряд выводов о протекающих в системах процессах. Так, изотермы-изохроны вязкости и электропроводности в системе пиридин-монохлоруксусная кислота (рис. XXVI.33) совершенно определенно указывают на эквимолекулярный состав продукта присоединения. Интересно, что диаграммы скорость изменения свойства—состав также отражают стехиометрию взаимодействия в системе, как это было показано М. И. Усановичем и Е. А. Бектуровым (1957—1960) [1, стр. 185]. Примером диаграммы $dy/d\tau$—состав (τ—время) может служить диаграмма рис. XXVI.34. Таким образом, кинетическое исследование двойной жидкой системы также может стать одним из методов физико-химического анализа.

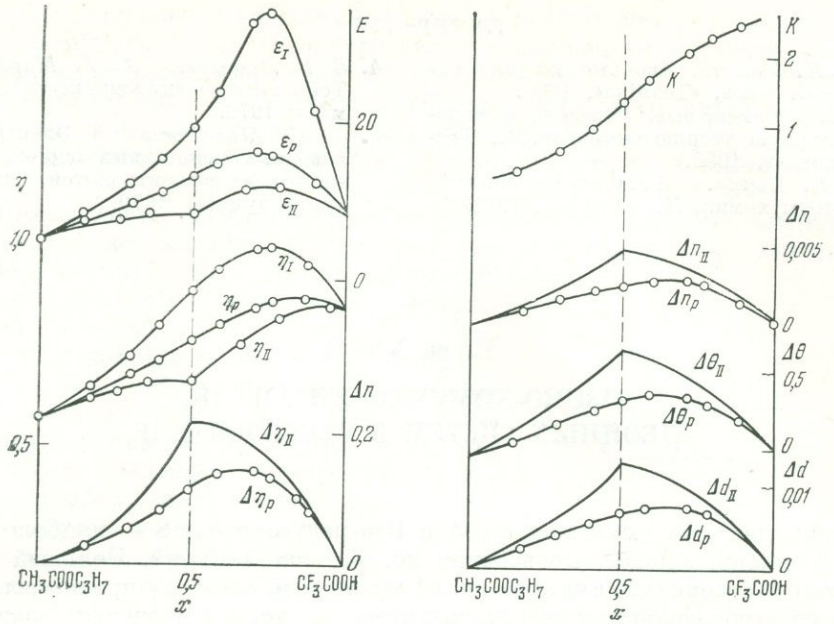


Рис. XXVI.32. Диаграммы свойств системы уксуснопропиловый эфир—трифторуксусная кислота

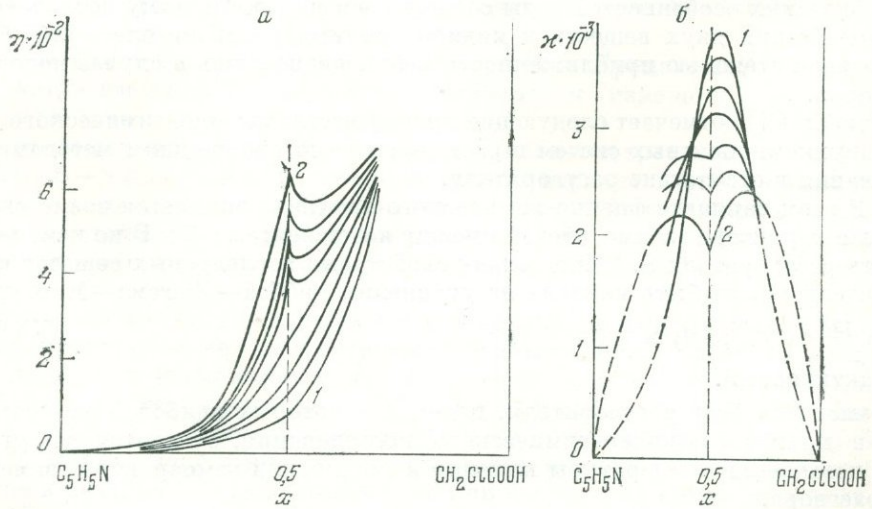


Рис. XXVI.33. Изотермы-изохроны вязкости (*а*) и электропроводности (*б*) системы пиридин—монохлоруксусная кислота

1 — изохрона 40 мин.;
2 — изохрона 360 мин.

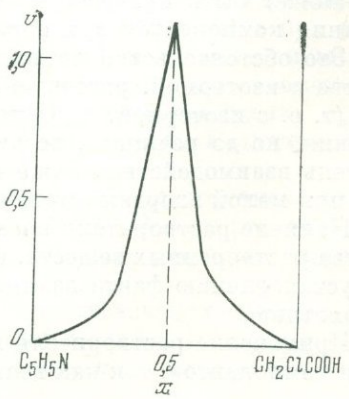


Рис. XXVI.34. Скорость $v = d\eta/dt$ образования продукта присоединения в системе пиридин—монохлоруксусная кислота как функция состава

ЛИТЕРАТУРА

1. *Ю. Я. Фиалков.* Двойные жидкие системы. Киев, «Техніка», 1969.
2. *М. И. Шахпаронов.* Введение в молекулярную теорию растворов. М., Гостехиздат, 1956.
3. *Б. В. Иоффе.* Рефрактометрические методы химии. Л., «Химия», 1974.
4. *В. П. Белоусов, А. Г. Морачевский.* Теплоты смешения жидкостей. Л.,«Химия», 1970.
5. *С. П. Мискиджьян.* Электрохимия неводных ионогенных систем, образованных из неэлектролитов. Киев, «Наукова думка», 1970.

Глава XXVII

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ДВОЙНЫХ СИСТЕМ В РАСТВОРИТЕЛЕ

Взаимодействие двух веществ A и B в растворителе S — наиболее часто встречающийся вариант проведения химических реакций. Большей частью при этом растворитель считают индифферентным, хотя эта предпосылка соблюдается относительно строго лишь в тех случаях, когда энергия взаимодействия между A и B значительно превышает энергию взаимодействия каждого из этих веществ с растворителем. Это условие в водных растворах вследствие специфических особенностей воды соблюдается редко. Поэтому исследование взаимодействия двух веществ в индифферентном растворителе может быть с известной степенью приближенности реализовано лишь в случае неводных растворов.

Измайлов [1] отмечает следующие преимущества физико-химического анализа двухкомпонентных систем в растворителе по сравнению с методами исследования в отсутствие растворителя.

1. В этом варианте физико-химического анализа появляется возможность судить о характере взаимодействия между компонентами A и B по изменению свойств растворителя S. Связь между свойствами исследуемых веществ и растворителя может быть найдена из уравнения Гиббса—Дюгема—Маргулиса

$$N_A d \ln a_A + N_B d \ln a_B + N_S d \ln a_S = 0 \qquad \text{(XXVII.1)}$$

(a — активность).

К числу свойств растворителя, измерение которых наиболее распространено в практике физико-химического исследования, относятся упругость пара, повышение температуры кипения и понижения температуры замерзания раствора.

2. Может быть проведен весьма полно учет изменения ассоциативного состояния компонентов при образовании раствора в присутствии растворителя. Это обстоятельство позволяет, сравнивая эспериментальную изотерму свойства с изотермой, рассчитанной в предположении отсутствия взаимодействия (т. е. с изотермой, характеризующей свойства растворов A и B после смешения, но до реакции), весьма точно определять как стехиометрию, так и степень взаимодействия даже в случае значительно разбавленных растворов и при малой энергии (степени) взаимодействия.

3. Наличие растворителя позволяет рассчитывать парциальные молярные свойства растворенных веществ, которые большей частью весьма чувствительны к установлению факта взаимодействия и весьма точно регистрируют его стехиометрию.

4. Применение растворителя позволяет уменьшить различие между свойствами компонентов, так как величины свойств растворов A и B в S, как пра-

вило, характеризуются значительно меньшим различием, чем сами A и B. Это дает возможность более точно рассчитывать изменение величины свойства раствора, вызванное химическим взаимодействием.

К перечисленным особенностям физико-химического анализа двойных систем в растворителе можно добавить еще несколько.

5. Значительная универсальность этого варианта физико-химического анализа.

6. Возможность, подбирая соответствующую концентрацию, оперировать с растворами компонентов, характеризующимися постоянной степенью ассоциации. В этом случае картина взаимодействия не искажается ассоциативно-диссоциативными процессами.

7. Расчет констант равновесия различных процессов может быть проведен достаточно точно даже в тех случаях, когда не известны величины коэффициентов активности, для чего следует проводить исследование в достаточно разбавленных растворах.

8. Исходные компоненты системы A и B могут при температуре исследования находиться в любом агрегатном состоянии.

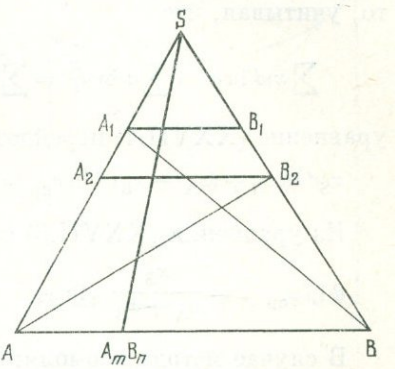


Рис. XXVII.1. Разрезы тройной системы A—B—C

Сравнивая физико-химический анализ двойных жидких систем с физико-химическим анализом двухкомпонентных систем в растворах, необходимо учесть, что в случае слабых взаимодействий исследование системы в растворе может не выявить химизма в системе. Кроме того, нередки случаи, когда введение растворителя приводит к изменению стехиометрии процесса взаимодействия.

Двойная система A—B в растворителе S является трехкомпонентной системой A—B—S (рис. XXVII.1). Однако во всех вариантах физико-химического анализа, рассматриваемых в этой главе, предпочитают вести исследование при таких условиях, когда фиксацией концентрации какого-либо из компонентов (чаще всего, разумеется, компонента S) система может быть сведена к квазидвойной.

Наиболее распространенным здесь является метод изомолярных серий, называемый также методом Остромысленского—Жоба. Условием исследования по методу изомолярных серий является сохранение постоянства концентрации растворителя, т. е. изучение растворов, лежащих на разрезах A_1—B_1, A_2—B_2. Обычно исследование по методу изомолярных серий проводят, сливая изоконцентратные (чаще всего, изомолярные) растворы компонентов в различных соотношениях, но при постоянной сумме исходных объемов. Изомолярность растворителя (т. е. «движение» по прямым, параллельным стороне AB) в этом случае достаточно точно соблюдается лишь при работе с разбавленными растворами, когда можно пренебречь различием мольной доли растворителя в исходных растворах компонентов (два изомолярных раствора, характеризующихся одинаковыми концентрациями $c_A = c_B$ в *моль/л*, различаются по значениям мольных долей x_A и x_B. Различие это тем меньше, чем меньше c).

Исследование системы может быть проведено при постоянном мольном соотношении компонентов A и B, например при $A : B = m : n$, но с изменяющейся концентрацией растворителя, т. е. изучение растворов ведется по лучу A_mB_n—S.

Наконец, можно вести изучение растворов, отвечающих, например, лучевым разрезам A_1 — B либо B_2—A, прибавляя к одному и тому же количеству одного компонента все возрастающие количества раствора второго.

XXVII.1. Методы физико-химического анализа квазидвойных систем, основанные на изменении свойств растворителя

Общие положения

Если определить среднюю активность компонентов квазидвойной системы, как

$$a_{ср} = (a_A^{x_A} a_B^{x_B})^{1/2}, \qquad \text{(XXVII.2)}$$

то, учитывая, что

$$\sum x_i d \ln a_i = \sum d \ln a_i^{x_i} = \sum \ln \Pi a_i^{x_i} = \sum x_i d \ln (\Pi a^{x_i})^{\frac{1}{\Sigma x_i}} = \sum x_i d \ln a_{ср},$$

уравнение (XXVII.1) перейдет в

$$x_S d \ln a_S + (x_A + x_B) d \ln a_{ср} = 0. \qquad \text{(XXVII.3)}$$

Из уравнения (XXVII.3) следует, что

$$d \ln a_{ср} = -\frac{x_S}{x_A + x_B} d \ln a_S. \qquad \text{(XXVII.3а)}$$

В случае метода изомолярных серий $x_S/(x_A + x_B) = \text{const}$, т. е. $d\ln a_{ср} = -\text{const} d \ln a_S$. Таким образом, изменение активности A и B определяется лишь изменением активности растворителя. Поэтому при $x_A + x_B = \text{const}$ изменение, например, упругости пара растворителя связано лишь с изменением суммарного числа молекул A и B в результате взаимодействия (здесь и далее подразумевается, что при смешении растворов A и B не происходит изменения ассоциативного состояния молекул компонентов).

Комбинированием уравнений Клайперона—Клаузиуса и Рауля можно прийти к уравнению

$$\ln a_S = -\frac{\Delta H^v}{RTT_0}(T - T_0), \qquad \text{(XXVII.4)}$$

связывающему активность растворителя с мольной теплотой агрегатного перехода растворителя (жидкости в пар либо кристалла в жидкость)— ΔH^v и разностью температур агрегатного перехода чистого растворителя T_0 и раствора T.

Комбинирование уравнений (XXVII.3) и (XXVII.4) позволяет связать $a_{ср}$ с понижением температуры замерзания или повышением температуры кипения раствора, т. е. из криоскопических либо эбуллиоскопических данных получать данные об изменении числа частиц в растворе в результате взаимодействия.

Криоскопия

Криоскопические измерения вследствие простоты эксперимента более распространены в практике физико-химического исследования, чем эбуллиоскопические или измерения упругости пара.

Разработано несколько вариантов криоскопического метода физико-химического анализа. Первый из них [1, 2] состоит в сопоставлении экспериментальной величины $T - T_0 = \Delta T$ с величиной, рассчитанной в предположении, что при смешении компонентов уже произошло изменение ассоциативного состояния, но еще не произошло взаимодействия.

При этом расчет производится следующим образом. Пусть суммарная концентрация компонентов $c_A + c_B = C$. Тогда исследованию системы пред-

шествует изучение температур понижения замерзания растворов каждого из компонентов в растворителе, т. е. систем A—S и B—S от концентраций A и B до бесконечного разбавления. Полученные данные изображаются на криоскопической диаграмме кривыми *I* и *II* (рис. XXVII.2). Из этих кривых, учитывающих изменение ассоциативного состояния A и B при изменении концентрации каждого из них, строится расчетная кривая *IV*, соответствующая смеси непрореагировавших компонентов. Экстремум разности

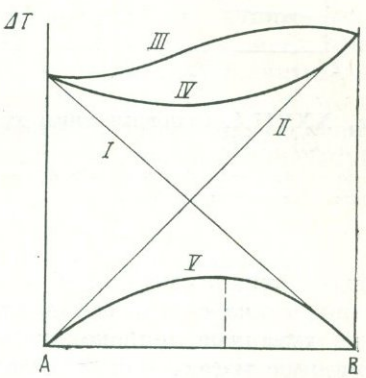
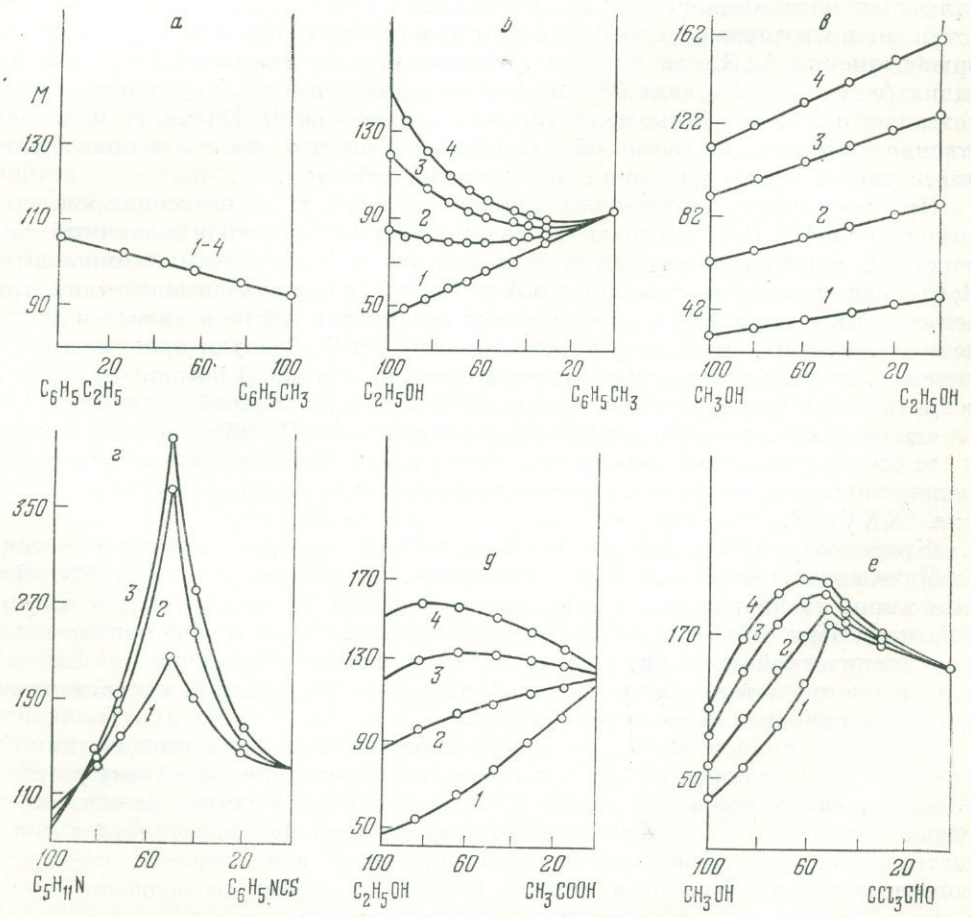


Рис. XXVII.2. Схема криоскопического метода физико-химического анализа

Рис. XXVII.3. Диаграммы молекулярная масса—состав в системах A—B—бензол

Изоконцентраты:
1 — 0 (экстраполяция на бесконечное разбавление);
2 — 0,5; *3* — 1,0;
4 — 1,5 *моль*/1000 *г* бензола



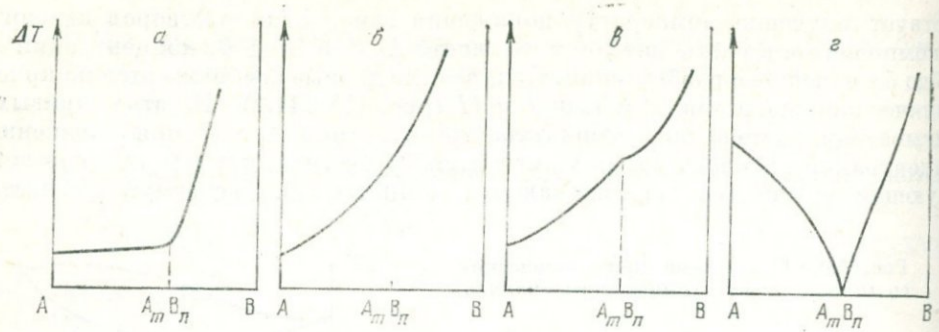


Рис. XXVII.4. Основные типы кривых криоскопического титрования для реакции $mA + nB \rightleftarrows pC$

а — $m = p$; *б* — $m < p$; *в* — $m > p$; *г* — образующееся соединение практически нерастворимо в криоскопическом растворителе

между экспериментальной кривой *III* и кривой *IV*, т. е. значений $\delta\Delta T$, указывает на состав образующегося в системе соединения (кривая *V*).

Полученные криоскопические данные могут быть пересчитаны на молекулярную массу. В простейшем случае при отсутствии взаимодействия молекулярная масса раствора смеси компонентов аддитивно слагается из молекулярных масс компонентов [см. уравнение (XXVI.3)]. Если компоненты вступают в протекающее до конца взаимодействие с образованием продукта присоединения A_mB_n, то в точке стехиометрии молекулярная масса будет равна $(mM_A + nM_B)$, где M_A и M_B — формульные молекулярные массы компонентов. Диаграммы молекулярная масса—состав [7] могут непосредственно указывать на состав образующегося в системе продукта присоединения, а также давать данные о степени взаимодействия.

При этом могут встретиться следующие случаи: а) неассоциированные компоненты А и В не вступают во взаимодействие; б) ассоциированный компонент А не вступает во взаимодействие с неассоциированным компонентом В; в) ассоциированные компоненты А и В не вступают во взаимодействие, причем степень ассоциации в перекрестных ассоциатах АВ не отличается от степени ассоциации компонентов; г) компоненты А и В образуют продукт присоединения, причем взаимодействие протекает до конца; д) компоненты А и В вступают во взаимодействие, характеризующееся конечной величиной константы равновесия; е) продукт присоединения A_mB_n обладает тенденцией к присоединению компонента А. Отвечающие этим случаям диаграммы молекулярная масса—состав для ряда систем А — В — бензол приведены на рис. XXVII.3.

Криоскопическое исследование может быть проведено в варианте криоскопического титрования (М. И. Усанович, Т. Н. Сумарокова, 1954). Особые точки на диаграммах «ΔT—состав» связаны со стехиометрией взаимодействия. При этом в круг реакций, которые исследуются с привлечением криоскопической методики, могут быть включены и реакции осаждения, т. е. реакции, которые приводят к образованию соединений, нерастворимых в данном криоскопическом растворителе.

Методика криоскопического титрования заключается в определении ΔT растворов, образующихся при приливании к определенному объему раствора А определенных порций раствора В. Так, например, в случае реакций осаждения величина ΔT по мере прибавления второго компонента будет уменьшаться, достигая минимального значения (если образующееся соединение совершенно нерастворимо в данном растворителе) при соотношении компонентов, отвечающем стехиометрии образующегося в системе соединения. На-

иболее характерные типы кривых криоскопического титрования приведены на рис. XXVII.4.

Наиболее чувствителен к установлению факта взаимодействия и состава образующегося соединения первый из рассмотренных вариантов криоскопического метода физико-химического анализа. Криоскопические данные позволяют определять не только стехиометрию, но и ассоциативное состояние продукта присоединения, образующегося в изучаемой системе.

Следует отметить, что иногда в тех случаях, когда в растворе наблюдаются значительные флуктуации концентраций, криоскопические данные могут привести к неправильным выводам. Вот почему условием проведения криоскопических измерений является отсутствие сколь-нибудь значительных флуктуаций концентрации. Существующая в настоящее время теория этого явления позволяет в большинстве случаев произвести довольно точную оценку вклада флуктуаций концентраций в общую величину понижения температуры замерзания.

Отклонения величин свойств от значений, рассчитанных в предположении отсутствия взаимодействия

Метод сопоставления изотермы свойства, относящийся к образовавшейся смеси *непрореагировавших* компонентов, с экспериментальной изотермой свойства, описанный выше на примере расчета понижения температуры замерзания, может быть распространен на любые иные свойства жидкой фазы квазидвойной системы. Измайлов, разработавший этот метод, предложил называть разность величин $y_{эксп} - y_{невз}$ отклонениями от аддитивности. Этот термин не является строгим, так как без оговорок он может быть приложен лишь к свойствам, которые в идеальной системе являются аддитивными (см. гл. IV), т. е. описываются линейным уравнением $y = \Sigma y_i x_i$ (в случае двухкомпонентных систем в растворителе y_i и x_i — соответственно величины свойств и мольных долей компонентов A и B и растворителя). Термином «отклонение от аддитивности» мы будем пользоваться по традиции взамен приведенного в подзаголовке.

Рассмотрим более подробно методику расчета отклонений от аддитивности на примере вязкости квазидвойной системы уксусная кислота—ацетон в бензоле при изоконцентрате растворителя 0,5 мол. доли. На рис. XXVII.5 изотерма *1* характеризует вязкость системы уксусная кислота—бензол от точки, отвечающей чистому бензолу (эта точка лежит на ординате ацетона), до точки с эквимолекулярным соотношением уксусной кислоты и бензола. Изотерма *2* отвечает вязкости системы ацетон—бензол, причем начальная точка соответствует эквимолекулярному раствору ацетона в бензоле (точка, отвечающая бензолу, для данного случая лежит на ординате уксусной кислоты) [1]. Изотерма *3*, полученная алгебраическим суммированием изотерм *1* и *2*, отвечает вязкости растворов системы в бензоле в предположении отсутствия взаимодействия. Изотерма *4* — экспериментальная изотерма вязкости. Изотерма *5* отвечает разности между изотермами *4* и *3*; максимум на этой изотерме соответствует составу образующегося продукта присоединения $CH_3COOH \cdot (CH_3)_2CO$. Из приведенной диаграммы видно, что в то время как взаимодействие между компонентами системы весьма слабо отражается на экспериментальной изотерме *4*, на изотерме *5* весьма четко отражается и сам факт взаимодействия, и его стехиометрия.

Приведенная методика расчета отклонений от аддитивности приводится в приближении, что концентрация ассоциированных и неассоциированных молекул компонентов в непрореагировавшей смеси такая же, как и в проре-

---

[1] Эта точка и левый конец изотермы *1* должны быть на одной горизонтали, что на рисунке не вполне соблюдено.— *Прим. ред.*

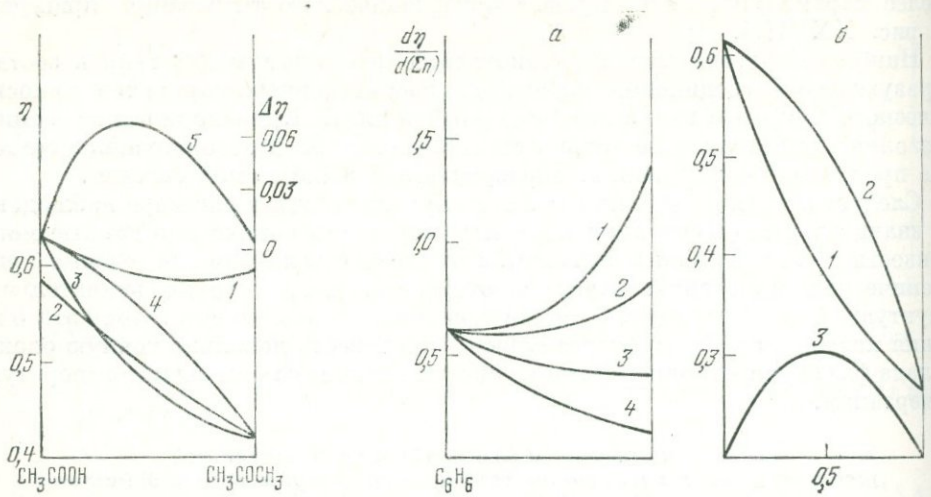


Рис. XXVII.5. Изотермы вязкости системы уксусная кислота—ацетон при изоконцентрате бензола 50 мол.%

Рис. XXVII.6. Изотермы вязкости системы уксусная кислота—ацетон—бензол
а — при различных изоконцентратах бензола; *б* — парциальная молярная вязкость

агировавшей. При не очень больших константах равновесия это приближение является достаточным даже в тех случаях, когда на основании этих зависимостей рассчитывают выход реакции (см. ниже); для определения же стехиометрии взаимодействия это приближение оказывается достаточным почти всегда.

Диаграммы парциальных молярных свойств

Сопоставление изотерм парциальных молярных свойств, относящихся к смесям с взаимодействием и к смесям, где после смешения произошло изменение ассоциативного состояния компонентов, но не произошло взаимодействия, является весьма чувствительным методом установления факта и стехиометрии взаимодействия в квазидвойной системе.

Общая теория применения парциальных (дифференциальных) молярных свойств для целей физико-химического анализа развита Измайловым [2]. Эта теория связывает величину свойства равновесной смеси с величинами свойств и истинными мольными долями всех ассоциативных форм компонентов и продукта присоединения. Так, например, если в системе А—В компонент А частично димеризован и находится в растворе в виде молекул А, то

$$y = y_A N_A + y_{A_2} N_{A_2} + y_B N_B + y_{AB} N_{AB} + y_S N_S, \qquad \text{(XXVII.5)}$$

где y — величина парциальных молярных свойств; N_i — истинные мольные доли, которые могут быть найдены, например, из криоскопических измерений. Совпадение экспериментальных данных с рассчитанными по уравнению (XXVII.5) показывает, полностью ли учтены все формы отдельных молекул в растворе и правильно ли определены их истинные мольные доли. Понятие «иррациональное молярное свойство» может быть применено к любому экстенсивному свойству раствора, независимо от того, является ли данное свойство аддитивной функцией мольных долей.

Вязкость раствора выражается уравнением [1]

$$\eta = \Sigma \eta_i N_i, \qquad \text{(XXVII.6)}$$

где

$$\eta = \left[\frac{\partial (\eta \Sigma \eta_i)}{\partial n_i} \right] n_1, n_2, n_3, \ldots, n_{i-1} \qquad \text{(XXVII.7)}$$

(n — количество молей).

Используем приведенный выше пример системы уксусная кислота—ацетон в бензоле для рассмотрения принципа построения диаграмм парциальных молярных свойств. На рис. XXVII.6, *а* приведены изотермы вязкости: *1* — уксусной кислоты в бензоле; *2* — смеси 0,4 мол. доли ацетона и 0,6 мол. доли кислоты в бензоле; *3* — смеси 0,7 мол. доли и 0,3 мол. доли кислоты в бензоле; *4* — ацетона в бензоле. Если вести расчет для систем при изоконцентрате растворителя, например, 0,5 мол. доли, то величины парциальных молярных свойств находятся из точек пересечения касательных к изотермам вязкости в точке 0,5 мол. доли бензола с ординатами компонентов. При этом на ординате бензола касательная отсекает величину парциального молярного свойства растворителя.

Расчетная величина парциальной молярной вязкости смеси компонентов находится суммированием величин y компонентов. На рис. XXVII.6, *б* приведены изотермы парциальной молярной вязкости: *1* — расчетной и *2*— экспериментальной, а также изотерма разности между кривыми *1* и *2* (кривая *3*), экстремум которой приходится на состав образующегося в системе соединения.

XXVII.2. Методы физико-химического анализа, основанные на измерении свойств образующегося в системе соединения либо на измерении свойств раствора

Особенности группы методов физико-химического анализа, основанных на измерении величины свойства образующегося в системе соединения, рассмотрим на примере спектрофотометрии — одного из наиболее распространенных в практике химических исследований метода исследования растворов.

Классификация диаграмм оптической плотности в квазидвойных системах [3], относящаяся к методу изомолярных серий и к определенной длине волны, предусматривает два основных типа изотерм (рис. XXVII.7), первый из которых (*а*) характеризует поглощение окрашенного продукта присоединения, характеризующегося бесконечно большой константой равновесия (сингулярная изотерма); второй тип изотерм (*б*) отвечает случаю, когда реакция образования продукта присоединения протекает не до конца. В последнем случае величина оптической плотности D может быть найдена по точке пересечения касательных, проведенных к точкам кривой в самых начальных ее участках. Тогда степень диссоциации продукта присоединения связана с оптической плотностью простым соотношением

$$\alpha = \frac{D_{A_m B_n} - D_{эксп}}{D_{A_m B_n}},$$

[1] О подобных уравнениях, введенных Решетниковым, аналогичных применяемым в термодинамике для экстенсивных свойств — теплоемкости, объема, энтропии и т. д., но относящихся к интенсивным свойствам, см. [2, § 55]. Автор [2] отличает свойства, вычисляемые по уравнениям, подобным приведенным, от парциальных молярных, используемых термодинамикой, и называет их дифференциальными молярными.— *Прим. ред.*

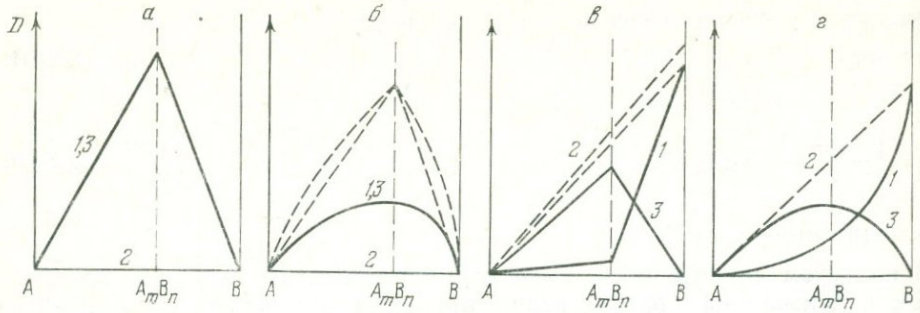


Рис. XXVII.7. Основные типы изотерм оптической плотности в квазидвойных системах
1 — экспериментальная изотерма; *2* — изотерма, отвечающая отсутствию взаимодействия (аддитивная); *3* — изотерма отклонения от аддитивности

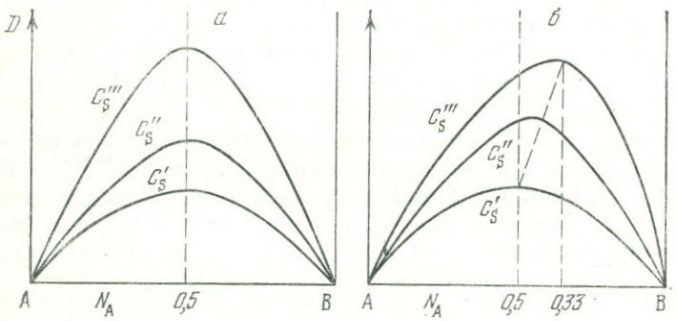


Рис. XXVII.8. Рациональные (*а*) и иррациональные (*б*) изоконцентраты в квазидвойных системах

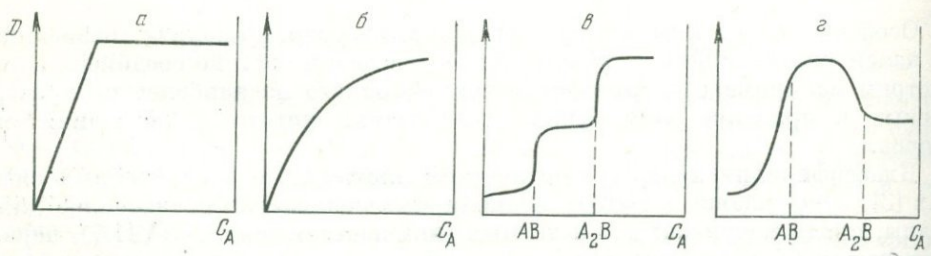


Рис. XXVII.9. Основные типы изотерм оптической плотности на диаграммах, отвечающих постоянной концентрации одного из компонентов

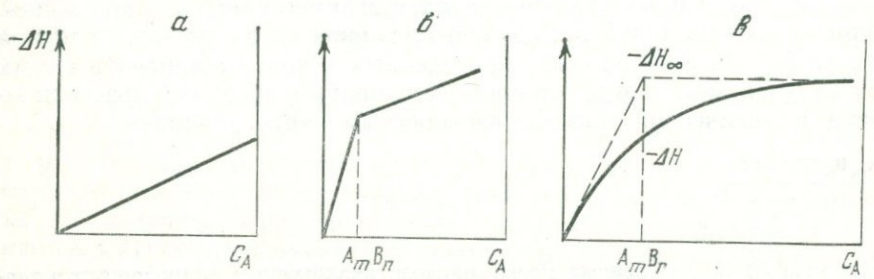


Рис. XXVII.10. Диаграммы калориметрического титрования

из которого может быть вычислена константа равновесия процесса образования продукта присоединения.

Все принципы определения состава соединения и константы равновесия реакции образования этого соединения, основанные на спектрофотометрии образующегося в системе соединения, могут быть распространены на случай, когда соединение при данной длине волны не поглощает, а поглощающим является один из компонентов (например, В). При этом основные типы изотерм, как и в предыдущем случае, отвечают системам, в которых взаимодействие прошло до конца (рис. XXVII.7, *в*) и где константа равновесия образования продукта присоединения конечна (рис. XXVII.7, *г*).

Существует далеко идущая аналогия (отмеченная Н. С. Курнаковым, см. гл. XXIX) между влиянием третьего компонента и температуры на свойства двойной системы. В ряде случаев изменение концентрации растворителя в квазидвойных системах оказывает на равновесие в системе такое же действие, как и изменения температуры в двойных смесях. В квазидвойных системах встречаются рациональные изотермы поглощения (рис. XXVII.8, *а*), характеризующие поглощение в системах, где образуется лишь один комплекс, и иррациональные изотермы (рис. XXVII.8, *б*), отвечающие системам, где одновременно образуется несколько продуктов присоединения (изотермы относятся к изоконцентратам с различным содержанием растворителя C_S, причем $C'_S > C''_S > C'''_S$). При этом так же, как и в случае двойных систем, при одновременном образовании, например, продуктов присоединения AB и AB_2, максимум поглощения (или максимум отклонения от аддитивности, если рассматривается случай, изображенный на рис. XXVII.8, *б*), лежит между абсциссами $x_A = 0{,}33$ и 0,5.

Связь между константами равновесия реакций образования различных продуктов присоединения и положением экстремума на кривых D или ΔD может быть установлена анализом соответствующих метрических уравнений (Н. П. Комарь, В. Н. Толмачев, 1950—1955).

Спектрофотометрический метод определения состава образующегося в системе соединения может быть применен при постоянной концентрации одного из компонентов. Основные типы изотерм оптической плотности как функции концентрации второго компонента приведены на рис. XXVII.9.

Все сказанное об оптической плотности без ограничений может быть распространено на любое иное аддитивное свойство в двойных системах в растворителе.

Методы физико-химического анализа, основанные на измерении свойств образующегося в системе соединения (соединений), имеют более ограниченную область применений, чем методы, описанные в предыдущем разделе. Точность определения констант равновесия с помощью этой группы методов, как правило, выше, чем с помощью группы методов, основанной на измерении свойств растворителя.

К числу методов физико-химического анализа квазидвойных систем, основанных на измерении свойств образующегося в системе соединения, относится калориметрия [4]. Определение состава и константы равновесия продукта присоединения в растворе рекомендовано проводить методом калориметрического титрования. При отсутствии взаимодействия будет наблюдаться прямолинейная зависимость между энтальпией смешения и концентрацией прибавляемого компонента C_A (рис. XXVII.10, *а*). Если образующееся соединение недиссоциировано ($K \to \infty$), то составу образующегося соединения A_mB_n на диаграммах калориметрического титрования соответствует точка пересечения двух прямых (рис. XXVII.10, *б*). При конечной константе равновесия процесса образования продукта присоединения кривая калориметрического титрования будет монотонна (рис. XXVII.10, *в*). Состав соединения в этом случае определяется по точке пересечения прямых, являющихся продолжением прямолинейных участков калориметрической

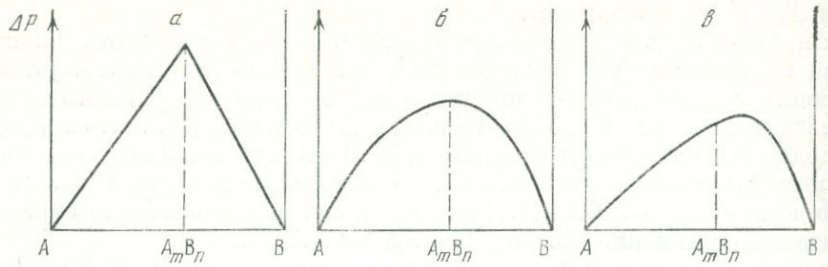


Рис. XXVII.11. Основные типы отклонения изотерм поляризации от аддитивности
а — сингулярная; *б* — рациональная; *в* — иррациональная изотерма

диаграммы; точка пересечения ($-\Delta H_\infty$) отвечает тепловому эффекту образования продукта присоединения (в предположении, что взаимодействие прошло до конца). Сравнивая $-\Delta H_\infty$ с экспериментальным значением теплового эффекта, можно рассчитать степень диссоциации продукта присоединения, а следовательно, и константу нестойкости соединения A_mB_n в данном растворителе.

Примером метода физико-химического анализа квазидвойной системы в растворителе, основанном на измерении свойств раствора, может служить диэлькометрия. С помощью кривых диэлькометрического титрования [4] по принципу, аналогичному калориметрическому титрованию, можно определять стехиометрию и константу равновесия процесса взаимодействия. Данные по диэлектрической проницаемости раствора могут быть использованы для расчета поляризации.

Диаграммы диэлектрической поляризации (И. А. Шека, 1954) большей частью весьма определенно указывают на состав образующегося в системе соединения. Примеры диаграмм поляризации приведены на рис. XXVII.11. Данные по поляризации могут быть успешно использованы для расчета константы равновесия процесса комплексообразования в системе.

XXVII.3. Метрика двухкомпонентных химических систем в растворителе

Метрическими уравнениями равновесной химической диаграммы двойной системы в растворителе называются уравнения, связывающие величину свойства равновесной смеси y с величинами свойств компонентов и растворителя, а также образующегося соединения, их содержанием в растворе и константой равновесия химического процесса, протекающего в системе:

$$y = f(y_A, y_B, y_S, y_{A_mB_n}, x_A, x_B, K). \qquad \text{(XXVII.8)}$$

В случае двойных систем в растворителе при постоянной мольной доле растворителя метрические уравнения можно выводить лишь с одной переменной по составу (считая $x_A + x_B = 1$), и уравнение (XXVII.8) сводится к уравнению (XXVI.51).

Метрические уравнения квазидвойных систем различны для систем, образованных неассоциированными и ассоциированными компонентами. Поэтому здесь эти два случая будут рассматриваться раздельно.

Квазидвойные системы, образованные неассоциированными компонентами

Рассмотрим метрику систем, где протекают реакции присоединения (аддатационного взаимодействия), см. уравнение (IV) в гл. XXVI.

Введем обозначения: a и b — количества молей компонентов в равновесной смеси, z — количество молей продукта присоединения, s — количество молей растворителя.

Уравнение связи для этого случая представляет собою выражение [4] [1]

$$z[1 - z(m + n - 1) + s]^{m+n-1} - K(x - mz)^m (1 - x - nz)^n = 0, \qquad \text{(XXVII.9)}$$

где m и n — стехиометрические коэффициенты в уравнении (IV) гл. XXVI.

При постоянном содержании растворителя (изоконцентрата по растворителю) уравнение связи модифицируется в

$$z[1 - z(m + n - 1)]^{m+n-1} - K(x - mz)^m (1 - x - nz)^n = 0. \qquad \text{(XXVII.9а)}$$

Уравнение (XXVII.9) относится к типу (XXVII.8), уравнение (XXVII.9*а*) — к типу (XXVI.51).

Количество молей продукта присоединения в одном моле равновесной смеси принято называть выходом химической реакции.

Диаграмма, изображающая зависимость выхода реакции от константы равновесия (изотерма выхода), представлена на рис. XXVII.12, *а*. Сингулярная изотерма отвечает взаимодействию, прошедшему до конца ($K \to \infty$); поскольку выход уравнения может быть с оговорками отнесен к псевдомольному свойству, изменение константы равновесия не приводит к иррациональности изотерм выхода.

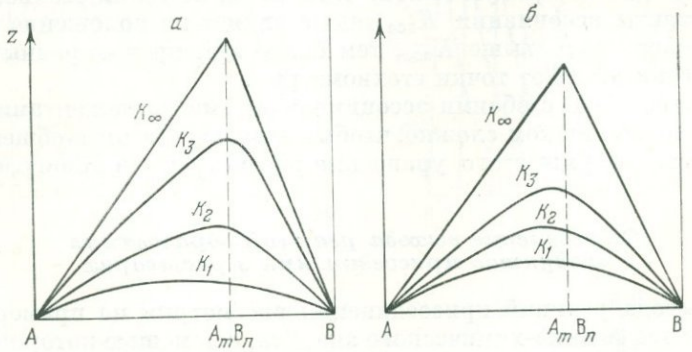


Рис. XXVII.12. Диаграмма выхода в квазидвойной системе ($K_\infty > K_3 > K_2 > K_1$)
а — система, образованная неассоциированным компонентом; *б* — система, в которой один из компонентов ассоциирован

Практически единственным способом экспериментального приложения уравнения связи являются методы, основанные на измерении свойств растворителя в квазидвойной системе. Степанов [5] при выводе уравнения изотермы растворимости предложил исходить из закона постоянства изотермической растворимости, согласно которому при данной температуре отношение молей растворенного вещества к числу молей растворителя в насыщенном растворе постоянно. Учитывая постоянство состава растворителя, его можно независимо от сложности характеризовать при расчетах одной переменной — так же, как и в случае индивидуального растворителя.

Если сумма молей компонентов смеси и образовавшегося соединения $\Sigma m = a + b + z$, а в соответствии с законом изотермической растворимости

[1] Вывод и анализ уравнения (XXVII.9) дан в разделе XXX.2.

$s/\Sigma m = k$, то уравнение растворимости передается выражением [6]

$$(C + Cs - s)(m + n - 1)^{m+n-1} s^{m+n-1} - k[cx(m + n - 1)] - \\ - m(c + Cs - s)^m [C(m - 1) - ns(C - 1) - Cx(m + n - 1)]^n = 0, \quad \text{(XXVII.10)}$$

где

$$C = s/(\Sigma m + s).$$

Квазидвойные системы, образованные ассоциированными компонентами

Пусть в системе А—В компонент В ассоциирован, т. е. в растворах может осуществляться равновесие $t\text{B} \rightleftarrows \text{B}_t$, константа которого с участием принятых выше обозначений запишется так:

$$K_{\text{асс}} = \frac{\beta\left(\sum m + s\right)^{t-1}}{b^t}, \quad \text{(XXVII.11)}$$

где β — равновесное количество молей B_t.

Тогда уравнение изотермы выхода реакции будет передаваться следующим выражением [6]:

$$z^3/k^2 + k - K_{\text{асс}}) + z^2(2K_{\text{асс}}s + K_{\text{асс}}x + K_{\text{асс}} - k^2x - kx - k^2 - k - ks) + \\ + z(2k^2x + kx + kxs - k^2x^2) + k^2x^2(x - 1) = 0. \quad \text{(XXVII.12)}$$

На рис. XXVII.12, *б* приводятся изотермы выхода для рассматриваемого случая. Сингулярная изотерма, максимум которой точно отвечает составу продукта присоединения, соответствует лишь прошедшему до конца взаимодействию; чем меньше константа равновесия процесса комплексообразования, тем больше экстремум выхода сдвигается от точки стехиометрии. Величина константы ассоциации $K_{\text{асс}}$ также влияет на положение экстремума изотермы выхода: чем выше $K_{\text{асс}}$, тем более при прочих равных условиях максимум z сдвигается от точки стехиометрии.

Для системы А—В с обоими ассоциированными компонентами уравнение изотермы выхода слишком сложно, чтобы пользоваться им в общем виде. Некоторые частные формы этого уравнения рассмотрены в монографии Черкашина [6].

Определение выхода реакций образования продуктов присоединения в растворах

Расчет выхода реакций присоединения рассмотрим на примере криоскопического метода физико-химического анализа, с помощью которого представляется возможным наиболее полно учесть изменение количества частиц в растворе, вызванное не только взаимодействием, но и изменением ассоциативного состояния компонентов, а также образовавшегося продукта присоединения.

Криоскопический метод определения выхода продукта реакции [2] состоит из ряда последовательных операций.

1. Из данных по криоскопии растворов А в S и В в S различной концентрации рассчитывают концентрационную зависимость фактора ассоциации $f = \Delta T_{\text{эксп}}/\Delta T_{\text{теор}}$ для каждого из компонентов исследуемой двойной системы в растворителе.

2. Определяют ΔT растворов с различным соотношением А : В, но с постоянным содержанием S.

3. Из данных по криоскопии растворов А в S и В в S рассчитывают теоретическую величину ΔT в предположении отсутствия взаимодействия: $\Delta T_{\text{теор}} = \Delta T_{\text{А}} + \Delta T_{\text{В}}$. Диаграмма $\delta\Delta T = \Delta T_{\text{теор}} - \Delta T_{\text{эксп}}$ как функция состава квазидвойной системы указывает на состав образующегося в растворе соединения.

Первые три этапа исследования системы совпадают с описанным в разделе XXVII. 1 методом исследования двойных систем в растворителе.

4. Расчет выхода продукта реакции производится методом последовательных приближений. Вначале по уравнению $\Sigma C = \delta\,\Delta T/E_к$ ($E_к$ — криоскопическая постоянная для данного растворителя) находят изменение количества частиц в растворе в результате реакции.

5. По уравнению $C'_{AB} = \Sigma C/(f_A + f_B - 1)$ находят в первом приближении равновесную концентрацию продукта присоединения.

6. Второе приближение учитывает ассоциацию компонентов в данном растворителе:

$$C''_{AB} = \frac{\sum C'_{AB} - C^*_A f_A - C^*_B f_B}{f_A - f_B - 1},$$

где C — равновесные концентрации компонентов, рассчитанные с учетом

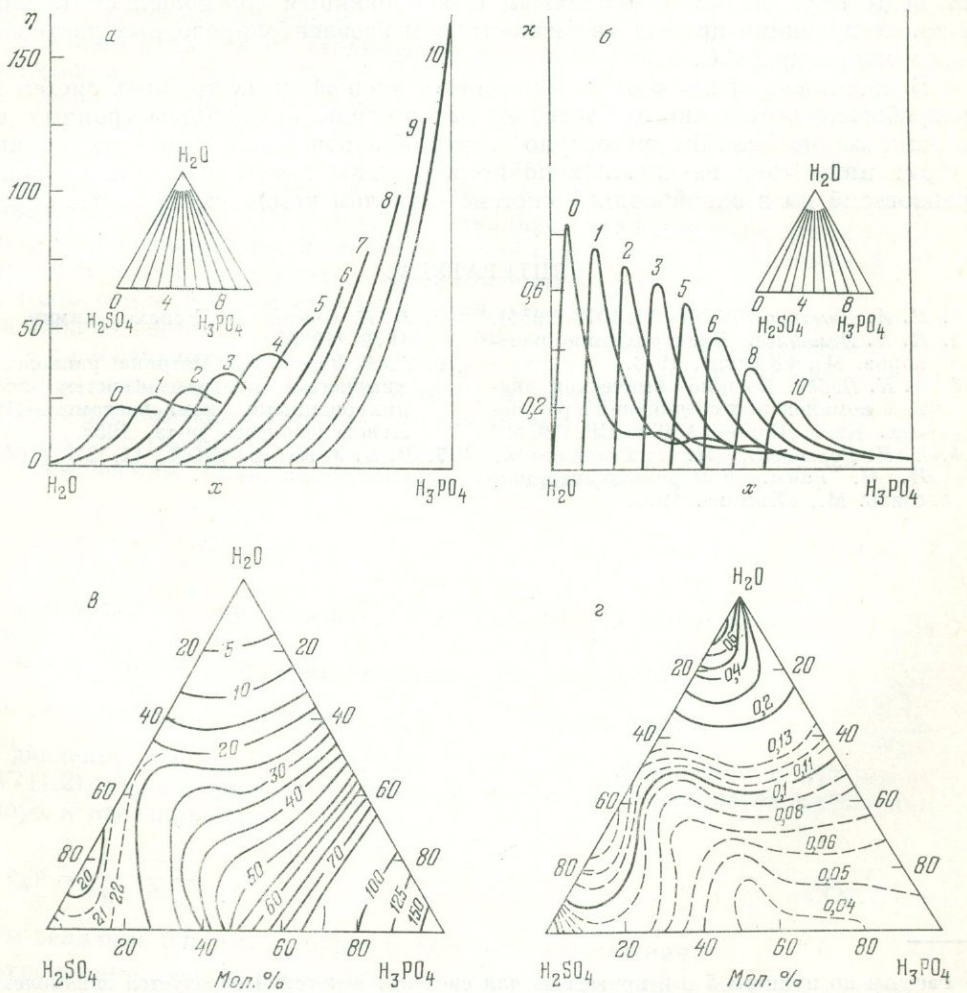


Рис. XXVII.13. Система серная кислота—ортофосфорная кислота—вода при 25° С

а — изотермы вязкости нулевых разрезов; *б* — изотермы электропроводности нулевых разрезов; *в* — проекции кривых изовязкостных растворов; *г* — проекции кривых изоэлектропроводных растворов

уменьшения исходной концентрации в результате образования продукта присоединения [1].

Приближения производят до тех пор, пока не достигают постоянства величины C_{AB}.

В литературе можно найти лишь единичные работы, посвященные исследованию гомогенных жидкофазных равновесий в тройных системах, все компоненты которых взаимодействовали бы друг с другом (в тех случаях, когда один из компонентов не вступает во взаимодействие с двумя другими, система может быть сведена к квазидвойной).

В качестве одного из немногочисленных примеров такой тройной системы приведем диаграммы вязкости и электропроводности тройной системы H_2SO_4—H_3PO_4—H_2O. В каждой из двойных систем этой тройной системы протекает отчетливое взаимодействие: в системах H_2SO_4—H_2O и H_3PO_4—H_2O образуется ряд гидратов; в системе H_2SO_4—H_3PO_4 протекает кислотно-основное взаимодействие с образованием продукта присоединения $H_2SO_4 \cdot H_3PO_4$, в котором H_3PO_4 проявляет основную функцию. На рис. XXVII.13 приводятся данные по вязкости и удельной электропроводности лучевых разрезов, идущих от воды к растворам с различным фиксированным соотношением кислот, а также проекции кривых изовязкостных и изоэлектропроводных растворов для температур 25° С.

В настоящее время теория гомогенных жидкофазных тройных систем не разработана достаточно для того, чтобы на основании анализа тройных диаграмм можно было бы достоверно судить об образовании в системе тройных соединений. Пока нет данных по исследованию гомогенных жидкофазных равновесий ни в одной полной системе с числом компонентов больше трех.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Н. А. Измайлов.* ЖФХ, 25, 1070 (1951).
2. *Н. А. Измайлов.* Электрохимия растворов. М., «Химия», 1976.
3. *А. К. Бабко.* Физико-химический анализ комплексных соединений в растворах. Киев, Изд-во АН УССР, 1955.
4. *Е. Н. Гурьянова, И. П. Гольдштейн, И. П. Ромм.* Донорно-акцепторная связь. М., «Химия», 1973.
5. *Н. И. Степанов.* Успехи химии, 5, 1972 (1936).
6. *Е. Е. Черкашин.* Метрика равновесий химической диаграммы систем с ассоциированными компонентами. Изд. Львовского гос. ун-та, 1958.
7. *В. В. Удовенко.* ЖОХ, **11**, 276 (1941).

[1] Расчеты по пунктам 5 и 6 приведены для системы, в которой образуется эквимолекулярный продукт присоединения; в случае образования, например, соединения состава A_2B первое приближение рассчитывается по формуле $C'_{A_2B} = \Sigma C/(2f_A + f_B - 1)$, а второе приближение — по формуле $C''_{A_2B} = [\Sigma C - C_A f_A - C_B f_B)] / (2f_A + f_B - 1)$.

Глава XXVIII

ГЕТЕРОГЕННЫЕ РАВНОВЕСИЯ ЖИДКОСТЬ — ЖИДКОСТЬ

XXVIII.1. Некоторые вопросы теории жидкофазных гетерогенных равновесий

Установление равновесия в жидких сосуществующих фазах сводится, как и во всех иных случаях межфазовых равновесий, к достижению равенства химических потенциалов каждого из компонентов, например:

$$\mu_A^{(S_1)} = \mu_A^{(S_2)} = \mu_A^{(S_3)} = \ldots, \qquad \text{(XXVIII.1)}$$

где обозначения S_1, S_2, S_3 относятся к различным жидким фазам (см. гл. II). Расслаивание наступает в тех случаях, когда положительные отклонения парциальных давлений пара от значений, требуемых законом Рауля, становятся больше определенной величины (рис. XXVIII.1). Изотерма, к которой можно провести касательную параллельно оси состава, соответствует критической температуре растворения, т. е. температуре, выше которой смесь любого состава будет гомогенна, а ниже которой в определенной области составов будет наблюдаться расслоение. При понижении температуры ниже $T_к$ изотерма относительного парциального давления должна была бы характеризоваться наличием максимума, т. е. гомогенный раствор не мог бы образоваться (см. гл. II), так как парциальное давление пара данного компонента, а следовательно, и его химический потенциал с повышением аналитической мольной доли этого компонента понижаются.

Рассмотрение зависимостей изменения парциального давления компонентов в жидких системах позволяет объяснить некоторые закономерности, связанные с расслаиванием. При этом следует учесть, что процесс взаимного растворения, положение критической точки и многие другие особенности гетерогенных жидкофазных равновесий связаны с флуктуациями концентраций.

Между средним квадратом флуктуаций концентраций компонента А $(\Delta\bar{x}_A)^2$ и его химическим потенциалом существует зависимость

$$(\Delta\bar{x}_A)^2 = \left[RT \Big/ \left(\frac{\partial \mu_A}{\partial x_A} \right)_{p,T} \right] n_B, \qquad \text{(XXVIII.2)}$$

где n_B — число молекул компонента В в рассматриваемом элементе объема раствора.

Так как работа изменения концентрации компонента определяется производной химического потенциала μ_A по концентрации $\frac{\partial \mu_A}{\partial x_A} = RT \frac{\partial \ln p_A}{\partial x_A}$ (p — давление пара), то, подставляя последнее выражение в уравнение (XXVIII.2), можно прийти к уравнению, которое характеризует стремление раствора к расслаиванию:

$$(\Delta\bar{x}_A)^2 = \frac{1}{n_B} \frac{\partial \ln p_A}{\partial x_A}, \qquad \text{(XXVIII.3)}$$

причем величина $\partial \ln p_A / \partial x_A$ будет мерой этого стремления.

Современные теории растворимости позволяют оценивать, а в ряде случаев и относительно точно рассчитывать основные элементы диаграмм расслаивающихся систем. Многие уравнения теории растворимости могут как частный случай описывать гетерогенные равновесия жидкость—жидкость, как, например, уравнение, позволяющее рассчитать мольную долю $x^{нас}$

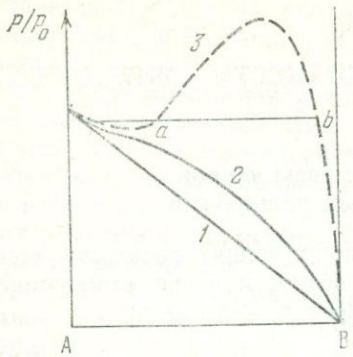
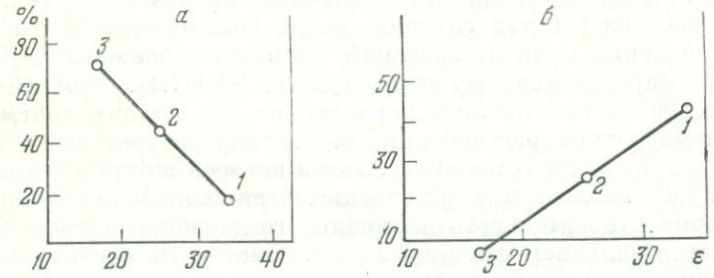


Рис. XXVIII.1. Зависимость относительного парциального давления от состава
1 — идеальная система;
2 — гомогенная система с положительным отклонением от идеальности;
3 — система с расслаиванием. *a*—*b* — интервал гетерогенности

Рис. XXVIII.2. Зависимость состава критического раствора от диэлектрической проницаемости в двойных системах: спирт—вода (*а*) и спирт—дихлорэтан (*б*)
1 — метиловый; *2* — этиловый; *3* — изопропиловый спирт



растворенного вещества А в насыщенном растворе [1]:

$$x_A^{нас} = x_A^{ид} \exp\left(-\varepsilon \frac{\beta V_B}{RT}\right). \qquad \text{(XXVIII.4)}$$

Здесь $x_A^{ид}$ — мольная доля компонента А в идеальном насыщенном растворе — величина, которая, как правило, может быть легко рассчитана; V_B — объемная доля компонента В в растворе, насыщенном по отношению к компоненту А; β — функция среднего координационного числа молекул раствора; ε — коэффициент, характеризующий различие в молекулярных полях частиц растворителя и растворенного вещества и способность этих частиц к взаимодействию. В тех случаях, когда удается преодолеть трудности, связанные с расчетом коэффициентов β и ε, уравнение (XXVIII.4) показывает хорошее соответствие экспериментальным данным.

Теория регулярных растворов Гильдебрандта—Скэтчарда позволяет оценить другую важную характеристику расслаивающейся системы — критическую температуру растворения исходя из уравнения

$$T_к = \frac{2x_A x_B V_{M_A}^2 V_{M_B}^2}{R(x_A V_{M_A} + x_B V_{M_B})}(\delta_A - \delta_B), \qquad \text{(XXVIII.5)}$$

где δ — параметр растворимости; V_{M_A} и V_{M_B} — мольные объемы соответствующего компонента, а мольная доля компонентов, например компонента А, определяется как

$$x_A = 1 - x_B = \frac{1}{V_{M_A} - V_{M_B}}\left(\sqrt{V_{M_A}^2 - V_{M_A}V_{M_B} + V_{M_B}^2} - V_{M_A}\right). \qquad \text{(XXVIII.6)}$$

Влияние ε на растворимость, проявляющееся достаточно отчетливо в случае растворов твердых тел в жидкостях, сказывается в полной мере и в жидких системах. Иногда удается установить достаточно простую корреляцию между диэлектрической проницаемостью и составом критического раствора, как это можно видеть из примеров, приведенных на рис. XXVIII.2.

XXVIII.2. Двойные жидкофазные гетерогенные системы

Основной характеристикой гетерогенного жидкофазного равновесия является зависимость температуры, при которой достигается гомогенизация (или, что одно и то же, начинается расслаивание), от состава. Главным элементом этой диаграммы является бинодальная кривая (рис. XXVIII.3), отделяющая область гомогенных смесей (область вне кривой) от области гетерогенных смесей (область внутри кривой) [1].

Прямые, соединяющие точки на бинодальной кривой, которые отвечают смесям, находящимся в равновесии друг с другом, называются нодами. В соответствии с правилом В. Ф. Алексеева, которому принадлежат основополагающие исследования в области гетерогенного жидкофазного равновесия, величина среднеарифметического из состава (в вес.%) равновесных жидких фаз линейно изменяется с изменением температуры, а точка пересечения прямой, выражающей эту зависимость, с бинодальной кривой соответствует критической температуре растворения и является критической точкой.

В системах с расслаиванием, фиксируемым в зависимости от состава, свойством может быть не только температура гомогенизации (температура расслаивания). Однако, поскольку температура гомогенизации применяется в подавляющем большинстве случаев, здесь мы будем рассматривать именно это свойство.

Число систем, в которых при повышении температуры взаимная растворимость падает, по данным Фрэнсиса [2], к 1963 г. достигало 154. Эти системы характеризуются нижней критической точкой расслаивания (НКТ). Понижение растворимости с понижением или с повышением температуры можно объяснить тем, что при этом связи между одноименными молекулами упрочняются, а связи между разноименными молекулами ослабляются.

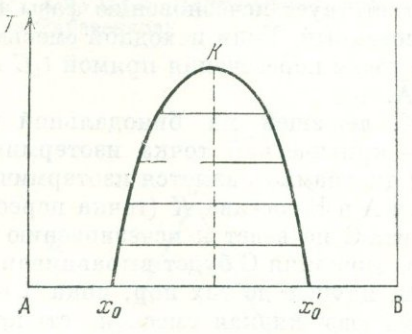


Рис. XXVIII.3. Кривая расслоения в двойной системе

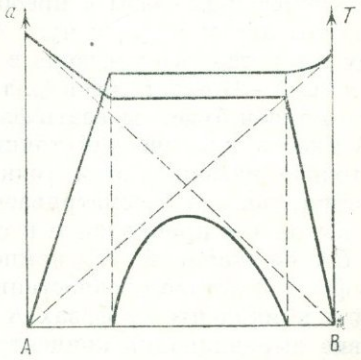


Рис. XXVIII.4. Коэффициенты активности в системе с расслаиванием

Рассмотренная классификация диаграмм двойных систем с жидкофазным гетерогенным равновесием относится, как и классификация диаграмм плавкости, к состоянию $(T, C)_p$. Однако в то время как изменение давления оказы-

[1] В разделе XII.1 приведены три типа жидкофазных расслаивающихся двойных систем с верхней критической точкой (ВКТ)— наиболее часто встречающийся тип систем, системы с нижней критической точкой (НКТ) и наиболее редкий тип с двумя критическими точками, т. е. с замкнутой областью расслаивания. В той же главе рассмотрены процессы кристаллизации и диаграммы состояния двойных систем с ограниченной растворимостью в жидком состоянии.— *Прим. ред.*

вает на диаграммы плавкости сравнительно слабое влияние, изменение давления ведет к заметному изменению как параметров, так и геометрии кривой расслаивания. Изменение растворимости под влиянием давления определяется изменением объема Δv при образовании раствора: если $\Delta v > 0$, то повышение давления уменьшает растворимость, и наоборот.

Характерными особенностями отличаются концентрационные зависимости коэффициентов активности в системах с расслаиванием. Если в системах с гомогенными жидкофазными равновесиями зависимости $a = f(x)$ характеризуются монотонным ходом, то в системах с жидкофазными гетерогенными равновесиями изменение активностей происходит скачкообразно (рис. XXVIII.4), причем скачки на кривых $a = f(x)$ отвечают появлению либо исчезновению фаз.

XXVIII.3. Тройные жидкофазные гетерогенные системы

Рассмотрим основные элементы диаграммы гетерогенного жидкофазного равновесия тройной системы A—B—C, приведенной на рис. XXVIII.5. Будем считать исходной точку S_0 двойной системы A—B. Смесь состава S_0, как следует из диаграммы, распадается на два равновесных слоя x_0 и x'_0. Прибавление все возрастающих количеств компонента C ведет к перемещению фигуративной точки состава по прямой S_0C. При этом точке состава S_1 отвечают равновесные слои x_1 и x'_1, точке состава S_2 — равновесные слои x_2 и x'_2 и т. д. Ноды $x_1x'_1$, $x_2x'_2$, соединяющие равновесные слои, в общем случае не параллельны стороне AB, так как очевидным условием параллельности является равенство коэффициентов распределения компонента C в A и B.

Так как количества каждой их двух фаз относятся как $S_ix'_i/S_ix_i$, в случае, описываемом диаграммой на рис. XXVIII.5, увеличение содержания C приводит к уменьшению фазы с преобладанием компонента B (фаза B). Обращение длины отрезка S_ix_i в нуль соответствует исчезновению фазы B, т. е. переходу гетерогенного раствора в гомогенный. Если исходной смесью двойной системы A—B будет смесь t_0, то в точке пересечения прямой t_0C с бинодальной кривой будет исчезать фаза A.

Особенность критической точки K, лежащей на бинодальной кривой (более точное название этой точки — критическая точка изотермического растворения, так как рассматриваемая диаграмма является изотермической), состоит в том, что прибавление к смеси A и B состава K (точка пересечения прямой CK со стороной AB) компонента C не ведет к исчезновению какой-либо из фаз. Следствием возрастания содержания C будет выравнивание концентраций компонентов в фазах A и B, идущее до тех пор, пока в точке K вследствие выравнивания концентраций фаз жидкая смесь не станет гомогенной.

Примечательно, что прибавление к гетерогенной смеси A и B компонента C, который, как следует из диаграммы (см. рис. XXVIII.5), смешивается с A и B во всех отношениях, ведет формально к такому же эффекту, как повышение температуры (в случае систем с ВКТ — понижение температуры) в двойной системе A—B. Здесь аналогия между температурным изменением двойной системы и поведением этой системы при добавлении инертного растворителя простирается так же далеко, как в установленной Н. С. Курнаковым аналогии между влиянием температуры и индифферентного растворителя на геометрию изотерм свойство—состав в гомогенных системах (см. гл. XXIX).

Направление нод относится к числу важнейших характеристик гетерогенного жидкофазного равновесия. Во многих случаях ноды наклонены в одну сторону, как изображено на рис. XXVIII.5. Но в ряде систем ноды наклонены в разные стороны (рис. XXVIII.6). При этом среди нод имеется, естественно, одна, которая будет параллельна стороне, отвечающей рас-

слаивающейся двойной системе (нода ab, параллельная стороне AB на рис. XXVIII.6). Такая нода называется солютропой, а тройные системы, характеризующиеся наличием солютропы,— солютропными.

Во многих работах, посвященных жидкофазному гетерогенному равновесию в тройных системах, рассматриваются геометрические закономерности

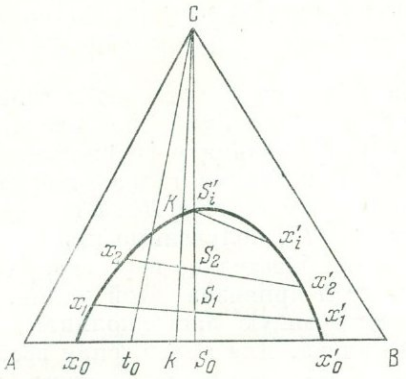


Рис. XXVIII.5. Тройная система с расслаиванием

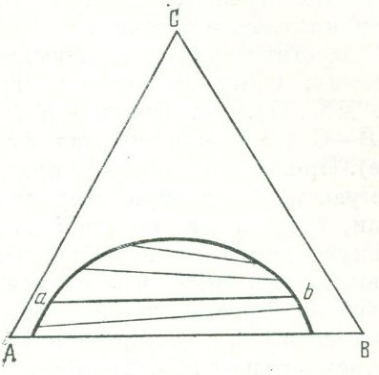


Рис. XXVIII.6. Тройная система с солютропой (нода ab)

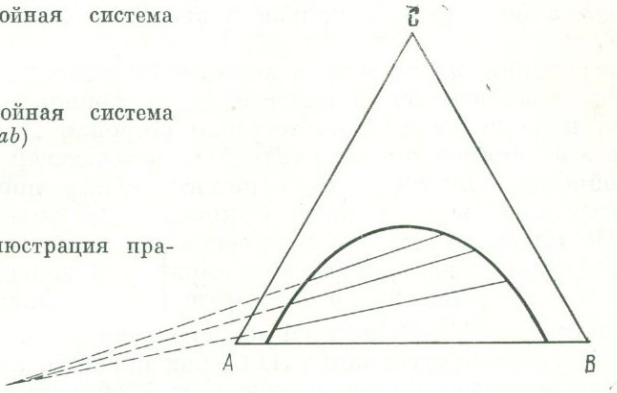


Рис. XXVIII.7. Иллюстрация правила Тарасенкова

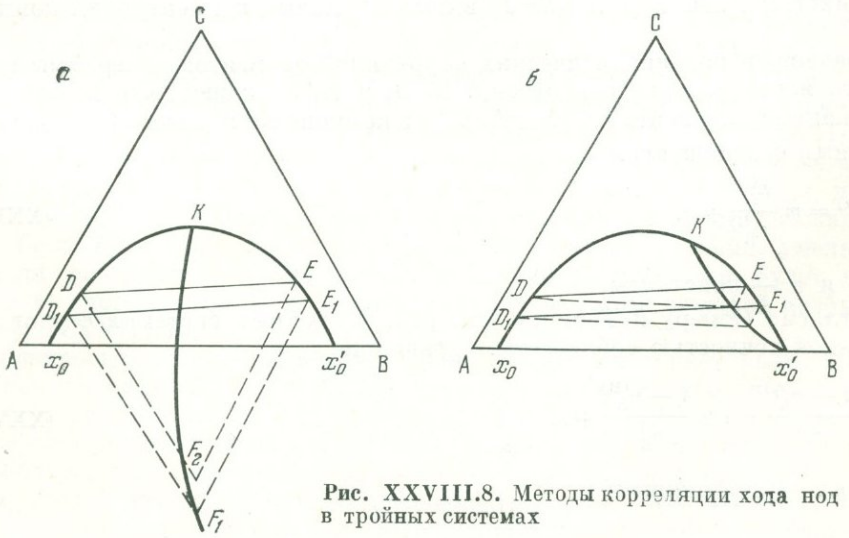


Рис. XXVIII.8. Методы корреляции хода нод в тройных системах

расположения нод [1]. Установление корреляций в расположении нод позволяет значительно сократить обычно трудоемкий эксперимент по построению кривой расслаивания в тройных системах.

Так, например, в ряде систем, как установил Тарасенков [3], ноды пересекаются в одной точке, находящейся обычно вне треугольника (рис. XXVIII.7). Термодинамический анализ жидкофазных равновесий в тройных системах [4] показал, что правило Тарасенкова соблюдается лишь в частных случаях. Особенно существенны отклонения от этого правила в области критической точки.

Существует ряд эмпирических методов корреляции хода нод в тройных системах. Один из методов графической интерполяции изображен на рис. XXVIII.8, *а*. Пусть x_0Kx_0' — кривая расслаивания в тройной системе A—B—C (K — критическая точка, а DE — экспериментально найденная нода). Проведем из точки D прямую, параллельную стороне BC, а из точки E прямую, параллельную стороне AC. Точки F_1, F_2, полученные при пересечении, будут лежат на одной кривой, которая обязательно пересекает бинодальную кривую в критической точке, причем кривизна этой линии, как правило, невелика, что облегчает соответствующую экстраполяцию этой кривой на пересечение ее с бинодальной кривой. Для нахождения всей совокупности нод в тройной системе с помощью этого метода необходимо знать ход трех-четырех нод. Точность, с которой этой корреляцией может быть воспроизведена бинодальная кривая, зависит от точности экстраполяции кривой KF.

Модификация этого метода корреляции принадлежит Нервуду (1937). Построение заключается в проведении из концов нод (рис. XXVIII.8,*б*) прямых, параллельных соответственно сторонам AB и AC. Точки пересечения этих прямых вместе с точкой x_0, отвечающей составу одного из слоев в двойной системе A—B, лежат на интерполяционной кривой, которая пересекает бинодальную кривую в критической точке.

Корреляционный способ построения бинодальных кривых в тройных системах основан на графическом выражении зависимостей концентрации C в фазе A от концентрации C в фазе B. Постоянство коэффициента распределения $k = x_C^{(A)}/x_C^{(B)}$ на всей области концентраций, занимаемой гетерогенной областью треугольника ABC, как правило, не соблюдается, так как изменение активности компонентов в этой области обычно весьма велико. Постоянство k наблюдается лишь в области малых концентраций компонента C.

Предложен ряд аналитических корреляций элементов диаграммы гетерогенного жидкофазного равновесия. Бахман (1940) нашел, что весовые доли содержания компонента A в слое A ($p_A^{(A)}$) и компонента B в слое B ($p_B^{(B)}$) связаны линейным соотношением

$$p_A^{(A)} = m \frac{p_A^{(A)}}{p_B^{(B)}} + n, \qquad \text{(XXVIII.7)}$$

где m и n — константы.

Согласно Отмеру и Тобиасу (см. [4]), в тройных системах с удовлетворительной точностью соблюдается уравнение

$$\lg \frac{1 - p_A^{(A)}}{p_A^{(A)}} = r \lg \frac{1 - p_B^{(B)}}{p_B^{(B)}} + s, \qquad \text{(XXVIII.8)}$$

где r и s — постоянные.

---

[1] Очевидно, что в изотермах двойных систем ноды всегда параллельны оси состава.

Для пользования уравнениями (XXVIII.7) и (XXVIII.8) необходимо экспериментально определить соответствующие исходные данные, по крайней мере для двух точек. Точность, с которой может быть проведена эмпирическая обработка равновесных данных по уравнениям типа (XXVIII.7) и (XXVIII.8), естественно, увеличивается с увеличением количества экспериментальных данных.

Способ выражения состава, имеющий столь большое значение при построении диаграмм свойств гомогенных жидкофазных равновесий, при построении диаграмм гетерогенных жидкофазных равновесий имеет подчиненное значение. Мерцлин и Никурашина [5, 6] показали на частном примере систем с одной областью расслаивания, что переход от одного способа выражения состава к другому, например от массово-долевого к мольно-долевому не приводит к появлению качественно новых закономерностей, т. е. сохраняются направленность нод, характер бинодальной кривой, положение критической точки на касательной, проведенной из вершины треугольника и т. п.

Наиболее распространенной системой классификации диаграмм тройных систем с расслаиванием является классификация, основанная на количестве областей расслаивания. В соответствии с этим вводятся следующие подразделения.

Системы с одной областью расслаивания (рис. XXVIII.9).

а) Компоненты А и В практически нерастворимы друг в друге, в двух остальных системах наблюдается полная взаимная растворимость (см. рис. XXVIII.9, *а*).

б) В системе А—В наблюдается ограниченная растворимость (см. рис. XXVIII.9, *б*), причем, чем выше первоначальная смешиваемость в системе А—В, тем меньше требуется компонента С для гомогенизации раствора (изотерма *1* на рис. XXVIII.9, *б* отвечает случаю с большей взаимной растворимостью по сравнению со случаем, которому отвечает изотерма *2*).

в) Ограниченная растворимость наблюдается в двух двойных системах А—В и В—С (см. рис. XXVIII.9, *в*).

г) Область расслаивания имеет две критические точки (точки K_1 и K_2 на рис. XXVIII.9, *г*).

Разные изотермы одной и той же системы могут принадлежать к различным типам приведенной классификации.

Важнейшей характеристикой гетерогенного жидкофазного равновесия является температурное поведение системы. Влияние температуры рассмотрим на примере системы с ограниченной растворимостью в двойной системе А—В и полной смешиваемостью компонентов в системах А—С и В—С (случай «б» приведенной выше системы классификации). Пространственная диаграмма $(x, T)_p$ этой системы приведена на рис. XXVIII.10, *а*. Проекции изотермических сечений системы на треугольник состава изображены на рис. XXVIII.10, *б*. Повышение температуры для случая, изображенного на рис. XXVIII.10, *а* приводит к уменьшению площади расслаивания (т. е. $T_1 < T_2 < T_3$). Однако возможна и обратная картина: уменьшение площади расслаивания при понижении температуры, что будет наблюдаться в системе с НКТ, пространственная диаграмма которой изображена на рис. XXVIII.10, *в*.

Критическая точка политермы тройной системы может быть двойной, т. е. локализоваться на плоскости, отвечающей какой-либо из двойных систем (см. рис. XXVIII.10, *а*) и тройной (рис. XXVIII.10, *г*). В последнем случае одно из сечений пространственной диаграммы будет отвечать случаю «г» приведенной выше классификации (сечение T_4 на рис. XXVIII.10, *г*).

Системы с двумя областями расслаивания (рис. XXVIII.11). Наиболее часто встречающиеся системы этого подраздела относятся к случаю, когда в двух исходных двойных системах (например, А—В и В—С) наблюдается

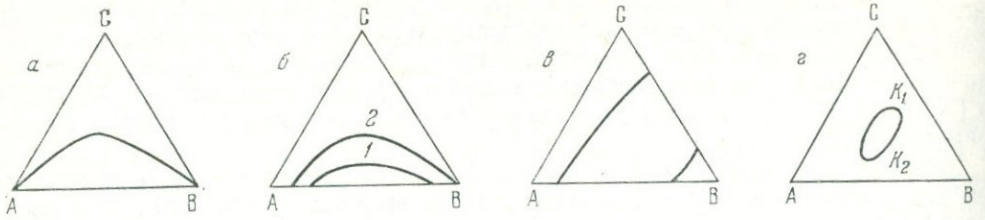


Рис. XXVIII.9. Классификация диаграмм тройных систем с одной областью расслаивания

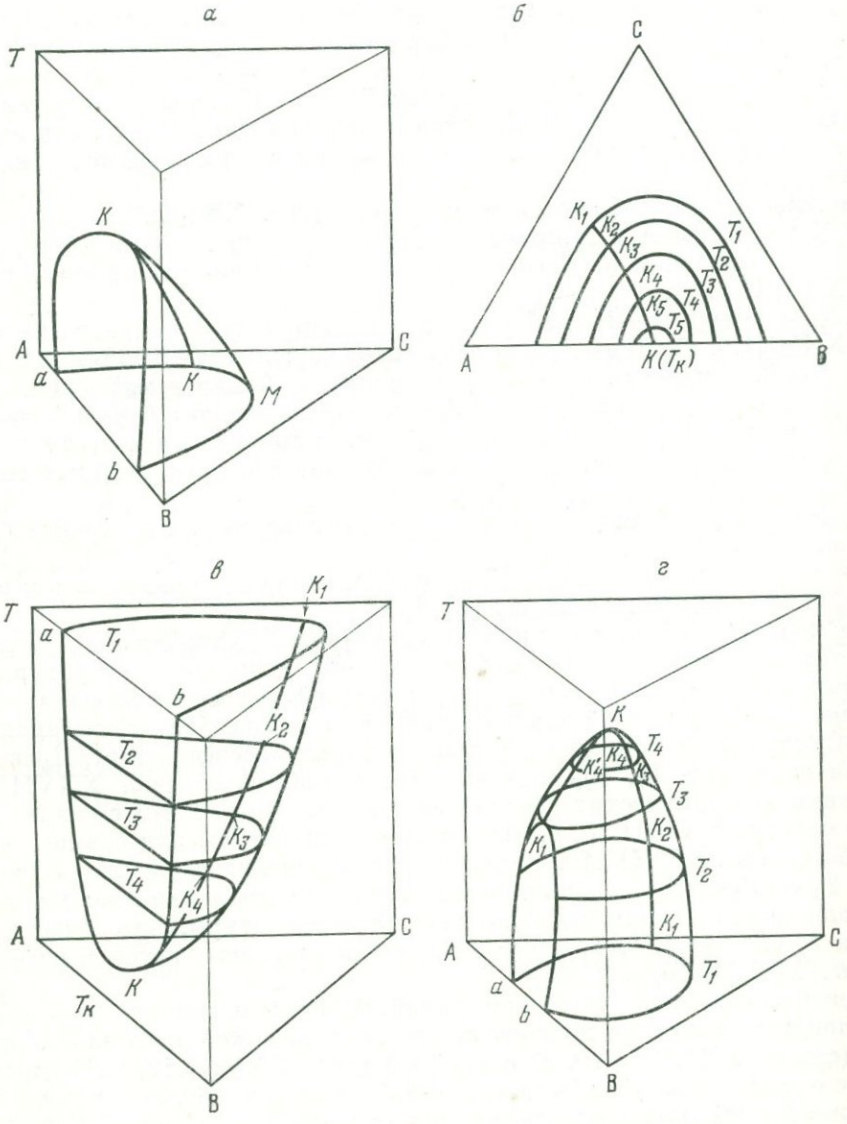


Рис. XXVIII.10. Политермические диаграммы систем с расслаиванием

ограниченная смешиваемость, а в третьей системе (A—C) — неограниченная растворимость (см. рис. XXVIII.11, *а*). Если система обладает ВКТ (наиболее распространенный случай), понижение температуры ведет к увеличению площади областей расслаивания. Последовательное изменение вида диаграмм с температурой представлено на рис. XXVIII. 11, *б*, *в*. Изменение температуры, как видно из рис. XXVIII.11, *г*, может привести к диаграмме с одной областью расслаивания.

Системы с тремя областями расслаивания (рис. XXVIII.12). Таким тройным системам, где во всех трех двойных системах наблюдается ограниченная растворимость, отвечает диаграмма рис. XXVIII.12, *а*. Если растворимость в системе с повышением температуры растет, повышение температуры приводит вначале к слиянию двух (рис. XXVIII.12, *б*), а затем и трех (рис. XXVIII.12, *в*) областей расслаивания.

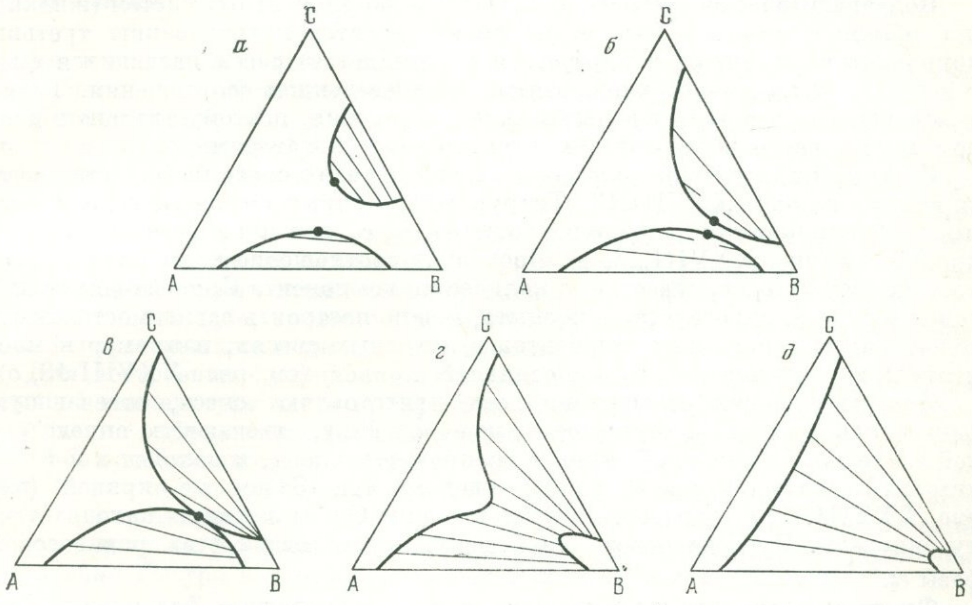


Рис. XXVIII.11. Классификация диаграмм тройных систем с двумя областями расслаивания

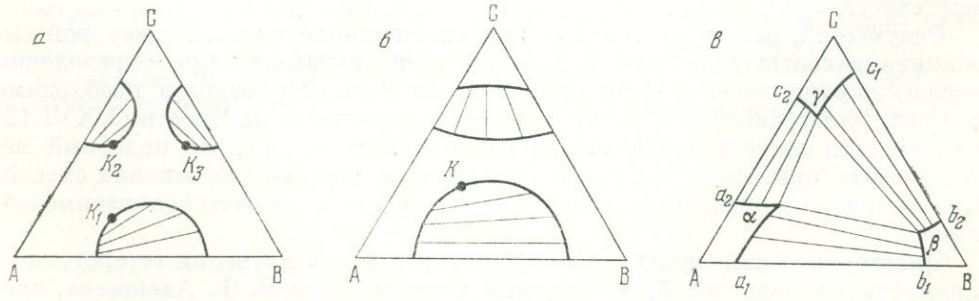


Рис. XXVIII.12. Классификация диаграмм тройных систем с тремя областями расслаивания

XXVIII.4. Методы исследования гетерогенных жидкофазных равновесий

В соответствии с классификацией, предложенной Никурашиной и Мерцлиным [5, 6], методы исследования гетерогенных жидкофазных равновесий подразделяются на аналитические, полуаналитические, физические, политермические, а также на метод сечений. Ниже будут кратко разобраны основные особенности каждой из групп методов.

Аналитические методы. В эту группу входят методы исследования, связанные с непосредственным определением состава равновесных жидких фаз. После отделения фаз определение состава каждой из них может быть проведено путем химико-аналитических определений или разделением на компоненты с количественным определением содержания каждого из них. Для определения составов могут быть примененные и физические методы.

Полуаналитические методы. В случае трехкомпонентных систем (жидких при обычных температурах) эксперимент сводится к титрованию третьим компонентом (содержание которого и определяется) расслаивающихся смесей двух других компонентов, взятых в определенном соотношении. Точке эквивалентности отвечает исчезновение помутнения, поэтому титрант в данном случае часто называют компонентом-гомогенизатором.

Построения, приводимые в рамках полуаналитического метода, становятся ясными из рис. XXVIII.13. Титруя гетерогенные смеси x_1, x_2, x_3 системы А—В компонентом С, находят точки e_1, e_2, e_3, лежащие на биноидальной кривой (см. рис. XXVIII.13, *а*). Поскольку соотношение компонентов в исходных смесях x_1, x_2 известно, а количество компонента С, необходимое для гомогенизации, определяется из опыта, можно построить зависимость между содержанием одного из компонентов в исходных смесях, например компонента А и компонента С, на бинодальной кривой (см. рис. XXVIII.13, *б*).

Для нахождения содержания воды приготовляют смесь, отвечающую фигуративной точке Q, отбирают из нее одну фазу, отвечающую определенной точке на бинодальной кривой, например точке e_2, и находят в ней каким-либо способом содержание компонента А. Затем по кривой (см. рис. XXVIII.13, *б*) определяют концентрацию С в этой фазе и находят точку бинодали. Проведя через e_2 и Q ноду, определяют состав равновесной фазы e_2'.

Физические методы. Определение состава равновесных фаз может быть проведено путем измерения какого-либо физического свойства гомогенной смеси y и последующего расчета по уравнениям, связывающим величину y со свойствами компонентов (y_A, y_B) и аналитическим составом смеси, т. е. уравнением типа $y = f(y_A, y_B, \ldots, x_A, x_B, \ldots)$. Ряд таких уравнений приведен в гл. XXVI для двойных систем, некоторые уравнения для тройных смесей приведены в гл. XXVII.

Разумеется, расчет может быть проведен с той точностью, с которой выполняются соответствующие уравнения. Так, например, при определении состава двухкомпонентной жидкой фазы по данным плотности необходимо помнить, что уравнение объемно-долевой аддитивности плотности (XXVI.12) выполняется лишь с точностью до 1%. Очевидно также, что подобный метод расчета применим лишь для определения состава тех жидких смесей, компоненты которых безусловно не вступают в химическое взаимодействие.

Политермический метод. Политермический метод изучения гетерогенных жидкофазных равновесий, называемый часто методом В. Ф. Алексеева, сводится к определению температур фазовых переходов (расслоение или гомогенизация) жидких смесей. На основании полученных политермических данных оказывается возможным построение изотермических элементов диа-

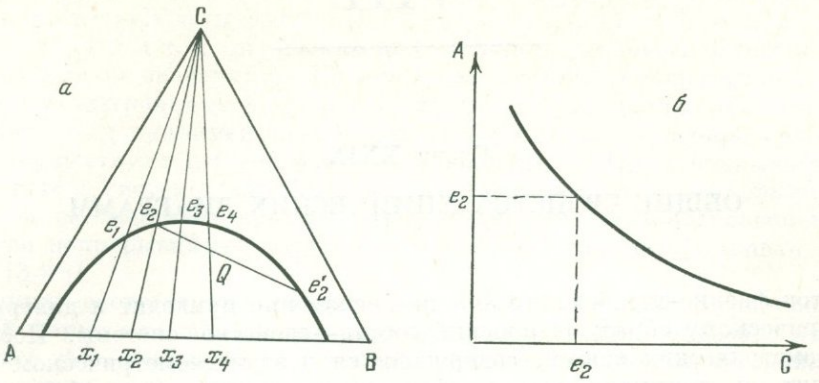


Рис. XXVIII.13. Определение элементов диаграммы с расслаиванием полуаналитическим методом

грамм, в частности бинодальных кривых. Однако построение нод с помощью политермической методики возможно лишь в двойных системах [1].

Метод сечений. Метод сечения, обоснование и развитие которого принадлежит Никурашиной и Мерцлину [5], позволяет при минимальном и наиболее легко выполнимом эксперименте построить как бинодальную кривую, так и полную совокупность нод в тройной системе. Для построения диаграммы необходимо экспериментально получить несколько кривых, связывающих состав смесей на сечениях треугольной диаграммы состава со свойствами образованных этими смесями равновесных фаз. Для этой цели используются секущие, проведенные через одну из вершин треугольника состава и пересекающие ноды области расслаивания.

Для построения функциональных зависимостей для жидких систем при обычной температуре часто выбирается величина показателя преломления.

Сечения выбираются с таким расчетом, чтобы они пересекали по возможности большее число отдельных нод и наряду с этим также бинодальную кривую. Точности выбора сечений помогают предварительное (ориентировочное) построение бинодальной кривой и определение положения критической точки. Метод титрования позволяет провести предварительные определения достаточно быстро и с необходимой степенью точности.

ЛИТЕРАТУРА

1. *М. И. Шахпаронов.* Введение в молекулярную теорию растворов. М., Госхимиздат, 1956.
2. *А. Фрэнсис.* Равновесие жидкость—жидкость. М., «Химия», 1969.
3. *Д. Н. Тарасенков, А. М. Авенариус.* Равновесие в тройных расслаивающихся системах. М., Изд-во Военно-воздушной академии, 1945.
4. *А. В. Сторонкин.* Термодинамика гетерогенных равновесий, ч. 1—3, Л., Изд-во ЛГУ, 1969.
5. *Н. И. Никурашина, Р. В. Мерцлин.* Метод сечений. Саратов, Изд-во Саратовского гос. ун-та, 1969.
6. *Р. В. Мерцлин, Н. И. Никурашина.* Гетерогенные равновесия. Саратов, Изд-во Саратовского гос. ун-та, 1971.

[1] Термографически расслаивание часто отмечается при использовании более чувствительной аппаратуры, чем обычная.— *Прим. ред.*

VIII

Глава XXIX

ОБЩИЕ СВОЙСТВА ХИМИЧЕСКИХ ДИАГРАММ

Метод физико-химического анализа неизменно приводит к диаграмме — геометрическому образу отношений состав—свойство системы. Исследование геометрических связей, содержащихся в этом геометрическом образе, приводит к вскрытию связей физико-химических. Это обстоятельство дало основание для появления термина «геометрический метод», который рассматривается как метод, характерный для физико-химического анализа.

В настоящей главе дается то общее, что имеется в физико-химических диаграммах, независимо от компонентности систем и свойств. Как и ранее, диаграммы состояния займут наибольшее место, потому что зависимости состав—температура фазового превращения наиболее разработаны. Эти обобщения сделаны преимущественно Н. С. Курнаковым и его последователями.

XXIX.1. Принципы непрерывности и соответствия

Принцип непрерывности, на который мы указывали еще ранее (см. гл. II), был выдвинут Н. С. Курнаковым [1] как основной принцип физико-химического анализа. Формулируется он следующим образом. *При непрерывном изменении параметров, выражающих состояние системы, свойства отдельных фаз ее изменяются непрерывно, в то время как свойства системы, взятой в целом, изменяются также непрерывно, но при условии, что не возникают новые фазы и не исчезают старые.* Если же число фаз изменяется, то изменяется и число степеней свободы, и свойства системы изменяются, как правило, скачком. Пусть, например, имеется система, образованная водой, находящейся под поршнем, причем нагрузка на поршень создает давление в 1 *атм.* Кривая, изображающая зависимость объема этой системы от температуры, непрерывна до и после 100° С, а при этой температуре имеет разрыв, так как вся вода переходит в пар и объем системы резко увеличивается. Ниже и выше 100° С система состоит из одной фазы, а при 100° С — из двух фаз.

Выше неоднократно приводились примеры применения принципа непрерывности. Этот принцип принимается при очень многих физико-химических исследованиях. Однако о нем часто умалчивают и редко выражают в совершенно явной форме. К немногим явным формулировкам принадлежит формулировка Д. П. Коновалова, данная им в его речи «О химическом сродстве» в 1898 г. на общем собрании X съезда русских естествоиспытателей и врачей: «Акт химического превращения вызывается взаимодействиями, подчиненными закону непрерывности».

Н. С. Курнаков [1] давал этому принципу следующие формулировки: «В функциях, определяющих состояние равновесной системы, существуют непрерывные соотношения между переменными значениями различных факторов равновесия — температурой, давлением, концентрацией слагающих систему веществ или компонентов и измеримыми свойствами однородных тел или фаз, участвующих в равновесии,— электропроводностью, упругостью паров и т. д. Так, например, последовательным изменениям составов отве-

чают непрерывные изменения их свойств — удельного веса, электропроводности и т. д.»—«В функциях $f(t, p, x_1, \ldots, x_n, \eta) = 0$; $f(t, p, x_1, \ldots, x_n, \rho) = 0$ и т. д., определяющих состояние равновесной системы между переменными значениями факторов равновесия: температурой t, давлением p, концентрациями компонентов $x_1, \ldots, x_n$ и измеряемыми величинами свойств фаз, например внутренним трением η, электросопротивлением ρ и т. д., существуют непрерывные соотношения».—«При непрерывном изменении состава системы (или других факторов равновесия) непрерывно изменяются и ее свойства; кривые, отражающие эти взаимоотношения, тоже являются непрерывными». Принцип непрерывности сформулирован в учебниках [3—5].

Принцип соответствия, который также был установлен Курнаковым [2], в общей форме может быть сформулирован следующим образом: *Каждому комплексу фаз, находящихся в данной системе в равновесии, соответствует на диаграмме определенный геометрический образ. Химическая диаграмма представляет собой замкнутый комплекс точек, линий, поверхностей и других геометрических образов, причем понятию комплекса в диаграмме соответствует понятие системы, и разные элементы первого находятся во взаимном однозначном соответствии с элементами последней.* Это положение составляет сущность принципов соответствия. Применение этого принципа к некоторым диаграммам состояния двойных систем иллюстрировано в гл. VI и др. Дополним эти иллюстрации еще несколькими.

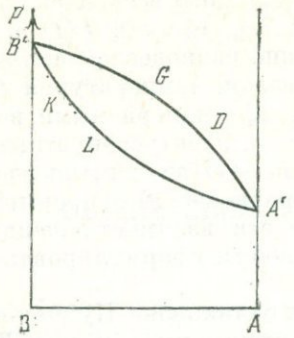
Рассмотрим диаграмму давления пара двойной жидкой системы первого типа Коновалова, изображенную на рис. XXIX.1. Часть ее, лежащая выше кривой жидкости $B'GDA'$, отвечает жидкой фазе, часть же, лежащая ниже линии пара $B'KLA'$,— газообразной фазе. Часть диаграммы между этими двумя линиями отвечает смеси жидкой и газообразной фаз. Линия пара $B'KLA'$ отвечает насыщенному пару, а линия жидкости $B'GDA'$ — жидкости, которая может находиться при соответствующем давлении в равновесии с паром. Каждой фазе и каждой смеси фаз соответствует один определенный геометрический образ.

В пространственных диаграммах тройных систем как самых простых (см. рис. XVII.1), так и более сложных (см. рис. XVIII.1 и XIX.1) объем выше ликвидуса соответствует жидкой фазе, поверхность ликвидуса — жидкостям, каждая из которых насыщена одним веществом в отсутствие твердых фаз. Линии соответствуют растворам, насыщенным двумя веществами (также без твердых фаз), объемы, разделенные поверхностями, соответствуют смесям жидкостей с одной твердой фазой. Разграничивающие их поверхности также соответствуют определенным комплексам фаз.

Говоря о соответствии, следует указать на наиболее общую закономерность в диаграммах состояния, отмеченную ранее в частных случаях (см. гл. VI, XVII) и независимую от компонентности систем.

Точки на всех диаграммах состояния соответствуют нонвариантным, линии — моновариантным, плоскости — дивариантным, объемы — тривариантным равновесиям. Следствием этого является ранее упоминавшееся общее положение, называемое правилом о соприкасающихся областях равновесия.

Пространства, разделенные геометрическими элементами с числом измерения на единицу меньшим (для двойных — линиями, для тройных — поверхностями), отличаются одно от другого на одну фазу. Исключение представляет случай, когда разделяющий элемент отвечает нонвариантному равновесию, в данном случае по обе стороны от разделяющего элемента находятся пространства с одинаковым числом фаз. Следует считать разделяющие элементы пространства пространствами состояния с одним вырожденным измерением. Геометрический элемент (линия, поверхность), разграничивающий геометрические элементы измерения, на единицу большего (соответственно



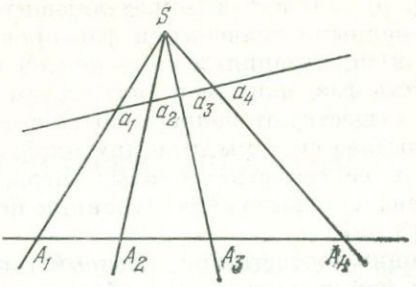


Рис. XXIX.1. Диаграмма давления пара двойной жидкой системы

Рис. XXIX.2. Пример гомологического и коррелятивного соответствия

линии, плоскости или объемы), соответствует равновесиям с числом степеней свободы на единицу меньшим, чем равновесия, соответствующие разграничиваемым областям. Эвтектические и перитектические линии и плоскости не являются исключением, так как они являются пространствами состояния с одним вырожденным измерением, например температурой (см. гл. VI).

Иногда соответствие на диаграммах толкуют и несколько иначе. Говорят, например, что ветвь $A'E$ на рис. VI.2 отвечает фазе А, а ветвь $B'E$ — фазе В. Поводом к такому высказыванию может служить положение: если два предмета соответствуют третьему, то они соответствуют друг другу. Так как, во-первых, ветвь $A'E$ диаграммы соответствует жидкости, насыщенной компонентом А, и, во-вторых, этой же жидкости соответствует твердая фаза А, то, конечно, кривая и твердая фаза соответствуют друг другу. Мы тоже для краткости прибегали к такого рода выражениям.

Принцип соответствия часто путают с очень близким ему, но не совсем тождественным принципом корреляции. Термин «корреляция» заимствован из геометрии, где он означает, грубо говоря, соответствие [1] разнородных элементов в отличие от гомологии, т. е. соответствие однородных элементов [2]. Пусть, например (рис. XXIX.2), дан пучок прямых, выходящих из вершины S и пересекающих две прямые A_1A_4 и a_1a_4. Тогда точкам A_1, A_2, A_3, A_4 соответствуют точки a_1, a_2, a_3, a_4. Это соответствие является гомологией, так как имеет место соответствие однородных элементов: точкам одного ряда соответствуют точки другого ряда. С другой стороны, точкам A_1, A_2, A_3, A_4 соответствуют лучи SA_1, SA_2, SA_3, SA_4, это соответствие — корреляция, так как теперь в соответствии находятся разнородные элементы: точкам соответствуют прямые линии.

Коррелятивное соответствие имеет место в химических диаграммах. Например, на диаграмме (см. рис. VI.2) ветви кривой плавкости $A'E$ коррелятивно соответствует фигуративная точка фазы А. Таким образом, принципы соответствия и корреляции по существу говорят об одном и том же, но с разных точек зрения: принцип соответствия устанавливает связь между определенными геометрическими образами диаграммы и фазами системы, а принцип корреляции — связь между теми же образами и фигуративными точками указанных фаз.

---

[1] Два комплекса называются соответственными или находящимися в соответствии, если между элементами этих комплексов можно установить взаимное и однозначное сопряжение.

[2] Здесь термины гомологии и корреляции понимаются несколько шире, чем принято в проективной геометрии.

XXIX.2. Замечательные точки и сингулярные элементы химических диаграмм, учение о сингулярной точке

Замечательными точками химических диаграмм, по предложению Н. С. Курнакова, называются точки, представляющие те или иные особенности по сравнению с соседними точками. Примерами таких точек могут служить максимумы, минимумы, точки перегиба, эвтектические, эвтонические; особенно важны сингулярные точки. Не имеет замечательных точек изотерма удельного объема двойной идеальной системы, представляющая при выражении состава весовыми процентами прямую линию. Нет замечательных точек и на кривых ликвидуса и солидуса при образовании твердых растворов I типа Розебома. Но гораздо чаще кривые состав—свойство двойных систем имеют те или иные замечательные точки.

Рассмотрим подробнее сингулярные точки, как имеющие наибольшее значение в общей химии.

Сингулярными, как мы уже знаем, называются особые точки, состав которых не изменяется с изменением условий — факторов равновесия (гл. IV).

Возьмем химическую диаграмму, хотя бы диаграмму состояния. На этой диаграмме, согласно принципу соответствия, каждой фазе должен отвечать определенный геометрический образ. Согласно принципу непрерывности, этот образ должен быть непрерывным. Рассмотрим систему B—A с образованием химического соединения, которое несколько диссоциирует при своем плавлении. Эта диаграмма изображена кривой *5* на рис. XXIX.3, *а*. Изотермы вязкости той же системы в жидком (расплавленном) состоянии показаны кривыми *1—4*. На диаграмме плавкости кривая $B'E_1$ отвечает твердой фазе B, кривая E_2A' — твердой фазе A, а кривая E_1ME_2 — твердой фазе S (химическое соединение AB). Таким образом, принцип соответствия является выполненным. Несколько иначе обстоит дело в том случае, когда имеется система с образованием недиссоциированного химического соединения, диаграмма которой изображена на рис. XXIX.3, *б*; кривая *4* — диаграмма плавкости, а кривые *1—3* — изотермы вязкости при разных температурах. Здесь на диаграмме плавкости кривая $A'E_2$ отвечает твердой фазе A, кривая $B'E_1$ — твердой фазе B. Твердой фазе S (химическое соединение AB) отвечают не одна, а две кривые — ME_1 и ME_2, пересечение которых M лежит на ординате химического соединения. Та же картина имеет место и для изотерм вязкости. В первом случае (см. рис. XXIX.3, *а*) мы имеем для каждой температуры одну кривую, которая отвечает жидкой фазе (раствору). Во втором же случае (см. рис. XXIX.3, *б*) жидкой фазе отвечает не одна, а две кривые, точка пересечения которых, как и для диаграммы плавкости, как раз соответствует составу химического соединения. Получается, что твердой фазе S, а также раствору отвечают не одна кривая, а две.

Чтобы устранить это противоречие принципу соответствия, Курнаков и Жемчужный [2] предложили считать эти две кривые (нижние кривые AM и BM на рис. XXIX.4) за две ветви одной и той же кривой, которая пересекает сама себя в точке M. Продолжение этих ветвей показано пунктиром. Но в таком случае M является, говоря геометрически, двойной узловой точкой. С другой стороны, абсцисса этой точки дает состав химического соединения, которое, по крайней мере при рассматриваемых условиях, совершенно недиссоциировано и, следовательно, обладает постоянным составом, независимым от условий равновесия. Значит, точка M, будучи особой точкой, обладает еще тем свойством, что отвечающий ей состав не изменяется при изменении условий равновесия, например, при изменении температуры и и давления. Таким образом, M является сингулярной, или дальтоновской, точкой (см. гл. IV и XI).

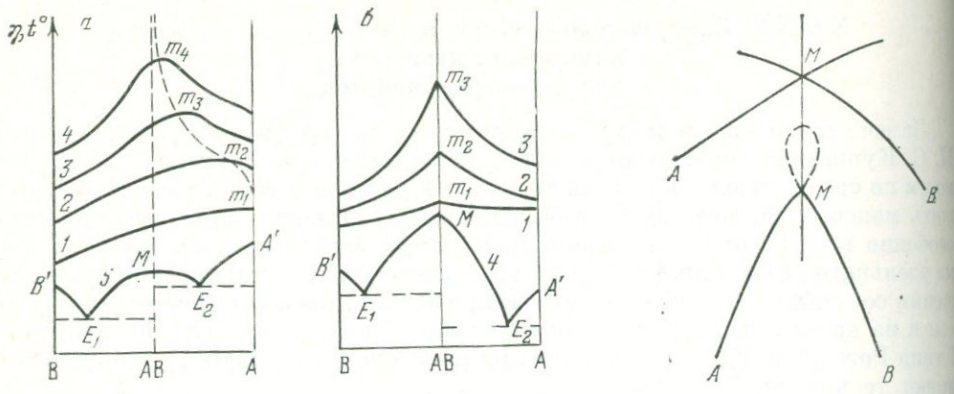


Рис. XXIX.3. Диаграммы состояния и изотермы вязкости иррациональной (*а*) и сингулярной (*б*) систем с образованием соединения

Рис. XXIX.4. Сингулярная точка, представленная как узловая

Итак, недиссоциированному химическому соединению отвечает на диаграмме состав—свойство сингулярная точка, являющаяся пересечением двух ветвей одной и той же непрерывной кривой. Принцип соответствия оказывается и в этом случае выполненным, так как каждой фазе соответствует только одна кривая и наоборот. Заметим, что петля, показанная на рис. XXIX.4 пунктиром, является чисто гипотетической и не имеет физического значения. Это не должно нас удивлять, так как иногда лишь часть математического решения имеет физическое значение.

Добавим еще, что вовсе не обязательно, чтобы указанная на рис. XXIX.4 пунктирная петля была замкнутой. Достаточно, если ветви могут быть продолжены (т. е. продолжения будут удовлетворять уравнению кривой) за их точку пересечения, как это показано на несколько выше расположенной части этой же фигуры. В самом деле, если имеются две кривые, выражаемые уравнениями

$$f(x, y) = 0 \qquad \text{(XXIX.1)}$$

и

$$\varphi(x, y) = 0, \qquad \text{(XXIX.2)}$$

то произведение этих уравнений

$$f(x, y)\,\varphi(x, y) = 0 \qquad \text{(XXIX.3)}$$

выражает совокупность этих кривых, рассматриваемую как одну кривую. Точка пересечения отдельных кривых является двойной узловой точкой на общей кривой. Сингулярная точка не обязательно должна быть кратной узловой точкой; она может быть и точкой возврата и даже, возможно—угловой; вообще она должна быть особой в геометрическом смысле точкой.

Учение Н. С. Курнакова о сингулярной точке можно рассматривать как дальнейшее развитие учения Д. И. Менделеева о растворах [6]. Согласно его воззрениям, производная свойства по концентрации (например, удельного веса по весовой концентрации) претерпевает разрыв в точке, отвечающей концентрации образующегося соединения. Но эта производная есть не что иное, как угловой коэффициент касательной к кривой свойства. Таким образом, в точке, отвечающей образованию химического соединения, касательная становится неопределенной, и имеется два предельных положения, т. е. эта точка является особой. Присутствие на кривых состав—свойство сингулярной точки является, следовательно признаком определенного химического соединения.

Как показано, при изменении условий равновесия (в известных пределах, конечно) состав, отвечающий сингулярной точке, остается неизменным, что вполне соответствует закону постоянства состава, согласно которому состав определенного химического соединения строго постоянен, независимо от происхождения этого соединения и тех условий, при которых мы его рассматриваем. Если два компонента образуют не одно, а два или несколько химических соединений, то при этом соблюдается закон кратных отношений, согласно которому весовые количества одного из этих элементов, приходящиеся на одно и то же весовое количество другого, относятся в разных соединениях как небольшие целые числа. Но в таком случае можно ожидать на диаграмме несколько сингулярных точек. Таким образом, сингулярные точки являются геометрической характеристикой законов постоянства состава и кратных отношений.

Присутствие сингулярной точки налагает на кривую состав—свойство своеобразный отпечаток, который позволяет разделять все кривые свойств на сингулярные и несингулярные кривые. На рис. XXIX.3, *а* показаны примеры несингулярных кривых в случае образования диссоциированного соединения, констатируемого диаграммой состояния. На диаграмме ликвидуса (кривая *5*) этому соединению отвечает непрерывная кривая E_1ME_2, на которой образование соединения проявляется присутствием максимума (точка M). Изотермы вязкости *1—4* тоже представляют собой плавные кривые, причем химическому соединению при низких температурах, когда диссоциация соединения еще незначительна, отвечают резко выраженные максимумы вблизи ординаты состава этого соединения (точка m_4). При повышении температуры (кривые *3*, *2*, *1*) по мере возрастания диссоциации максимумы становятся все менее резко выраженными и смещаются в сторону наиболее вязкого компонента (точки m_3, m_2). В конце концов максимум исчезает окончательно, и об образовании соединения, теперь уже сильно диссоциированного, свидетельствует лишь направленная выпуклостью вверх изотерма (кривая *1*). Если мы соединим на этих изотермах максимумы непрерывной линией (кривая $m_4m_3m_2m_1$), то получим кривую, которую можно назвать траекторией смещения (термин, введенный Н. А. Трифоновым). Итак, траектория смещения при понижении температуры асимптотически подходит к ординате, отвечающей составу химического соединения (смещение максимума может вызываться и образованием второго соединения, как указывается в гл. XXVI). Таков вид несингулярной кривой для системы с образованием диссоциированного соединения, как принято говорить, для несингулярной иррациональной системы.

На рис. XXIX.3, *б* показаны примеры сингулярных кривых для так называемых рациональных систем, т. е. таких, в которых образуется недиссоциированное при данных условиях соединение. На диаграмме ликвидуса (кривая *4*) этому соединению отвечает сингулярный максимум (точка M), т. е. точка, которая, во-первых, лежит выше окружающих ее с обеих сторон точек и, во-вторых, является сингулярной. Сингулярный максимум лежит на кривой E_1ME_2, состоящей из двух ветвей E_1M и E_2M. Кривые *1—3* — изотермы вязкости для этой системы; каждая из них тоже состоит из двух ветвей, пересекающихся в сингулярных максимумах (точки m_1, m_2, m_3). При повышении температуры (кривые *3*, *2*, *1*) сингулярный максимум становится менее резко выраженным, но не пропадает, в горизонтальном направлении не смещается и все время лежит на ординате, отвечающей составу химического соединения.

Эвтектические и переходные точки являются замечательными точками и могут трактоваться как особые точки, но не могут считаться сингулярными, так как отвечающий им состав изменяется с изменением условий равновесия (см. гл. VI). Эвтектическую точку можно считать особой, потому что кривая ликвидуса может рассматриваться как совокупность двух ее ветвей, отве-

чающих выделению первого и второго компонента и пересекающихся в эвтектической точке. Для этого достаточно принять за уравнение этой кривой произведение уравнений обеих ее ветвей. Аналогичное рассуждение применимо и к переходной точке. Но для того чтобы особая точка была сингулярной, нужна, как сказано, еще неизменность отвечающего ей состава при разных условиях, а это не имеет места в случае эвтектических и переходных точек.

Среди диаграмм состав—свойство тройных систем лишь немногие не имеют замечательных точек. К этим немногим относится диаграмма удельного объема при выражении состава весовыми процентами для идеальной

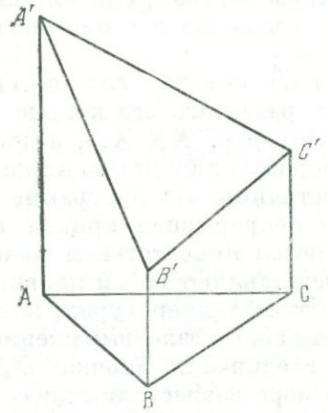
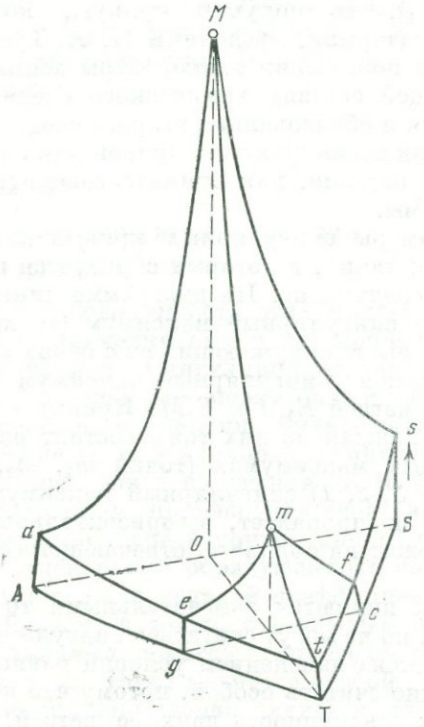
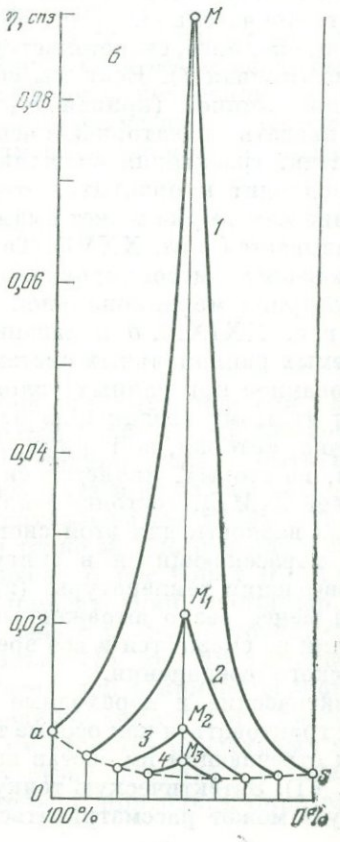


Рис. XXIX.5. Изотерма удельного объема при выражении состава в весовых процентах идеальной тройной системы

Рис. XXIX.6. Изотермическая диаграмма вязкости системы анилин—аллиловое горчичное масло—толуол

а — пространственная диаграмма;
б — изотермы сечений с различным содержанием толуола (изоконцентраты):
1 — 0%; *2* — 25%; *3* — 50%; *4* — 75%





системы: изотерма имеет вид плоскости (рис. XXIX.5). Горизонтальной плоскостью изображается в тройной системе зависимость температуры полиморфного превращения при отсутствии твердых растворов.

На рис. XXIX.6, *а* представлена диаграмма противоположного характера, отражающая резко выраженное химическое соединение — диаграмма вязкости тройной системы — анилин—аллиловое горчичное масло—толуол. Первые два компонента образуют соединение, которому на изотермах двойной системы отвечает сингулярный максимум. Остается он и при прибавлении толуола. Состав выражен в мольных процентах. На диаграмме AST — треугольник состава; точка A отвечает анилину, S — аллиловому горчичному маслу и T — толуолу; $atsM$ — поверхность вязкости; $gemfc$ — сечение диаграммы плоскостью, параллельной плоскости $AaMsS$; плоскость $gemfc$ отвечает постоянному содержанию толуола в системе, и пересечение ее emf с поверхностью вязкости дает изоконцентрату, т. е. линию, отвечающую одной и той же концентрации какого-либо компонента (в данном случае толуола).

На рис. XXIX.6, *б* показаны четыре изоконцентраты для той же системы. Первая из них отвечает содержанию 0% толуола, т. е. двойной системе анилин—аллиловое горчичное масло. Изоконцентраты показывают, что при прибавлении толуола сингулярная точка не исчезает, а сохраняется на каждой изоконцентрате (точки M, M_1, M_2, M_3), т. е. прибавление индифферентного третьего компонента не влияет на состав, отвечающий сингулярной точке, аналогично тому, что имеет место при изменении температуры.

Итак, если на кривой свойства двойной системы имеется сингулярная точка, то она сохраняется не только при изменении температуры, но и при прибавлении третьего индифферентного компонента. Это положение представляет собой частный случай еще более общего сформулированного Н. С. Курнаковым положения, согласно которому в диаграммах систем из $n + 1$ компонентов один из компонентов играет геометрически ту же роль, что и температура в системе, образованной первыми n компонентами.

Необходимо подчеркнуть, что прибавляемый к двойной системе третий компонент должен быть индифферентен в отношении к имеющимся уже двум. Если же он в отношении их не индифферентен, то указанное положение может и не иметь места, так как в результате взаимодействия, вызванного его прибавлением, может исчезнуть сингулярная точка, имеющаяся в двойной системе.

Совокупность сингулярных точек отдельных изоконцентрат образует на диаграмме так называемое сингулярное ребро Mmt, и поверхность свойства оказывается состоящей из двух крыльев aMt и sMt, пересекающихся друг с другом в этом сингулярном ребре (см. рис. XXIX.6, *а*). Для соблюдения принципа соответствия можно в данном случае применить рассуждения, аналогичные тем, которые применяли в таком же случае к двойным системам. Рассмотрим крылья aMt и sMt не как отдельные поверхности, а как части одной и той же поверхности подобно тому, как, например, в изотермической диаграмме двойной системы анилин—аллиловое горчичное масло мы рассматривали линии aM и sM не как отдельные кривые, но как ветви одной и той же кривой, а точку их пересечения M — как особую точку этой сложной кривой. Тогда линию пересечения этих крыльев Mt следует рассматривать как особую линию этой сложной поверхности. Сингулярное ребро Mt и его проекция OT (сингулярная секущая) делят диаграмму системы A—S—T на две вторичных системы A—O—T и S—O—T.

Если на диаграмме (см. рис. XXIX.6, *а*) провести через сингулярное ребро Mt поверхность и ортогонально спроектировать ее на плоскость треугольника состава AST, то все сингулярные ребра, принадлежащие изотермическим поверхностям свойства при разных температурах (на диаграмме рис. XXIX.6, *а* дана поверхность, отвечающая лишь одной температуре),

будут лежать в этой проектирующей поверхности (конечно, в известных пределах температур). Невыполнение этого положения соответствовало бы изменению состава химического соединения, что, согласно закону постоянства состава, невозможно. Понятно, что мы здесь говорим об определенных соединениях — дальтонидах, так как бертоллидам, как известно, на кривой состав—свойство не отвечает сингулярная точка (см. гл. XI).

Аналогичные сингулярные ребра мы будем иметь на диаграммах других свойств тройных систем, образованных прибавлением к рациональной двойной системе третьего индифферентного вещества. Ребра всегда идут от точки, отвечающей химическому соединению, к точке, отвечающей этому третьему веществу. На рис. XXIX.7 дана диаграмма плавкости тройной системы, образованной рациональной двойной системой A—B и третьим индифферентным компонентом C. В двойной системе образуется недиссоциированное соединение AB. На диаграмме видны две тройные эвтектики E_1 и E_2 и пять двойных e_1, e_2, e_3, e_4, e_5. Пограничные кривые показаны жирными линиями, а изотермы — тонкими. Изотермы в поле соединения AB и компонента C пересекаются на проекции сингулярного ребра $C—AB$. Проекция ребра совпадает с соединительной прямой и делит диаграмму системы A—B—C на две диаграммы вторичных систем A—AB—C и B—AB—C; поэтому эта проекция называется сингулярной секущей. Интересно, что сингулярное реб-

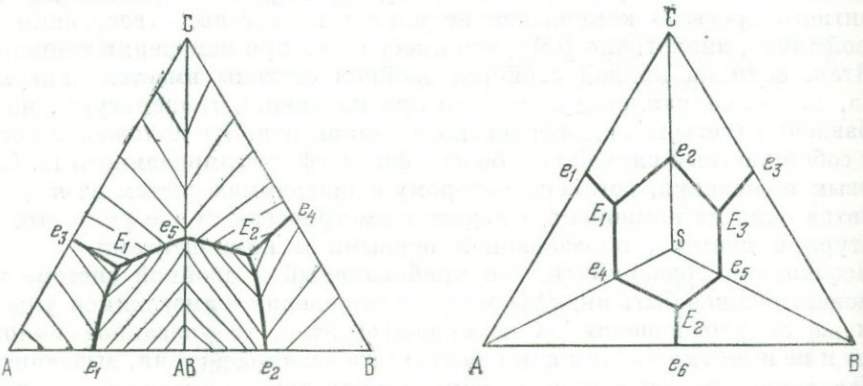


Рис. XXIX.7. Пересечение изотерм ликвидуса на сингулярном ребре тройной системы

Рис. XXIX.8. Проекция диаграммы тройной системы с сингулярным максимумом на поверхности выделения тройного соединения и тремя сингулярными секущими

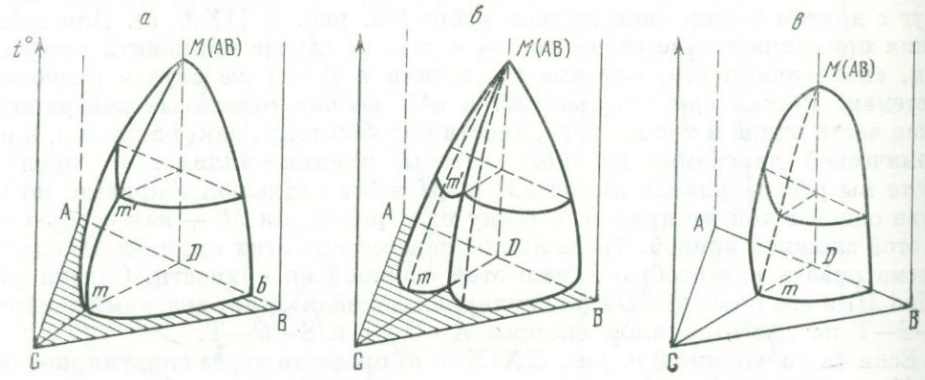


Рис. XXIX.9. Складки пространственных диаграмм тройных систем и их проекции

а — антиклинальная сингулярная; *б* — синклинальная сингулярная; *в* — антиклинальная несингулярная

ро проходит не только через поле химического соединения, но продолжается в поле индифферентного компонента С. Это было теоретически выведено Н. И. Степановым (см. гл. XXX) и им же совместно с С. В. Липиным осуществлено экспериментально на системе анилин—аллиловое горчичное масло—нафталин. Потом аналогичные сингулярные ребра были найдены на ледяных полях диаграммы растворимости многих солевых систем, хотя вода и не может рассматриваться в этих системах как индифферентное вещество [1].

На рис. XXIX. 8 изображена проекция диаграммы состояния системы А—В—С с образованием тройного недиссоциированного соединения, которому отвечает сингулярная точка S на поверхности ликвидуса пространственной диаграммы. На проекции имеются три сингулярных ребра AS, BS и CS, соединяющих проекцию сингулярной точки с фигуративными точками компонентов А, В и С. Эти три сингулярных ребра делят систему А—В—С на три вторичные системы А—S—В, В—S—С и С—S—А, и, таким образом, в этой системе имеются три сингулярные секущие.

Кроме сингулярных ребер, на химических диаграммах тройных систем могут быть и другие замечательные линии. Укажем прежде всего на линии вторичного выделения. Эти линии отличаются от сингулярных ребер примерно так же, как эвтектические и переходные (перитектические) точки двойных систем отличаются от их сингулярных точек. При изменении условий равновесия (давление, температура и прибавление четвертого индифферентного компонента) проекции эвтектических и переходных линий на треугольник состава претерпевают смещение, в то время как аналогичные проекции сингулярных ребер (сингулярные секущие) сохраняют свое положение неизменным.

Помимо замечательных линий, диаграммы тройных систем могут содержать, конечно, и замечательные точки — сингулярные, эвтектические и переходные. К последним относятся уже известные нам точки двойного подъема, точки двойного спуска (см. гл. XVIII). Эти замечательные точки связаны с замечательными линиями, каждая из которых на изотермических сечениях пространственной диаграммы даст замечательную точку.

Упомянем еще о замечательных элементах, называемых складками химических диаграмм. В широком смысле этого слова под складками химических диаграмм, или просто под складкой, подразумевается любая искривленная поверхность на химической диаграмме. В более узком смысле под складками подразумевают поверхности, искривленные настолько сильно, что на них имеются экстремальные линии — линии максимумов или минимумов. На рис. XXIX.9, *а*, *б* представлены примеры сингулярных складок, а на рис. XXIX.9, *в* — несингулярная складка на диаграммах растворимости тройных систем А—В—С. В двойной системе А—В образуется соединение АВ, не диссоциированное в первых двух случаях (см. рис. XXIX.9, *а*, *б*) и диссоциированное в третьем (см. рис. XXIX.9, *в*).

Все эти фигуры имеют объем кристаллизации соединения АВ. На рис. XXIX.9 в двойных системах максимумы обозначены буквой M. На диаграммах сингулярных систем эти экстремумы сингулярные и из них выходит сингулярное ребро Mm. Геометрическое место максимумов растворимости на поверхности кристаллизации соединения АВ носит название хребтовых линий, или просто хребтов. Линии Mm на рис. XXIX.9, *а*, *в* — хребты, отвечающие максимальной растворимости соединения в растворителе С. На рис. XXIX.9, *б* Mm не есть хребет, на этой диаграмме мы имеем две хребтовые линии, которые проведены пунктиром и отвечают максимумам растворимости соединения в жидких смесях С—А—В.

Сингулярные и несингулярные складки, изображенные на рис. XXIX.9*б*, *в*, встречаются не только на политермах растворимости систем, в которых образуется твердое соединение АВ, но и на пространственных диаграммах

состояния, где поверхность ликвидуса имеет такое ребро. Складки изображенные на рис. XXIX.9, *в*, пока описаны только на кривых растворимости в системах нейтрализационного типа, в которых образуется твердая соль, как, например, в водной системе, содержащей HCl и NaOH. Растворимость NaCl при повышении концентрации как кислоты, так и щелочи сначала возрастает, затем убывает [1]. Складки на рис. XXIX.9, *а*, *в* называются антиклинальными, или просто антиклиналями, а на рис. XXIX.9, *б* — синклинальными складками, или просто синклиналями. Обращает на себя внимание разница в строении антиклиналей и синклиналей: в сингулярной антиклинали сингулярное ребро совпадает с хребтовой линией, а в синклинали это ребро проходит между двумя хребтовыми линиями.

Складки в широком смысле этого слова сами по себе не являются замечательными элементами химической диаграммы и становятся таковыми лишь тогда, когда отклонение положения их точек от положения точек соответствующей плоскости становится настолько значительным, что на них появляются экстремумы, или когда соответствующая поверхность распадается на два крыла, пересекающихся в сингулярном ребре.

Чтобы отличить эти три вида складок, будем складки без экстремумов называть простыми складками, складки с экстремумами — экстремальными складками и, наконец, складки с сингулярными ребрами — сингулярными складками. Таким образом, на диаграммах тройных систем, кроме замечательных элементов, присущих диаграммам двойных систем, могут быть еще экстремальные и сингулярные складки с лежащими на них хребтами и сингулярными ребрами (линии вторичных выделений). Теория замечательных элементов тройных систем разработана далеко не так полно, как соответствующая теория для двойных систем, но уже сейчас можно сказать, что придется выделить еще другие виды замечательных элементов. В частности, таковыми являются, например, куполы, отвечающие тройным соединениям. Эти куполы могут быть сингулярными (см. рис. XXIX.8) и несингулярными. В первом случае соединение в данных условиях не диссоциировано, и самой верхней точкой купола является сингулярная точка. Во втором случае соединение несколько диссоциировано, и самая высокая точка купола является просто максимальной точкой. Далее, по-видимому, придется выделить еще один класс замечательных элементов — впадины; еще один замечательный элемент диаграммы — седловинная точка.

Теория замечательных элементов четверных и еще более сложных систем, можно сказать, совсем не разработана. Кроме уже известных нам замечательных элементов, там, несомненно, придется выделить еще целый ряд новых.

Как отметил Н. С. Курнаков, диаграмма плавкости тройной системы напоминает собой топографическую карту с вершинами, долинами, хребтами и перевалами.

XXIX.3. Общий строй химической диаграммы

Химическая диаграмма представляет собой геометрическую фигуру — комплекс точек, линий, поверхностей, объемов. Потому многие свойства химических диаграмм обусловлены геометрическими свойствами комплексов, к которым мы и обратимся, следуя работам Н. С. Курнакова. Введем несколько понятий.

Комплекс (геометрическая фигура), в котором, выражаясь несколько упрощенно, нельзя провести диагоналей или диагональных сечений, называется симплексом. Симплекс может быть фигурой нульмерной (точка), одномерной (отрезок), двумерной (треугольник), трехмерной (тетраэдр). Понятие «симплекс» может быть обобщено на пространство с числом измерений

и больше трех. В четырехмерном пространстве симплексом является пентатоп или четырехвершинник. Пентатоп играет в четырехмерном пространстве примерно ту же роль, что тетраэдр в трехмерном. Можно говорить о пятимерном, и вообще о n-мерном симплексе. Симплексы являются наиболее простыми фигурами данного числа измерений. Более сложные фигуры — комплексы — можно разбить на соответствующие симплексы, например, любую двумерную фигуру можно разбить на некоторое число треугольников (двумерных симплексов). Подобного рода разбиение двумерной фигуры на треугольники называется триангуляцией, а разбиение трехмерной фигуры на тетраэдры — тетраэдрацией. С этим приемом мы встречались в гл. XVIII и XXIII. В результате разбиения мерность фигуры не изменяется.

Рассмотрим понятие «симплекс» более детально. Нульмерный симплекс — это точка. Одномерный симплекс — отрезок, причем концевые точки называются его вершинами. Двумерный симплекс — треугольник; вершины его являются вершинами симплекса. Трехмерный симплекс — тетраэдр, вершины которого также являются вершинами симплекса. Вообще под r-мерным симплексом понимается совокупность всех точек n-мерного пространства, в котором находится r-мерный симплекс, причем $n \geqslant r$. Каждая из вершин может быть получена как центр тяжести системы положительных масс, расположенных в $r + 1$ точках этого пространства. Эти $r + 1$ точки и являются вершинами симплекса. Будем обозначать симплекс размерности r символом $S\,(r + 1)$, где $r + 1$ указывает число его вершин. Понятно, что $r + 1 = m$, где m — число компонентов системы, поэтому символ симплекса можно представить как $S\,(m)$.

Для получения химической диаграммы следует прежде всего построить диаграмму состава, а для этой цели пользуются обычно геометрическими фигурами, простейшие из которых являются симплексами. Скажем несколько слов о симплексах, изображающих составы систем, или, как их называют, координатных симплексах. Число входящих в их состав вершин обозначают через α_0, число отрезков — через α_1, число треугольников — через α_2 и т. д. Диаграмма состава однокомпонентной системы — нульмерный симплекс $S\,(1)$ — состоит всего из одной точки. Диаграмма состава двойной системы (одномерный симплекс $S\,(2)$ — отрезок) имеет следующие элементы: $\alpha_0 = 2$, $\alpha_1 = 1$. Диаграмма состава тройной системы (двумерный симплекс $S\,(3)$ — треугольник) имеет следующие элементы: $\alpha_0 = 3$, $\alpha_1 = 3$, $\alpha_2 = 1$. Диаграмма состава четверной системы (трехмерный симплекс $S\,(4)$ — тетраэдр) имеет следующие элементы: $\alpha_0 = 4$, $\alpha_1 = 6$, $\alpha_2 = 4$, $\alpha_3 = 1$.

Для определения элементов данного симплекса удобно воспользоваться треугольником Паскаля. Этот треугольник (табл. XXIX.1) состоит из чисел, расположенных в строки и представляющих собой коэффициенты из разложения в ряд бинома Ньютона. Графы расположены наклонно; первая графа, обозначенная цифрой 1, для нахождения числа элементов значения не имеет. В следующих графах, обозначенных α_0, α_1, α_2 и т. д., цифры означают число элементов данной мерности, соответствующих системам с числом компонентов m.

Первая верхняя строка содержит только одно число — единицу и является верхней вершиной треугольника; вторая строка состоит из двух чисел. В начале (считая графу 1) и конце третьей и следующих строк стоят единицы, а остальные числа получаются суммированием двух ближайших чисел (считая графу 1) расположенной выше строки.

Из таблицы следует, что строение координатного симплекса, например, для четверной системы, может быть выражено символом $S\,(4) = (4, 6, 4, 1)$, где числа в скобках дают α_0, α_1, α_2, α_3. Таким образом, координатный симплекс, который в данном случае будет тетраэдром, содержит четыре вершины, шесть ребер, четыре грани и один объем.

Таблица XXIX.1. Треугольник Паскаля в приложении к координатным симплексам

1	α_0	α_1	α_2	α_3	α_4	Число компонентов системы $m = r + 1$	Символ координатного симплекса $S(m)$
1	1					1	$S(1)$
1	2	1				2	$S(2)$
1	3	3	1			3	$S(3)$
1	4	6	4	1		4	$S(4)$
1	5	10	10	5	1	5	$S(5)$

Если имеется m-компонентная система, причем $m \geqslant 1$, то общее число одно-, двух-, трех- и т. д. компонентных систем, входящих в ее состав, дается формулой

$$\sum_1^m S(m) = 2^m - 1 = 1 + 2 + 2^2 + \ldots + 2^{m-1}. \qquad \text{(XXIX.4)}$$

Например, для четверной системы ($m = 4$) получаем $\sum_1^m S(m) = 2^m - 1 = 15$. В самом деле, в состав четверной системы входят четыре однокомпонентные, шесть двойных, четыре тройные и одна четверная в узком смысле этого слова, т. е. состоящая из смесей, каждая из которых содержит все четыре компонента, а всего 15 систем. Равным образом в состав тройной системы входят семь систем.

Кроме треугольника Паскаля, соотношение между числом элементов симплекса любой мерности дает формула Пуанкаре

$$\alpha_0 - \alpha_1 + \alpha_2 - \ldots - (-1)^{n-2}\alpha_{n-2} = 1 - (-1)^{n-1} = \text{const}, \qquad \text{(XXIX.5)}$$

где const для четного $n - 1$ равно нулю, а для нечетного равно двум. Легко проверить по этой формуле значения чисел элементов, найденных для системы с любым числом компонентов по табл. XXIX.1. Для тетраэдра удобнее воспользоваться известной формулой Эйлера, получаемой из формулы (XXIX.5) в применении к выпуклым многогранникам, связывающей число вершин с числом линий и поверхностей:

$$\alpha_0 - \alpha_1 + \alpha_2 = 2. \qquad \text{(XXIX.6)}$$

Для четверной системы (тетраэдра): 4—6 + 4— 2.

Рассмотрим комплекс, который не является симплексом, т. е. образует фигуру данного измерения без того ограничения, которое характерно для симплекса. Комплекс называется замкнутым, если он ограничивает пространство того или иного измерения, например, любой многоугольник является замкнутым комплексом, так как он ограничивает часть плоскости. С другой стороны, ломаные линии не являются замкнутым комплексом, потому что они не ограничивают часть плоскости.

Комплексы различаются по их мерности. Нульмерный комплекс — просто совокупность некоторого конечного числа точек, каждая из них называется вершиной комплекса, в данном случае нульмерного. Одномерный, или линейный, комплекс представляет собой совокупность конечного числа отрезков и точек, причем каждые два отрезка либо имеют общий конец, либо не имеют

общих точек. Точки называются вершинами комплекса, а отрезки — его ребрами. В состав линейного комплекса могут входить точки, не принадлежащие ни одному его ребру: они называются изолированными, или свободными, вершинами. Затем в комплексе могут быть вершины, являющиеся концами одного или нескольких ребер.

Двумерный комплекс представляет собой совокупность конечного числа точек (вершин комплекса), отрезков (ребер его) и треугольников (граней), причем все элементы, входящие в состав какого-либо из перечисленных элементов совокупности, сами входят в состав двумерного комплекса. Каждые два элемента совокупности либо не имеют общих точек, либо совокупность их общих точек образует элемент, принадлежащий этому комплексу. В состав двумерного комплекса могут входить изолированные или свободные вершины и свободные ребра. Это — вершины, не являющиеся концами ребер комплекса, и ребра, не являющиеся сторонами его граней. По аналогии с нуль-, одно- и двумерными комплексами можно определить трех-, четырех- и вообще n-мерные комплексы (в дальнейшем через n будем обозначать мерность пространства).

Линейный комплекс, представляющий собой замкнутый контур, называется циклом. Если же линейный комплекс не содержит в себе ни одного цикла, то он называется древом. Образования, аналогичные циклам и древам, могут быть в двумерных и вообще в n-мерных комплексах.

На диаграммах плавкости (т. е. на диаграммах состояний в части, лежащей выше поверхности или линии солидуса) кроме координатного симплекса имеется еще так называемый фазовый комплекс, состоящий из геометрических элементов (точек, линий, поверхностей, объемов и сверхобъемов в многокомпонентных системах), изображающих состояние системы при разных концентрациях и температурах. Говорят, что данный фазовый комплекс, соответствующий определенному симплексу, с ним взаимен. Для систем с простой эвтектикой этот комплекс называется эвтектическим. Размерность диаграммы плавкости равна числу компонентов.

Кроме координатного симплекса и фазового комплекса, в диаграмме плавкости имеются еще соединяющие их элементы. Эти соединительные элементы вместе с координатным симплексом образуют так называемый координатный остов.

Таким образом, диаграмма плавкости состоит из координатного остова и фазового комплекса. Например, на рис. XXIX.10, *а*, изображающим диаграмму плавкости двойной системы, AB — координатный симплекс, A_1ABB_1 — координатный остов и A_1EB_1 — фазовый комплекс.

На рис. XXIX.10, *б* показана пространственная диаграмма плавкости тройной системы. Здесь ABC — координатный симплекс, который вместе с вертикальными гранями и ребрами трехгранной призмы образует координатный остов, и три пересекающиеся поверхности $A_1e_1'E_1'e_1'''$, $B_1e_1'E_1'e_1''$ и $C_1e_1''E_1'e_1'''$, которые вместе с линиями пересечения и эвтектикой представляют собой фазовый комплекс.

На рис. XXIX.10, *в* изображена проекция диаграммы плавкости тройной системы на свой координатный симплекс. На этой проекции соединительные элементы сливаются с ограничением координатного симплекса ABC, а фазовый комплекс изображается в виде трех линий, исходящих из вершины E, и заключенных между ними частей плоскости и точки E.

В табл. XXIX.2 дается сопоставление указанных здесь элементов координатного симплекса и фазового комплекса тройной системы.

На рис. XXIX.11, *а* изображена диаграмма плавкости четверной системы с простой эвтектикой, точнее говоря, ее проекция на тетраэдр состава, т. е. на координатный симплекс. Сама же диаграмма, являющаяся четырехмерным образованием, может быть изображена только в виде проекций на

соответствующие трехмерные пространства. Если провести сравнение с диаграммами тройных систем, то диаграмма, показанная на рис. XXIX.11, *а*, аналогична проекции диаграмм тройной системы на треугольник состава (см. рис. XXIX.10, *в*).

На диаграмме (см. рис. XXIX.11, *а*) мы видим прежде всего координатный симплекс *ABCD*. Соединительные элементы на этой диаграмме сливаются с ограничениями этого симплекса. Фазовый комплекс представляет собой вершину *E* (точка четверной эвтектики), четыре линейных луча *E1*, *E2*, *E3*, *E4* с шестью заключенными между ними поверхностями и четырьмя заключенными между этими поверхностями объемами. На рис. (XXIX.11, *б*) изображенная на рис. XXIX.11, *а* диаграмма разрезана по перечисленным поверхностям на отдельные указанные выше объемы и полученные части несколько раздвинуты — при этом все перечисленные элементы видны более отчетливо. Итоги этого анализа диаграммы приведены в табл. XXIX.3.

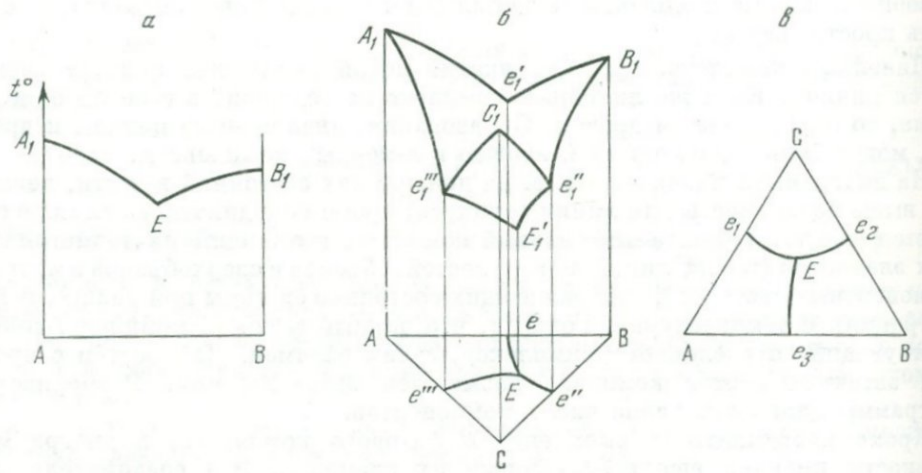


Рис. XXIX.10. Фазовые комплексы, нанесенные на диаграммы симплексов

а — двухкомпонентная система: *б*, *в* — тройная система: *б* — пространственный фазовый комплекс; *в* — плоский фазовый комплекс

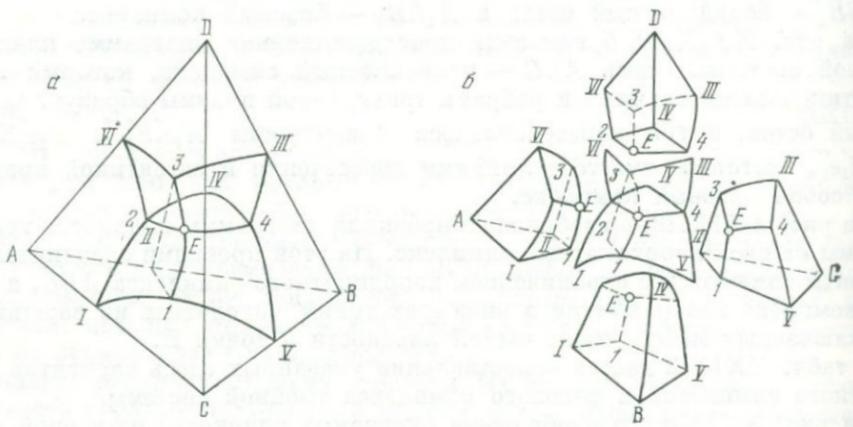


Рис. XXIX.11. Фазовый комплекс проекции четверной системы, нанесенный на диаграмму симплекса

а — диаграмма в целом; *б* — диаграмма, разложенная на отдельные объемы кристаллизации

Таблица XXIX.2. Символы тройной системы

Комплекс	Геометрические элементы комплексов α_m		
	α_0	α_1	α_2
Координатный симплекс—треугольник $S(3)$	$S(1):3$	$S(2):3$	$S(3):1$
Фазовый комплекс	1	3	3

Таблица XXIX.3. Символы четверной системы

Комплекс	Геометрические элементы комплексов α_m			
	α_0	α_1	α_2	α_3
Координатный симплекс — тетраэдр $S(4)$	$S(1)$, 4	$S(2)$, 6	$S(3)$, 4	$S(4)$, 1
Проекция фазового комплекса на тетраэдр состава	1	4	6	4

Напомним еще об одном термине, с которым мы уже встречались,— это «звезды». Звездой называется совокупность элементов, имеющих одну общую точку,— ее вершину. Например, три поля кристаллизации вместе с тремя пограничными кривыми, по которым они попарно пересекаются, и с принадлежащей им тройной эвтектической точкой как раз образуют звезду, причем вершиной ее будет указанная эвтектическая точка. Размерность равна размерности полей для двойной системы этой звезды. Можно мыслить себе звезды более высокой и более низкой размерности. Так, совокупность нескольких линий, пересекающихся в одной точке, образует одномерную звезду. Совокупность четырех объемов кристаллизации вместе с шестью разграничивающими их поверхностями вторичных выделений, четырьмя соответствующими линиями третичных выделений и четверной эвтектикой образует трехмерную звезду, причем эвтектика будет ее вершиной — нульмерная звезда — это просто точка. Звезда — комплекс незамкнутый, так как в нее не входят элементы, отделяющие объемы, плоскости и линии диаграммы от пространства, в котором они находятся. Принимаются во внимание только элементы, сходящиеся в вершине. Как и о фазовом комплексе, о звезде говорят, что она взаимна данному комплексу.

Размерность звезды определяется максимальной размерностью, которую имеют входящие в нее элементы. Если в звезду входят точки, линии, поверхности, то размерность звезды равна двум, если входят еще и объемы — ее размерность равна трем. Размерность звезды на единицу меньше компонентности системы и, следовательно, на единицу же меньше размерность диаграммы плавкости (а не ее проекции) системы. Звезда обозначается в дальнейшем символом E_m, где m — компонентность системы. Для определения элементов звезды системы с m компонентов можно воспользоваться треугольником Паскаля (табл. XXIX.4).

Значения α_0, α_1, α_2 и т. д. — те же, что в табл. XXIX.1. Находят строку, отвечающую числу компонентов системы и берут значения, соответствующие числу элементов данной мерности. Звезда двухкомпонентной системы, для которой $n = 2$, одномерна. Из треугольника находим: $\alpha_0 = 1$, $\alpha_1 = 2$. Звезда состоит из вершины и двух линий. Для трехкомпонентной системы,

Таблица XXIX. 4. Треугольник Паскаля для фазовых звезд

Элементы звезды α_0 α_1 α_2 α_3 α_4 α_5	Число компонентов системы	Фазовая звезда E_m размерности $n = m - 1$
1 1	1	E_1
1 2 1	2	E_2
1 3 3 1	3	E_3
1 4 6 4 1	4	E_4
1 5 10 10 5 1	5	E_5

мерность диаграммы плавкости которой равна трем, находим: $\alpha_0 = 1$, $\alpha_1 = 3$, $\alpha_2 = 3$; звезда двумерна. Для четырехкомпонентной системы ($n = 4$) звезда имеет элементы: $\alpha_0 = 1$, $\alpha_1 = 4$, $\alpha_2 = 6$, $\alpha_3 = 4$. Те же элементы мы найдем и в проекциях систем двух-, трех- и четырехкомпонентной, как легко убедиться из рис. XXIX.10.

Для незамкнутых древ, к которым относится фазовая звезда, число ее элементов определяется формулой Шлефли—Коши. В ней n означает число измерений древа, т. е. максимальное число измерений в элементах, входящих в звезду. Для четного n эта формула имеет вид

$$\alpha_0 - \alpha_1 + \alpha_2 + \ldots + (-1)^n \alpha_n = 1 \qquad \text{(XXIX.7)}$$

и для нечетного n

$$\alpha_0 - \alpha_1 + \alpha_2 + \ldots + (-1)^n = -1; \qquad \text{(XXIX.7a)}$$

$(-1)^n$ указывает знак последнего слагаемого.

Для тройной системы из табл. XXIX.3 получаем: $\alpha_0 = 1$, $\alpha_1 = 3$, $\alpha_2 = 3$; это слагаемое последнее, потому что размерность звезды тройной системы, имеющей $n = 3$, соответствует $n = 2$. Подставляя в формулу, получаем: $1-3+3(-1^2) = 1$.

Звезда E_4 четырехкомпонентной системы, диаграмма плавкости которой имеет $n = 4$, представляется трехмерной с $\alpha = 1$, $\alpha_1 = 4$, $\alpha_2 = 6$, $\alpha_3 = 4$, как видно из табл. XXIX. 3. Прилагая к этим значениям формулу Шлефели—Коши, получаем: $1-4+6+4(-1)^3 = 1-4+6-4 = -1$. Звезда пятикомпонентной системы имеет высший элемент четверного измерения; по формуле Шлефели — Коши: $1-5+10-10+5(-1)^4 = +1$.

Как видно из табл. XXIX.2 и XXIX.3 и сказанного о фазовых звездах, элементы фазового комплекса и фазовых звезд — одни и те же. Это происходит потому, что все рассмотренные системы имеют только одну нонвариантную точку — эвтектику. Фазовый комплекс, по определению, должен отражать все равновесия, существующие в системе выше эвтектики, фазовая же звезда — те равновесия, которые непосредственно приводят к вершине, т. е. к той или иной нонвариантной точке, в рассмотренных системах — к эвтектике. Понятие «фазовый комплекс» шире понятия «фазовая звезда». В фазовый комплекс входит столько фазовых звезд, сколько имеется нонвариантных точек в диаграмме плавкости. Размерность фазового комплекса и звезды одинакова — на единицу меньше размерности диаграммы плавкости и компонентности системы.

Приведенные соотношения полезны при исследовании систем с большим числом компонентов, так как позволяют до некоторой степени предвидеть

строй диаграммы и проверить правильность экспериментальных результатов, дополнительно к проверке с помощью правила фаз. Эти соотношения выведены для эвтектических систем. Если образуется недиссоциирующее соединение и возможно разбиение диаграммы, то те же соотношения можно приложить к вторичным системам.

Сопоставляя диаграммы, Н. С. Курнаков первый обратил внимание на то, что диаграммы состав—свойство при всем разнообразии их форм показывают удивительное единство в своем строении. Так, сходны политерма плавкости двойной системы с образованием соединения AB (рис. XXIX.12, *а*) и изотермы растворимости тройной системы, состоящей из двух полей (A и B) с общим ионом и растворителя C (рис. XXIX.12, *б*), в которой образуется двойная соль. Обе диаграммы состоят из одинакового числа топологически одинаково расположенных ветвей, причем эвтектикам диаграммы плавкости отвечает эвтоника диаграммы растворимости.

Если изобразить вторую систему по методу Иенеке (рис. XXIX.12, *в*), то сходство выступает еще резче. Таким образом, в этом случае замена одного переменного — температуры — на другое — концентрацию нового компонента C — не изменяет топологического строения диаграммы.

Приведем еще пример. На рис. XXIX, 13, *а*, изображена проекция политермы плавкости тройной системы с образованием двойного соединения AB, а на рис. XXIX.13, *б*, *в*—изотермическая диаграмма растворимости четверной системы, состоящей из трех солей A, B и C с общим ионом и растворителя, при-

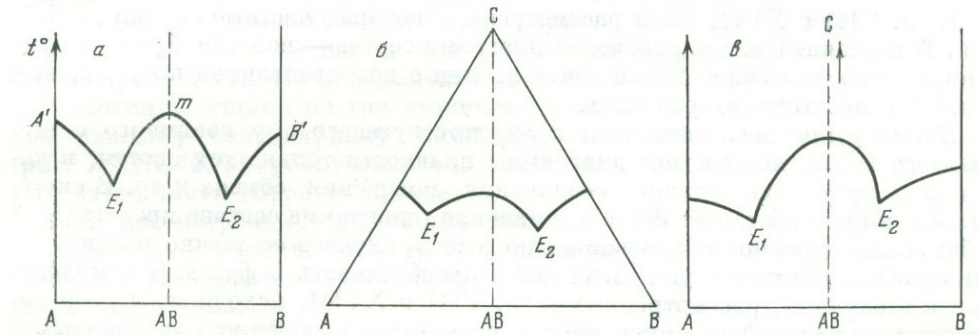


Рис. XXIX.12. Сходные диаграммы систем с образованием соединения

а — диаграмма плавкости двойной системы; *б*, *в* — диаграмма растворимости тройной системы, изображенной по Розебому (*б*) и по Иенеке (*в*)

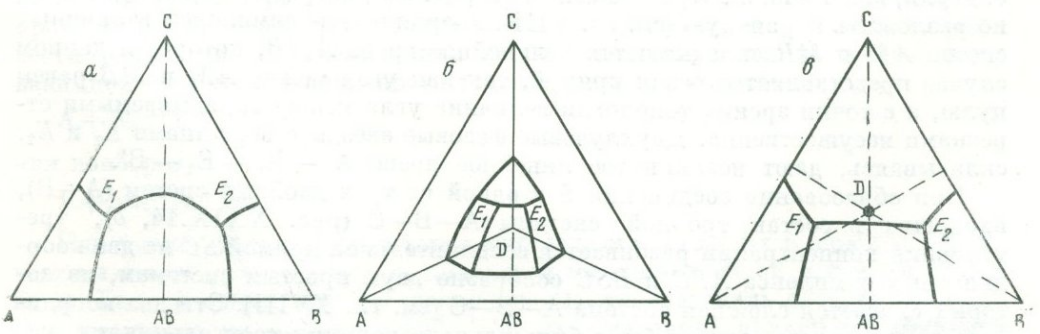


Рис. XXIX.13. Сходные диаграммы систем с образованием соединения

а — проекция диаграммы плавкости тройной системы; *б* — ортогональная проекция диаграммы растворимости в растворителе D четверной системы; *в* — центральная проекция с центром в точке *D* той же диаграммы

чем в этой системе опять образуется двойное соединение. На рис. XXIX.13, *б* изображена ортогональная проекция, а на рис. XXIX.13, *в* — перспективная с центром в точке, отвечающей чистому растворителю D. И здесь бросается в глаза сходство этих диаграмм, а также одинаковая роль, которую играют в их строении температура и концентрация нового компонента D.

Таких примеров можно привести много; исходя из указанного сходства, Н. С. Курнаков высказал следующее положение. Вообще политермы n-компонентной системы аналогичны по строению изотерме $(n+1)$-компонентной системы. Не следует эту аналогию превращать в тождество и считать температуру на политермах совершенно тождественной концентрации нового компонента на изотермических диаграммах, тем более что эвтектика первых и эвтоники вторых, хотя до некоторой степени и аналогичны друг другу, но далеко не тождественны. Указанное сходство в значительной степени основывается, по мнению Н. С. Курнакова, на том обстоятельстве, что топология изучает преобразование пространства, отвлекаясь от величины разных геометрических элементов и обращая внимание исключительно на число и относительное положение этих элементов. К сожалению, в работах Н. С. Курнакова рассмотренный выше вопрос о единстве строя химических диаграмм не разобран детально.

XXIX.4. Разбиение диаграмм

В гл. VIII и XVIII были рассмотрены некоторые частные случаи разбиения. В настоящей главе разбиение диаграмм состав—свойство будет обсуждено с несколько более общей точки зрения с использованием понятий, введенных в предыдущих разделах.

Из координатного симплекса и соответствующего ему взаимного с ним фазового комплекса состоят диаграммы плавкости только тех систем, в которых не происходят реакции соединения, замещения, обмена и др. В системах же, в которых имеют место эти явления, диаграмма состава представляет собою более сложное образование, но в ряде случаев ее можно разбить на симплексы и соответствующим образом преобразовать и фазовый комплекс. Как и в случаях, рассмотренных в гл. VIII и XVIII, исходная система называется первичной, а полученные в результате разбиения — вторичными. Размерность тех и других одинакова. Сложением вторичных обратно получается первичная система.

На рис. XXIX.14, *а* изображена диаграмма плавкости двойной системы с образованием недиссоциированного соединения AB, которому отвечает сингулярная точка m. При сложении вторичных диаграмм, на которые можно разложить первичную (см. гл. VIII), координатные симплексы вторичных систем AM и MB складываются в линейное древо AMB, которое в данном случае представляет отрезок прямой, так как угол между AM и MB равен нулю, а с точки зрения топологии величина угла между складываемыми отрезками несущественна. Двухлучевые фазовые звезды с вершинами E_1 и E_2, складываясь, дают незамкнутое линейное древо $A' - E_1 - E_2 - B'$.

При образовании соединения S в одной из трех двойных систем (A—B), входящих в состав тройной системы A—B—C (рис. XXIX.14, *б*), треугольник концентраций разбивается соединительной прямой SC на два координатных симплекса ASC и BSC сообразно двум простым системам, из которых слагается сложная система A—B—C (см. гл. XVIII). Эти два координатных симплекса должны были быть равносторонними треугольниками, но, с точки зрения топологии, то, что они не являются таковыми, не имеет значения. Будем называть треугольник ABC исходной сложной системы первичным, а треугольники ASC и BSC вторичных систем — вторичными. Соединительную линию CS называют сингулярной секущей. Сочетанием вто-

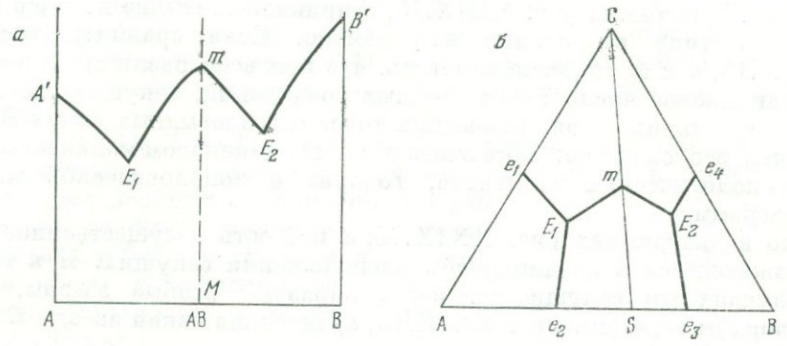


Рис. XXIX.14. Разбиение диаграммы плавкости с образованием одного соединения
а — двойная система; *б* — тройная система

ричных треугольников ASC и BSC получается плоское древо, или карта химической диаграммы. Плоскому древу, являющемуся совокупностью двух координатных симплексов, на диаграмме (см. рис. XXIX.14, *б*) отвечает древо из двух трехлучевых фазовых звезд. Такого рода разбиение концентрационного треугольника сложной системы на треугольники, отвечающие более простым системам, как говорилось ранее, называется триангуляцией диаграммы или системы (см. гл. XVIII).

Рассмотрим триангуляции при образовании двух двойных соединений S_1 и S_2 в одной и той же двойной системе А—В. В этом случае (рис. XXIX.15, *а*) первичная диаграмма ABC разбивается двумя сингулярными секущими на три вторичные системы ACS_1, S_1CS_2 и S_2CB, причем каждому сингулярному симплексу последних отвечает отдельная (рис. XXIX.15, *б*) трехлучевая фазовая звезда. Совокупность же трех фазовых звезд опять образует древо.

Обе рассмотренные диаграммы (см. рис. XXIX.14, *б* и XXIX.15, *а*) отвечают случаю растворения третьего индифферентного вещества в сложном бинарном растворителе (система А—В) и потому называются диаграммами растворного типа.

На рис. XXIX.15, *б* изображена диаграмма системы, в которой соединения принадлежат к разным двойным системам. В этом случае первичный треугольник ABC разбивается сингулярной секущей АС—ВС на вторичный треугольник С—АС—ВС и трапецию А—АС—ВС—В. Последняя при помощи диагонали, которая является тоже сингулярной секущей, разбивается на два вторичных треугольника А—АС—В и В—АС—ВС. В трапеции можно провести две диагонали, но не безразлично с помощью которой из них произвести разделение. Трапеция (или вообще четырехугольник) соответствует взаимной системе и возможности течения реакции вытеснения

$$A + BC \rightleftarrows B + AC \qquad (I)$$

или наоборот

$$B + AC \rightleftarrows A + BC. \qquad (II)$$

Как видно, фигуративные точки пар веществ, стоящих в одной и той же части химического уравнения, находятся на концах одной и той же диагонали. Если реакция идет по уравнению (I), то диагональ следует провести так, как показано на рис. XXIX.1, *б*. Эта диагональ является стабильной диагональю (см. гл. XX), а система АС—В — квазибинарной.

Таким образом, треугольник ABC разбивается двумя сечениями А—ВС АС—ВС на три вторичных треугольника АС—ВС—С, А—АС—В и В—С—А —ВС. Строение каждого из них отвечает строению диаграммы простой трой-

ной системы. Диаграмма рис. XXIX.15, *б* принадлежит уже не к растворному типу, а к типу вытеснения или обмена. Если сравнить диаграммы рис. XXIX.15, *а* и *б*, то легко заметить, что при всем различии строение их сходно: одинаковое число точек двойных соединений, секущих линий, вторичных треугольников, эвтектических точек и седловинных точек Ван Рейна. Отмечая это сходство, заключающееся в одинаковом количестве аналогичных топологических элементов, говорят о топологической изомерии таких диаграмм.

Однако в диаграммах рис. XXIX.15, *а* и *б* есть и существенное различие, выражающееся в неодинаковом расположении секущих. И в том, и в другом случаях эти секущие элементы образуют особые звезды, причем при растворном типе (см. рис. XXIX.15, *а*) вершина такой звезды *C* служит

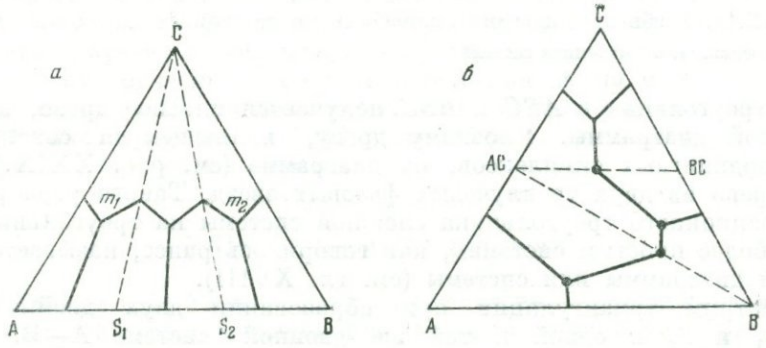


Рис. XXIX.15. Разбиение диаграмм тройных систем с образованием двух соединений
а — диаграмма растворного типа; *б* — с реакцией вытеснения

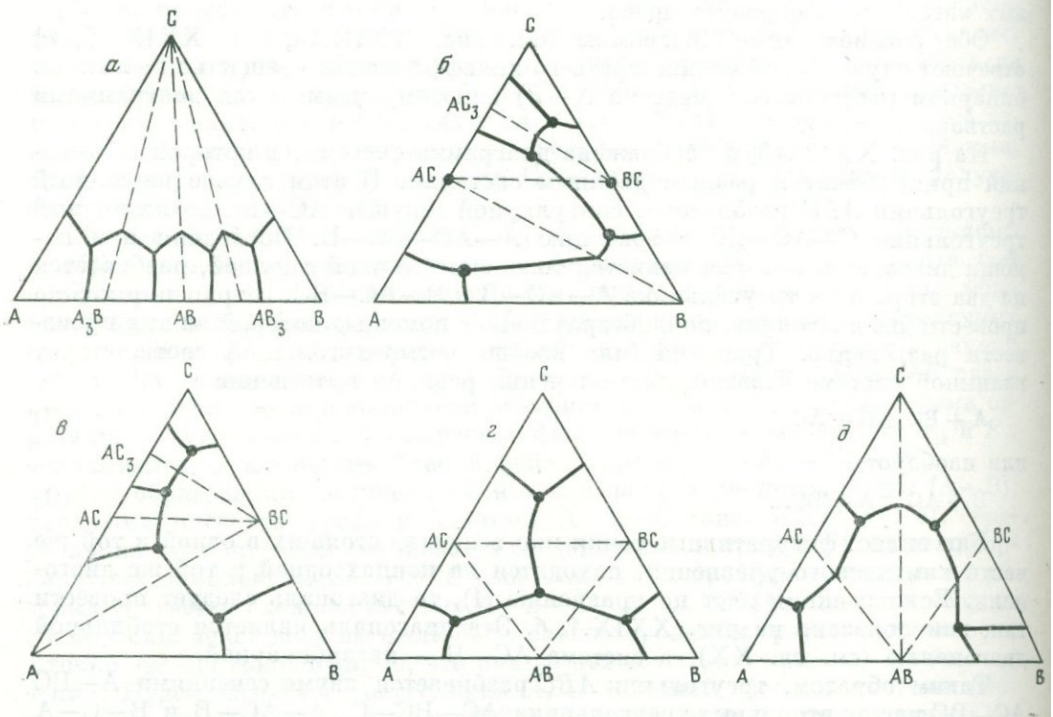


Рис. XXIX.16. Разбиение диаграмм тройных систем с образованием двойных соединений

одновременно и вершиной основного треугольника, т. е. является фигуративной точкой одного из компонентов. При типе же вытеснения вершина указанной звезды лежит на стороне AC основного треугольника и является фигуративной точкой соединения AC, принимающего участие в реакции вытеснения.

На рис. XXIX.16 изображены примеры сечения основного треугольника тремя секущими, что отвечает случаю образования в тройной системе A—B—C трех двойных соединений. Из рассмотрения этих фигур очевидно, как разнообразно может быть расположение элементов диаграммы в зависимости от реакций соединения, вытеснения и обмена, протекающих в системе.

Диаграмма на рис. XXIX.16, *а* относится к растворному типу. Диаграммы рис. XXIX. 16, *б* и *в* отвечают случаю образования соединений AC, AC_3 и BC. Но в системе, изображенной на диаграмме (см. рис. XXIX. 16, *б*, *в*), может идти реакция

$$AC_3 + 2B = AC + 2BC. \qquad (III)$$

Чтобы уяснить это, достаточно обратить внимание на четырехугольник AC_3—BC—B—AC со стабильной диагональю AC—BC.

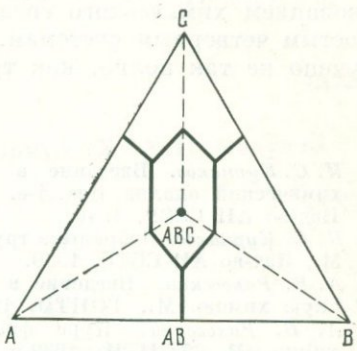


Рис. XXIX.17. Разбиение диаграммы тройной системы с образованием тройного соединения

В системе, изображенной на рис. XXIX.16, *в*, возможна реакция (II), на что указывает четырехугольник A—AC—BC—B со стабильной диагональю A—BC. Диаграммы на рис. XXIX.16, *г* и *д* отвечают образованию соединений AC, AB и BC. Но в системе, изображенной на рис. XXIX.16, *г*, возможны следующие реакции:

$$AB + 2C = AC + BC, \qquad (IV)$$

$$BC + 2A = AB + AC, \qquad (V)$$

$$AC + 2B = AB + BC, \qquad (VI)$$

на что указывают соответственно четырехугольники C—BC—AB—AC, A—AC—BC—AB и B—AB—AC—BC. В системе же, изображенной на рис. XXIX.16, *д*, может идти реакция

$$AC + BC = AB + 2C, \qquad (VII)$$

на что указывает четырехугольник AB—AC—C—BC. Эта реакция обратна реакции (IV) предыдущей системы.

Если считать, что C в системах, изображенных на рис. XXIX.16, *г* и *д* — растворитель (вода), то в них имеет место равновесие несольватированной (безводной) соли AB с сольватами (гидратами) AC и BC веществ A и B.

Рисунок XXIX.17 дает понятие о триангуляции диаграммы в случае образования тройного соединения ABC.

Укажем на три правила, соблюдение которых необходимо при триангуляции диаграммы тройной системы.

1. Фигуративные точки двойных и тройных соединений должны располагаться в вершинах вторичных треугольников. Поэтому точки пересечения сингулярных секущих друг с другом или со сторонами первичного треугольника являются фигуративными точками реально существующих (устойчивых или неустойчивых) химических соединений.

2. Каждому вторичному треугольнику должна соответствовать взаимная с ним трехлучевая фазовая звезда с центром в эвтектической или эвто-

нической точке. Конечно, это правило может нарушаться, если имеет место образование твердых растворов.

3. Сингулярные секущие должны исходить из всех точек двойных и тройных соединений данной системы.

Способом, аналогичным описанному выше для тройных систем, можно образовать древа и в системах с большим числом компонентов. В частности, в простой четверной системе координатным симплексом является тетраэдр. Поэтому операция разбиения основного тетраэдра четверной системы с образованием химического соединения на вторичные тетраэдры, отвечающие простым четверным системам, носит название тетраэдрации. Это разбиение изучено не так полно, как триангуляция тройных систем.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Н. С. Курнаков.* Введение в физико-химический анализ. Изд. 4-е. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1940.
2. *Н. С. Курнаков.* Избранные труды, т. I. М., Изд-во АН СССР, 1960.
3. *А. В. Раковский.* Введение в физическую химию. М., ГОНТИ, 1938.
4. *А. В. Раковский.* Курс физической химии. М., ГОНТИ, 1939.
5. *Я. И. Герасимов, В. П. Древинг, Е. А. Еремин, А. В. Киселев, В. П. Лебедев, Г. М. Панченков.* Курс физической химии. М., Госхимиздат, 1963.
6. *Д. И. Менделеев.* Исследование водных растворов по удельному весу. Избр. соч., т. III. Л., Госхимтехиздат, 1934.

Глава XXX

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ТЕОРИИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ГОМОГЕННЫХ СИСТЕМ

Перед физико-химическим анализом в области гомогенных систем чаще всего ставится задача обнаружения и определения концентраций образующихся соединений. В этой главе излагаются основные положения, выдвинутые в работах Степанова [1]. На основании закона действующих масс можно вывести уравнения выхода образующегося химического соединения, а затем, используя связь между выходом и данным свойством, можно получить уравнение кривой состав—свойство.

XXX.1. Изотермы выхода соединения в двойной системе

Пусть в системе из двух компонентов A и B образуется химическое соединение по уравнению

$$pA + qB \rightleftarrows A_pB_q. \qquad (I)$$

Состав исходной смеси выразим так: x мольных долей A и $(1 - x)$ мольных долей B; в 1 моле исходной смеси образуется y молей соединения A_pB_q. Величина y — выход соединения в молях из 1 моля исходной смеси. Так как p молей A, соединяясь с q молями B, дают 1 моль соединения A_pB_q, то из 1 моля исходной смеси остается $x - py$ молей A и $1 - x - qy$ молей B и образуется y молей A_pB_q.

Поэтому из 1 моля исходной смеси образуется всего $x - py + 1 - x - qy + y = 1 - (p + q - 1)y$ молей, и состав равновесной смеси в мольных

долях выразится следующим образом:

$$\gamma_A = \frac{x - py}{1-(p+q-1)y}; \quad \gamma_B = \frac{1-x+qy}{1-(p+q-1)y}; \quad \gamma_{A_pB_q} = \frac{y}{1-(p+q-1)y}, \tag{XXX.1}$$

где γ с индексом — мольная доля для соответствующего вещества в равновесной смеси.

Закон действующих масс для реакции, выраженной уравнением (I), запишем так:

$$\frac{\gamma_{A_pB_q}}{\gamma_A^p \gamma_B^q} = K. \tag{XXX.2}$$

Подставляя в эту формулу значения γ из формул (XXX.1), получим

$$\frac{y[1-(p+q-1)y]^{p+q-1}}{(x-py)^p(1-x-qy)^q} = K \tag{XXX.3}$$

или после освобождения от знаменателя

$$y[1-(p+q-1)y]^{p+q-1} - K(x-py)^p(1-x-qy)^q = 0. \tag{XXX.4}$$

Это уравнение дает связь между составом исходной смеси, выходом соединения и константой равновесия, а так как последняя зависит от температуры и является постоянной при постоянной температуре, то уравнение (XXX.4) или (XXX.3) является уравнением изотермы выхода. Степень его равна $p + q$, т. е. числу атомов, входящих в одну молекулу соединения. Если $K = \infty$, т. е. при полном отсутствии диссоциации образующегося соединения, знаменатель в формуле (XXX.3) обращается в нуль, и уравнение (XXX.4) распадается на два:

$$\begin{aligned} (x-py)^p &= 0; \\ (1-x-qy)^q &= 0, \end{aligned} \tag{XXX.5}$$

что отвечает распадению кривой изотермы реакции на два пучка. Один из них состоит из p, а другой — из q совпадающих прямых, и они пересекаются в точке D, которая поэтому будет узловой точкой кратности $p + q$.

Решая совместно уравнения (XXX.5), получаем координаты этой точки

$$\begin{aligned} x &= \frac{p}{p+q}; \\ y &= \frac{1}{p+q}, \end{aligned} \tag{XXX.6}$$

откуда видно, что точка [1] D отвечает составу образующегося химического соединения, так как $p/(p + q)$ — мольная доля компонента A в этом соединении; ордината этой точки, т. е. выход соединения при смешении компонентов в стехиометрическом отношении, составляет такую долю от единицы, знаменатель которой равен числу атомов в одной молекуле соединения. В данном случае диаграмма изотермы реакции состоит из двух прямых (точнее, двух пучков совпадающих прямых), пересекающихся в точке D, которая является сингулярной, или дальтоновской, так как эта точка — особая (в геометрическом смысле); кроме того, отвечающий ей состав не изменяется при изменении условий равновесия, при которых наше соединение не диссоциировано, что видно из первой формулы (XXX.6).

При $K = 0$, т. е. при полной диссоциации образующегося соединения (или отсутствии его образования), числитель в формуле (XXX.3)

[1] График кривой будет дан ниже.

обращается в нуль, и изотерма распадается на две параллельные прямые

$$y = 0;$$
$$[1 - (p + q - 1)\,y]^{p+q-1} = 0. \qquad \text{(XXX.7)}$$

Второе из этих уравнений выражает не одну прямую, а целый пучок из $p + q - 1$ совпадающих прямых. Реальное значение имеет лишь первое уравнение. В самом деле, решая второе из этих уравнений, получаем значение выхода

$$y = \frac{1}{p + q - 1};$$

с другой стороны, максимальный выход равен $1/(p + q)$. Величина $\frac{1}{p+q-1} > \frac{1}{p+q}$, так как числа p и q—целые и положительные, и, значит, $p + q - 1 < p + q$. Следовательно, второе уравнение (XXX.7) дает выход больше максимального, что является абсурдом. Первое же уравнение (XXX.7) является уравнением оси x, так как в отсутствие образования соединения выход его равен нулю.

Промежуточный случай $\infty > K > 0$ отвечает частичной диссоциации образующегося соединения, большей или меньшей в зависимости от величины K. Изотерма выхода будет плавной кривой, проходящей между осью x и двумя указанными выше пересекающимися прямыми (XXX.5), т. е. она в данном случае занимает промежуточное положение между двумя крайними, когда $K = \infty$ и $K = 0$.

Таким образом, получаем подтверждение учения Н. С. Курнакова о сингулярной точке: на кривой состав—свойство, в данном случае на кривой состав—выход, недиссоциированному соединению отвечает сингулярная точка; если же соединение частично диссоциировано, то кривая состав—свойство является плавной и не имеет сингулярной точки.

Рассмотрим некоторые частные случаи.

1. Пусть образуется соединение AB в результате реакции, идущей по уравнению

$$A + B \rightleftarrows AB. \qquad \text{(II)}$$

В этом случае $p = q = 1$.

Подставляя это значение в формулу (XX.4), получаем уравнение изотермы выхода

$$Kx^2 - (K + 1)\,y^2 - Kx + (K + 1)\,y = 0. \qquad \text{(XXX.8)}$$

Это — обычная гипербола (второго порядка).

Если константа равновесия $K = \infty$, что соответствует необратимости реакции (II), т. е. образованию недиссоциированного соединения AB, то уравнение (XXX.8) распадается на два:

$$x - y = 0; \qquad 1 - x - y = 0. \qquad \text{(XXX.9)}$$

На рис. XXX.1 построены прямые, выражающиеся уравнениями (XXX.9), причем осью абсцисс служит прямая BA, осью ординат — прямая BC, а началом координат — точка B. Первая из прямых (XXX.9) изобразится диагональю BE квадрата $ABCE$, а вторая — диагональю того же квадрата AC. Эти две прямые пересекаются в сингулярной точке D, совпадающей с центром квадрата. Если $K = 0$, то, как было указано выше, изотерма выхода сливается с осью x. Если K принимает промежуточное значение между 0 и ∞, что отвечает частичной большей или меньшей диссоциации соединения AB, то для изотерм выхода получим семейство гипербол; части их, имеющие физическое значение, лежат между осью состава и двумя указанными выше диагоналями квадрата; некоторые из них (для $K = 0{,}1$; 3 и 99)

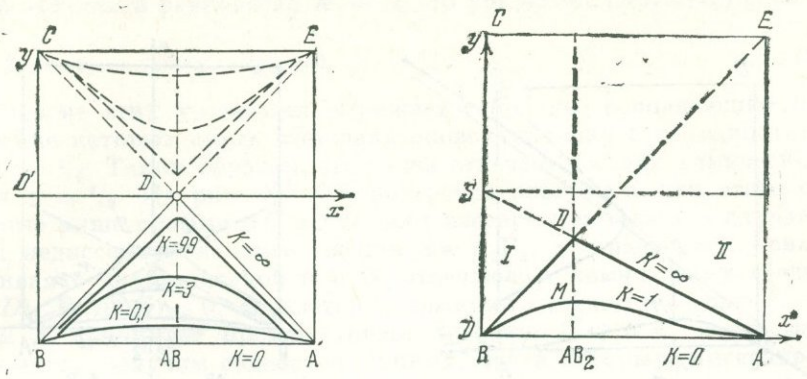


Рис. XXX.1. Изотермическая диаграмма выхода соединения AB в системе B—A в зависимости от значения константы равновесия K

Пунктир — изотермы растворимости третьего индифферентного вещества в двойной системе B—A

Рис. XXX.2. Изотермическая диаграмма выхода соединения AB_2 в системе B—A в зависимости от значения константы равновесия K

изображены на рис. XXX.I. Центром всех этих гипербол является точка D квадрата $ABCE$. Изотермы, изображаемые гиперболами, относятся к несингулярному типу, что отвечает частичной диссоциации соединения AB. Если K велико, т. е. реакция (II) близка к необратимой, то гиперболы близки к диагоналям квадрата. Если K уменьшается, то угол между асимптотами гиперболы увеличивается, и последняя все более отходит от центра, постепенно приближаясь к слиянию с осью состава, что наступает при $K = 0$, т. е. при полной диссоциации соединения AB. Предельными положениями гипербол будут, с одной стороны, сингулярная изотерма ($K = \infty$; соединение совершенно не диссоциировано), с другой — ось состава ($K = 0$; соединение совсем не образуется). На рис. XXX.1 пунктиром показаны части диаграммы, значение которых будет указано ниже.

2. Пусть теперь образуется соединение AB_2 в результате реакции

$$A + 2B \rightleftarrows AB_2. \qquad \text{(III)}$$

В этом случае $p = 1$; $q = 2$. Подставляя эти значения в формулу (XXX.3), получим уравнение изотермы выхода

$$Kx^3 + 3Kx^2y - 4(K+1)y^3 - 2Kx^2 - 2Kxy + 4(K+1)y^2 + Kx - (K+1)y = 0. \qquad \text{(XXX.10)}$$

Это уравнение так называемой недостаточной гиперболы третьего порядка.

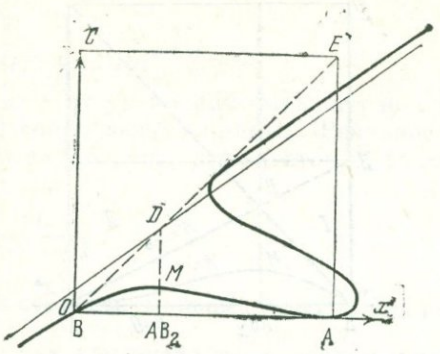
Если константа равновесия $K = \infty$, что соответствует необратимости реакции (III), или, другими словами, образованию недиссоциированного соединения AB_2, то уравнение (XXX.10) распадается на два следующих уравнения:

$$x - y = 0; \quad (1 - x - 2y)^2 = 0, \qquad \text{(XXX.11)}$$

т. е. на три уравнения первой степени [1].

На рис. XXX.2 построены прямые, выражаемые уравнениями (XXX.11), причем эта фигура построена так же, как и изображенная на рис. XXX.1. Первая из прямых I (XXX.11) на рис. XXX.2 является диагональю BE квадрата $ABCE$. Две совпадающие прямые II (см. рис. XXX.2) проходят

[1] Второе уравнение есть совокупность двух совпадающих уравнений первой степени.



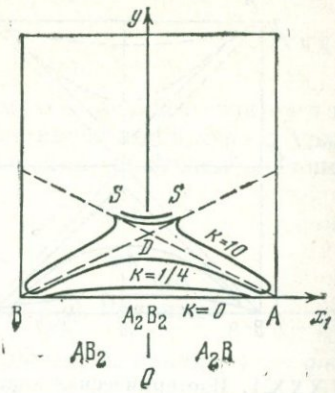


Рис. XXX.3. Изотермическая диаграмма выхода соединения AB_2 в системе AB_2—A при $K = 1$
Дана полная кривая с нереальными ее частями

Рис. XXX.4. Изотермическая диаграмма выхода соединения A_2B_2 в системе B—A в зависимости от значения константы равновесия (даны кривые для $K = 0$; $^1/_4$ и 10)

через фигуративную точку компонента A ($x = 0$, $y = 0$) и через точку S с координатами $x = 0$, $y = {}^1/_2$. Эти прямые пересекаются в сингулярной точке D с абсциссой $x = {}^1/_3$, т. е. отвечающий ей состав представляет собой состав образующегося соединения AB_2; таким образом, изотерма выхода в этом случае — сингулярная кривая с сингулярной точкой, отвечающей составу химического соединения. Кратность этой точки — три, т. е. равна числу атомов в молекуле соединения.

При $K = 0$ изотерма выхода сливается с осью состава.

Для промежуточных случаев, при $0 < K < \infty$, что отвечает частичной диссоциации соединения AB_2, для изотермы выхода получается семейство кривых, одна из которых (для $K = 1$) изображена отдельно на рис. XXX.3; точки этой кривой обозначены теми же буквами, что на рис. XXX.2. В этом случае кривая с формой серпантина имеет одну вещественную асимптоту, которая проходит через точку D сингулярной изотермы.

Физический смысл имеет лишь отрезок BMA изотермы выхода, причем M лежит на ординате, отвечающей составу химического соединения AB_2. Соответствие максимальной точки изотермы выхода составу химического соединения имеет место не только в этом случае, а вообще для любой реакции типа (I.). При возрастании K точка M (максимум) стремится к совпадению с точкой D, а кривая — к совпадению с парой пересекающихся прямых BD и AD. Наоборот, при уменьшении K точка M понижается, а кривая стремится к совпадению с осью состава.

Рассмотрим случай образования соединения A_2B_2 в результате реакции, идущей по уравнению

$$2A + 2B \rightleftarrows A_2B_2. \qquad (IV)$$

В этом случае $p = q = 2$.

Подставляя эти значения в формулу (XXX.4), получаем уравнение выхода

$$Kx^4 - 8Kx^2y^2 + (16K + 27)\,y^4 + 4Kx^2y - (16K + 27)\,y^3 - {}^1/_2Kx^2 + (6K + 9)\,y^2 - \\ - (K + 1)\,y + {}^1/_{16}K = 0. \qquad (XXX.12)$$

Это уравнение некоторой кривой четвертого порядка.

Если константа равновесия $K = \infty$, то уравнение (XXX.12) распадается на два:

$$(x - 2y)^2 = 0; \qquad (1 - x - 2y)^2 = 0. \tag{XXX.13}$$

Каждое из этих уравнений выражает собой две совпадающие прямые, пересечение которых опять дает дальтоновскую точку с координатами $x = {}^1/_2$, $y = {}^1/_4$. Таким образом, эта точка отвечает составу химического соединения $x = {}^1/_2$. На рис. XXX.4 построена диаграмма для этого случая. Указанные выше прямые AD и BD дают изотерму выхода для случая образования недиссоциированного соединения A_2B_2; эта изотерма — сингулярная кривая с дальтоновской точкой, отвечающей химическому соединению (точка D). Если $K = 0$, то изотерма реакции сливается с осью x.

Если K принимает промежуточное значение $0 < K < \infty$, то для изотермы выхода получим семейство кривых, части которых, имеющие реальное значение, лежат между осью выхода и указанными выше прямыми AD и BD. На рис. XXX.4 изображены две такие изотермы для $K = {}^1/_4$ и 10.

Приведенные выводы принадлежат Степанову [1], но некоторые из них были сделаны Усановичем [2].

XXX.2. Вывод изотерм свойств гомогенных двойных систем

Если, помимо уравнения изотермы выхода

$$f(x, y) = 0, \tag{XXX.14}$$

принять во внимание уравнение, выражающее зависимость между выходом соединения y и данным свойством η, — так называемое уравнение связи

$$\psi(y, \eta) = 0, \tag{XXX.15}$$

и исключить из обоих этих уравнений выход y, то получится уравнение изотермической диаграммы состав—свойство

$$\varphi(x, \eta) = 0. \tag{XXX.16}$$

Кривая состав—свойство может быть получена из кривой выхода соответствующей деформацией ординат, что отвечает замене выхода значением свойства по уравнению связи (XXX.15). К сожалению, уравнение связи может быть получено в настоящее время лишь для весьма небольшого числа свойств. В качестве такого свойства Н. И. Степановым была выбрана изотермическая растворимость третьего индифферентного вещества в бинарном растворителе, компоненты которого образуют химическое соединение. Он указывает, что, исходя из логарифмики Шредера—Ле-Шателье, можно показать, что при $K = 0$ и $K = \infty$, т. е. при полном отсутствии образования соединения, или, наоборот, при образовании недиссоциированного соединения, имеет место так называемый закон постоянства изотермической молекулярной растворимости. Этот закон утверждает, что отношение числа молей растворенного твердого вещества η к числу молей растворителя, хотя бы и сложного, постоянно, т. е.

$$\frac{\eta}{1 - (p + q - 1)\,y} = k. \tag{XXX.17}$$

Здесь η — число молей третьего индифферентного компонента, растворенных в 1 моле растворителя (считая, что состав его выражается составом исходной смеси, т. е. x молей A и $1 - x$ молей B); p и q — коэффициенты в химическом уравнении (I); y — выход соединения, т. е. число молей A_pB_q, образующихся в 1 моле исходной смеси; k — число молей третьего индифферентного вещества, растворенных в одном моле растворителя, причем расчет ведется на 1 моль равновесной смеси.

Закон постоянства изотермической молекулярной растворимости утверждает постоянство k при постоянной температуре; при этом η — переменно, так как знаменатель в формуле (XXX.17) — переменная величина.

Уравнение (XXX.17) есть уравнение связи для данного случая. Н. И. Степанов считает, что этот закон может быть распространен и на тот случай, когда в бинарной системе, являющейся растворителем, образуется частично диссоциированное химическое соединение. Исключая y из уравнений (XXX.4) и (XXX.17), получаем уравнение изотермы растворимости

$$\frac{(p+q-1)^{p+q-1}(k-\eta)\,\eta^{p+q-1}}{[k(p+q-1)x+p\eta-kp)^{p}]\,[k(1-p-q)x+q\eta+k(p-1)]^{q}}=K. \qquad \text{(XXX.18)}$$

Если $K=\infty$, т. е. если реакция идет до конца, уравнение (XXX.18) распадается на два:

$$[k(p+q-1)x+p\eta-kp]^{p}=0;$$

$$[k(1-p-q)x+q\eta+k(p-1)]^{q}=0,$$

которые можно переписать так:

$$\left[\eta+\frac{k}{p}(p+q-1)x-k\right]^{p}=0;$$
$$\left[\eta-\frac{k}{q}(p+q-1)x+\frac{k}{q}(p-1)\right]^{q}=0. \qquad \text{(XXX.19)}$$

Из уравнений (XXX.19) видно, что в случае необратимости реакции (I) изотерма растворимости третьего индифферентного вещества распадается на два пучка совпадающих прямых, каждый из которых содержит столько отдельных прямых, сколько атомов соответствующего компонента входит в одну молекулу соединения. Эти два пучка пересекаются в сингулярной точке D, отвечающей составу химического соединения, так как при совместном решении уравнений (XXX.19) получаем $x=p/(p+q)$, что отвечает составу соединения A_pB_q.

Для упрощения дальнейших рассуждений примем за единицу растворимости растворимость индифферентного вещества в 1 моле растворителя (при расчете на состав равновесной смеси), что отвечает равенству $k=1$. Тогда формула (XXX.17) запишется так:

$$\frac{\eta}{1-(p+q-1)y}=1, \qquad \text{(XXX.20)}$$

откуда получаем

$$\eta=1-(p+q-1)y.$$

На рис. XXX.5, *а* изображена диаграмма растворимости для случая $K=\infty$ (отсутствие диссоциации), а на рис. XXX.5, *б* — для случая $K=1$, когда образуется соединение AB_2.

В нижней части рисунков показаны изотермы выхода (с ординатой y), а в верхней — изотермы растворимости (с ординатой η). Построение последних производится следующим образом: перемещаем ось абсцисс (ось состава) параллельно своему прежнему направлению так, чтобы она прошла через точку D, т. е. передвинем ее вверх на расстояние $1/(p+q)$. Абсциссы при этом не изменятся; новые ординаты назовем: для изотермы выхода — V, а для изотермы растворимости — E. Величина V будет отрицательна, так как она откладывается вниз; однако мы будем иметь дело с ее абсолютной величиной, которую будем обозначать общепринятым знаком $|V|$. Новые и старые ординаты будут связаны друг с другом таким образом:

$$y=\frac{1}{p+q}-|V| \quad \text{или} \quad |V|=\frac{1}{p+q}-y \qquad \text{(XXX.21)}$$

и

$$E = \eta - \frac{1}{p+q} \quad \text{или} \quad \eta = \frac{1}{p+q} + E. \tag{XXX.22}$$

Подставив в формулу (XXX.20) значения y и η из формул (XXX.21) и (XXX.22), получим

$$E + \frac{1}{p+q} = 1 - (p+q-1)\left(\frac{1}{p+q} - |V|\right),$$

или, упрощая,

$$E = (p+q-1)|V|. \tag{XXX.23}$$

Полученная формула (XXX.23) показывает, что E кратно $|V|$. Далее из формулы (XXX.23) получаем

$$E + |V| = (p+q)|V|, \tag{XXX.24}$$

т. е. расстояние $E + |V|$ по вертикали между любой точкой изотермы растворимости и соответствующей точкой изотермы выхода при принятом нами способе изображения равно $|V|$, растянутому во столько раз, сколько атомов входит в молекулу соединения. Это дает возможность простого построения изотермы растворимости третьего индифферентного вещества в бинарном растворителе для случая образования в последнем химического соединения (недиссоциированного или диссоциированного), если за единицу растворимости принять растворимость индифферентного вещества в 1 моле растворителя (при расчете на равновесную смесь).

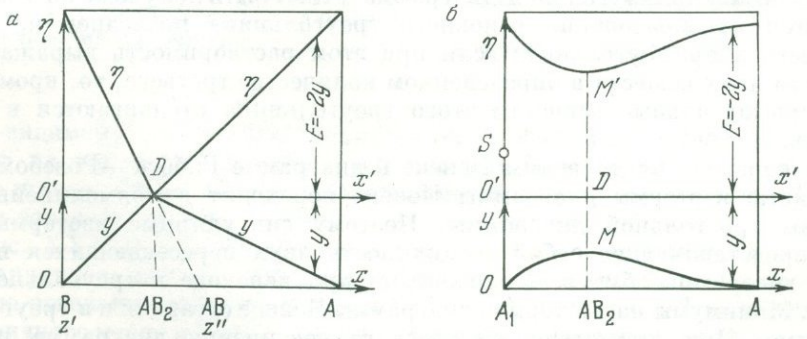


Рис. XXX.5. Теоретические диаграммы растворимости третьего индифферентного вещества в двойной системе B—A, в которой образуются недиссоциированное соединение, $K = \infty$ (*а*) и соединение AB_2, $K = 1$ (*б*)

Эти рассуждения справедливы не только для случая образования соединения AB_2, но и в общем случае при образовании соединений вида A_pB_q.

При указанном способе изображения точки обеих диаграмм (выхода и растворимости) совпадают, так как в системе координат (x, V) ордината для сингулярной точки изотермы выхода равна нулю (так как она лежит на оси абсцисс), а из формулы (XXX.23) следует, что и ордината сингулярной точки изотермы растворимости в этом случае тоже равна нулю. Может быть, станет еще яснее, если решить совместно уравнения (XXX.19), положив в них $k = 1$. При этом получится $x = p/(p+q)$ и $\eta = 1/(p+q)$, что совпадает со значением координат x и y для сингулярной точки изотермы выхода по формулам (XXX.6).

Рассмотрим теперь случаи, когда образуются соединения AB и AB_2. При образовании соединения AB $p = q = 1$, и формула (XXX.23) принимает вид

$$E = |V|,$$

т. е. изотерма растворимости является отражением изотермы выхода в плоском зеркале, проходящем через новую ось абсцисс $O'Dx$ (см. рис. XXX.1) перпендикулярно к плоскости чертежа. Обе изотермы для этого случая изображены на рис. XXX.1, причем сплошными линиями изображены изотермы выхода, а пунктиром—изотермы растворимости для $K = \infty$; 99; 3; 0,1 и 0.

Случай образования соединения AB_2 показан на рис. XXX.5, *а* ($K = \infty$) и рис. XXX.5, *б* ($K = 1$). Здесь $p = 1$, $q = 2$, и формула (XXX.23) принимает вид

$$E = 2|V|,$$

т. е. изотерма растворимости представляет собой растянутое в два раза в вертикальном направлении (расположенное в два раза дальше от зеркала) отражение изотермы выхода в плоском зеркале $O'Dx$, проходящем через новую ось абсцисс перпендикулярно к плоскости чертежа. Вспомогательные точки на старой оси абсцисс, через которые проходят продолжения ветвей сингулярной изотермы растворимости, отмечены на рис. XXX.5, *а* знаками z' и z''.

На рис. XXX.1, как и на рис. XXX.5, изображение растворимости показано по способу Иенеке, характерной особенностью которого является то, что растворимость третьего вещества определяется числом молей его, растворимых в одном моле исходной смеси. На практике растворимость в тройной системе изображают также при помощи треугольной диаграммы Гиббса—Розебома или при помощи прямоугольной системы координат. Переход от одного из последних способов к другому не представляет затруднений, так как прямоугольная диаграмма может быть получена из треугольной путем преобразования основного треугольника последней из равностороннего в прямоугольный; если при этом растворимость выражают количеством двух веществ в определенном количестве третьего, то, кроме того, две непрямоугольные вершины этого треугольника отодвигаются в бесконечность.

При переходе от диаграмм Иенеке к диаграмме Гиббса —Розебома прямолинейные изотермы диаграммы Иенеке переходят в прямолинейные же изотермы треугольной диаграммы. Поэтому сингулярные изотермы $K = \infty$, представляющие собой совокупность двух пересекающихся прямых первой диаграммы, будут аналогичными при переходе к треугольной диаграмме. Минимумы на изотермах диаграммы Иенеке остаются и в треугольной диаграмме. При отсутствии химического соединения диаграмма изотерм растворимости третьего вещества в смеси двух первых будет иметь вид, изображенный на рис. XXX, 6, *а* (изотермы для разных температур на диаграмме изображены прямыми линиями).

Рисунок XXX.6, *б* изображает аналогичную диаграмму растворимости в случае образования недиссоциированного соединения A_2B_2, а рис. XXX.6, *в* — в случае образования того же, но частично диссоциированного соединения.

Интересно, что в случае образования соединения (см. рис. XXX.6, *в*) последнему отвечает складка не только в его поле, но и в поле третьего компонента, что видно по форме изотерм.

Эти теоретические выводы были подтверждены изучением растворимости нафталина (третье индифферентное вещество) в системе аллиловое горчичное масло—анилин (Н. И. Степанов и С. В. Липин), в которой образуется недиссоциированное соединение — аллилфенилтиомочевина. Изотермы растворимости этой системы (рис. XXX.7) близки к прямым линиям, которые соответственно пересекаются попарно на прямой, соединяющей фигуративные точки химического соединения (аллилфенилтиомочевина: 50 мол. % аллилового горчичного масла и 50 мол.% анилина) и третьего индифферентного вещества.

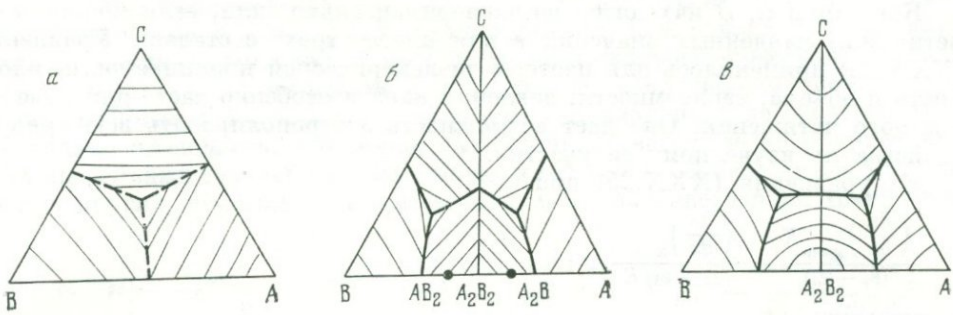


Рис. XXX.6. Теоретические диаграммы растворимости третьего индифферентного вещества в двойной системе B—A

а — тройная система с простой эвтектикой $K = 0$;

б — тройная система с образованием недиссоциированного соединения A_2B_2, $K = \infty$;

в — тройная система с образованием частично диссоциированного соединения A_2B.

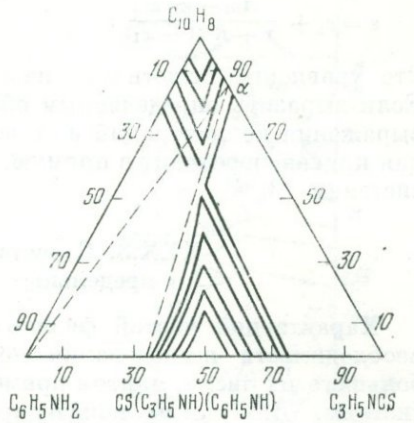


Рис. XXX.7. Изотермы растворимости нафталина в двойной системе аллиловое горчичное масло—анилин

По-видимому, аллилфенилтиомочевина — вещество ассоциированное и состоит из удвоенных молекул, так как если бы молекулы не были одинарны, то продолжения изотерм растворимости нафталина должны были бы пройти через точки компонентов — аллилового горчичного масла и анилина (см. рис. XXX.1). На самом деле эти продолжения пересекают ось аллиловое горчичное масло—анилин в двух точках, делящих ее на три части, которые отвечают следующим составам: 1 моль анилина +2 моля аллилового горчичного масла и 2 моля анилина + 1 моль аллилового горчичного масла; это доказывает, что в данном случае образуется соединение A_2B_2, а не AB.

Решетников [3, 4], пользуясь введенным им расширенным понятием парциальных молярных свойств (по Н. А. Измайлову, дифференциальных, см. примечание на стр. 425), получил уравнение изотерм для двойных несингулярных систем:

$$\varepsilon = \varepsilon_x + \frac{(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)_x^2 + \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial x}\right)_{x=0} k^2 x (1-x)}{x^2 + k^2 (1-x^2)^2 + \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial x}\right)_{x=0} k^2 + \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial x}\right)_{x=1} \frac{x(1-x)}{(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)}}. \qquad \text{(XXX.25)}$$

Путем преобразования уравнение приводится к виду, не содержащему K. Оно позволяет теоретически, в зависимости от $(d\varepsilon/dx)_{x=0}$ и $(d\varepsilon/dx)_{x=1}$ получить все виды несингулярных кривых состав—свойство по классификации Курнакова.

Уравнение (XXX.25) было приведено Решетниковым к виду, более удобному для использования:

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + \frac{(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)\,[x + \omega x (1-x)]}{x + \alpha (1-x) B_x (1-x)}. \qquad \text{(XXX.26)}$$

Константы α, B находятся из экспериментально (или, если можно, теоретически) найденных значений ε для смеси трех составов. Уравнение (XXX.26) применялось для изотерм диэлектрической проницаемости, плотности и объема, теплоемкости, давления пара и особенно часто для поверхностного натяжения. Оно дает возможность экстраполировать всю кривую свойства по изученному ее участку.

Из уравнения (XXX.25) при

$$\frac{\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial x}\right)_{x=0} K}{(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)} = \frac{\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial x}\right)_{x=1}}{(\varepsilon_2 - \varepsilon_1) K} = 1$$

получается

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + \frac{(\varepsilon_2 - \varepsilon_1) x}{x + K(1 - x_1)}. \qquad \text{(XXX.27)}$$

Это уравнение Решетников назвал обобщенным уравнением аддитивности. Если выразить определенным образом x (одним из существующих способов выражения концентраций или через какие-либо их функции), иррациональная кривая переходит в прямую. Уравнение (XXX.27) применимо ко многим системам [3, 4]

XXX.3. Сопоставление различных свойств в предельных случаях взаимодействия

Характерной чертой физико-химического анализа является признание необходимости исследования не одного свойства системы, но возможно большего их числа, притом применительно к разным агрегатным состояниям системы. Диаграммы конденсированного состояния, которым посвящена большая часть глав, дают сведения о продуктах кристаллизации, о концентрационных и температурных условиях их получения, а также в случае образования соединения о диссоциации (или ее отсутствии) при температуре плавления. Применение уравнения Шредера—Ле-Шателье или более сложного — Ван Лаара к отдельным ветвям диаграммы ликвидуса дает некоторые сведения о расплавах как концентрированных растворах (но только вблизи температуры плавления), об их отношении к идеальным растворам (об этом подробнее трактуют книги по теории растворов), но эта информация касается только температур, близких к плавлению.

Исследование свойств расплавов дает сведения об их состоянии при температурах, более удаленных от точки плавления. В течение ряда лет общепринятой была концепция, которая постулировала однозначность показаний различных свойств расплавов или жидких систем об их состоянии и предполагала их совпадение с данными диаграмм ликвидуса. Этой концепции соответствует рис. XXX.8, на котором изотермы внутреннего трения повторяют указания диаграмм плавкости об образовании соединения, о его состоянии в расплаве и дополнительно дают сведения об изменении этого состояния с температурой. В этом случае приведены данные, касающиеся системы с резко выраженными взаимодействиями компонентов. Для подобных систем и изотермы других свойств — плотности, показателя преломления дают также схожие указания, даже если авторы не считаются со способом выражения концентрации. О значении этих способов для вида получаемых кривых говорилось в гл. IV и XXVI. Конечно, наиболее убедительные указания получаются при соответствующем данному свойству способе выражения состава.

В настоящем разделе совершенно не рассматриваются расплавы металлов, солей, окислов, силикатов, их свойства и отношения к диаграммам плавкости. Этим объектам посвящены специальные монографии, в которых

учтена специфика веществ. Не затронуты также зависимости состав—свойства гомогенных газовых фаз и их конденсация, т. е. отношения к возникающим жидким фазам. Этим вопросам также посвящена обширная специальная литература. Перечисленные объекты, за исключением, может быть, расплавленных солей физико-химическим анализом пока не освоены. Можно только предвидеть, что общие положения, выведенные по крайней мере для предельных случаев жидких систем, в той или иной мере имеют значение и для других объектов, т. е. сохраняют свое значение особые точки, хотя

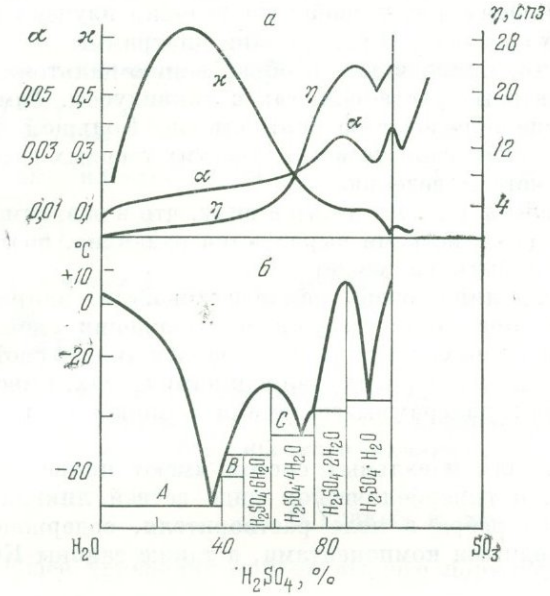


Рис. XXX.8. Диаграмма свойств системы серная кислота—вода

а: $\varkappa$ — изотерма проводимости (при 18° С);
α — кривая температурного коэффициента электропроводности (18—26° С), $\alpha = \frac{1}{\varkappa}\frac{d\varkappa}{dt}$;
η — изотерма вязкости;
б — диаграмма плавкости

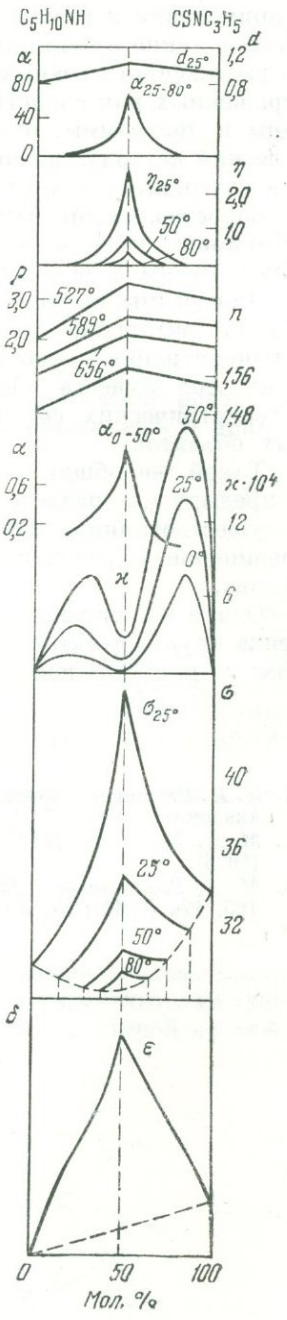


Рис. XXX.9. Диаграмма свойств системы пиперидин—аллиловое горчичное масло: плотности (d), вязкости (η) и ее температурного коэффициента ($\alpha_{25-80°}$), магнитного вращения (ρ), показателя преломления (n), проводимости ($\varkappa$) и ее температурного коэффициента ($\alpha_{0-50°}$), поверхностного натяжения (σ), коэффициента поглощения в УФ-области в спиртовом растворе (ε)

их характер резко изменяется при переходе от одних классов веществ к другим. Жидкие системы, подобные упомянутым, представляют собой модельные вещества.

На рис. XXX.9 приведены диаграммы, соответствующие предельным случаям образования соединений в системе пиперидин—аллиловое горчичное масло. В подобных системах разнообразны факторы, влияющие на вид кривых свойств.

Второе гомогенное состояние — твердые растворы — с точки зрения физико-химического анализа, т. е. с помощью диаграмм состав—свойство, в применении к возможно большему числу свойств и условий изучено преимущественно в металлических системах. В гл. XI даны диаграммы предельно выраженного взаимодействия, приводящего к образованию дальтонидов, отраженных как свойствами твердых растворов, так и ликвидусом. Там же даны и диаграммы, отвечающие образованию бертоллидов. Большой фактический материал по сопоставлению свойств металлических твердых растворов содержится в книгах по металловедению.

Сопоставляя диаграммы свойств, следует иметь в виду, что в зависимости от природы веществ связь между свойствами выражается различно, поэтому общей схемы этой зависимости быть не может.

Диаграммы состав—свойство лишь очень немногих свойств, например объема, энтальпии, энтропии, при соответствующем выражении свойства и концентрации имеют для идеальных систем вид, не зависящий от свойств и классов веществ. Основанные на строгих термодинамических выводах и геометрических соотношениях диаграммы состояния одинаковы для любых объектов.

Такой же общий характер для идеальных систем имеют приведенный в предыдущем разделе вывод о гиперболическом виде ветвей ликвидуса, о существовании сингулярного ребра в поле растворителя, содержащего соединение, образованное исходными компонентами, а также законы Коновалова.

Одной из основных задач физико-химического анализа является расширение круга объектов с классификацией их по свойствам идеальных систем, нахождение уравнения связи выхода соединения со свойством.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Н. И. Степанов.* Докл. Российской академии наук, 97 (1925).
2. *М. И. Усанович.* ДАН СССР, **1**, 378 (1935).
3. *М. А. Решетников.* Изв. СФХА, **19**, 165, 174 (1949); **28**, 9 (1958).
4. *М. А. Решетников.* Сб. «Физическая химия поверхностных явлений при высоких температурах». Киев, «Наукова думка», 1971, стр. 8.

ПРИЛОЖЕНИЯ

1. О некоторых свойствах кривых

Если кривая задана уравнением

$$y = f(x), \tag{1.1}$$

то она в точке x_0 обращена вверх вогнутостью, если

$$\left(\frac{d^2y}{dx^2}\right)_{x=x_0} > 0, \tag{1.2}$$

или выпуклостью, если

$$\left(\frac{d^2y}{dx^2}\right)_{x=x_0} < 0. \tag{1.3}$$

Кривая имеет точку перегиба (x_0), если

$$\left(\frac{d^2y}{dx^2}\right)_{x=x_0} = 0. \tag{1.4}$$

Если (1.4) имеет место не для одной точки, а для целого интервала значений x, то это значит, что с этого интервала кривая обращается в прямую (см. в курсах математического анализа).

2. О кривых второго порядка

Общее уравнение кривой второго порядка:

$$a_{11}x^2 + 2a_{12}xy + a_{22}y^2 + 2a_{13}x + 2a_{23}y + a_{33} = 0. \tag{2.1}$$

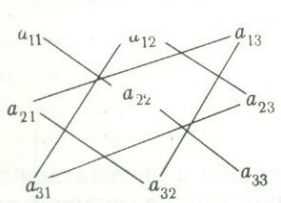
Этим уравнением выражаются: 1) эллипс (в частности, окружность), 2) гипербола, 3) парабола, 4) совокупность двух пересекающихся прямых, 5) совокупность двух параллельных (в частности, двух совпадающих) прямых. В двух последних случаях говорят, что кривая второго порядка распадается на пару прямых.

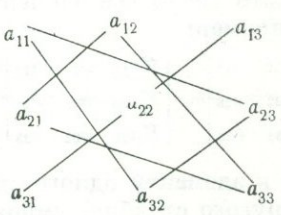
Вопрос о распадении кривой второго порядка решается величиной дискриминанта общего уравнения второго порядка:

$$\Delta = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{vmatrix} = a_{11}a_{22}a_{33} + a_{12}a_{23}a_{31} + a_{13}a_{21}a_{32} - a_{31}a_{22}a_{13} - a_{11}a_{23}a_{32} - a_{12}a_{21}a_{33}. \tag{2.2}$$

Значение a с индексом, ограниченное слева и справа вертикальными линиями, называется независимым детерминантом, или определителем третьего порядка (первый индекс указывает на номер строки, а второй на номер столбца).

Его можно вычислить по схеме





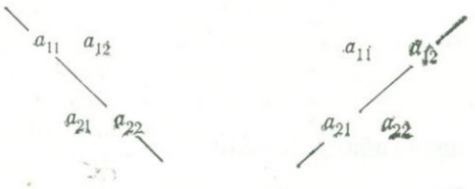
Берутся произведения по три отдельных члена, соединенных на схемах прямыми, причем полученные произведения из правой схемы берут со знаком (+), а из левой схемы со знаком (—). Суммированием образовавшихся членов получают значения детерминанта третьего порядка.

Если $\Delta = 0$, то имеет место распадение; если же $\Delta \neq 0$, то распадения нет.

Вид кривых определяется величиной дискриминанта старших членов:

$$\delta = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{vmatrix} = a_{11}a_{22} - a_{12}a_{21}. \tag{2.3}$$

Значение a с индексом, ограниченное слева и справа вертикальными линиями, называется детерминантом, или определителем второго порядка, его находят по схеме.



Берут произведения по два: отделенные члены соединяют на схемах прямыми, причем построенные произведения из правой схемы берут со знаком (+), а слева — со знаком (—). Суммированием таким образом членов получают определитель второго порядка.

При отсутствии распадения, если $\delta > 0$, то имеем эллипс, если $\delta = 0$ — параболу, если $\delta < 0$ — гиперболу.

3. О некоторых свойствах определителей

Скажем несколько слов о свойствах определителей и об определителях высшего порядка. Эти сведения потребуются для пояснения отдельных вопросов, рассматриваемых далее.

1. Значение определителей не изменяется, если строки сделать столбцами, а столбцы строками при соблюдении порядка следования; например:

$$\begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{21} \\ a_{12} & a_{22} \end{vmatrix}$$

и

$$\begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{21} & a_{31} \\ a_{12} & a_{22} & a_{32} \\ a_{13} & a_{23} & a_{33} \end{vmatrix}$$

2. Определитель равен нулю, если все элементы любого столбца (или одной строки) равны нулю.

3. Чтобы умножить определитель на некоторое число, достаточно умножить на это число все элементы одного из столбцов (или одной из его строк); например:

$$K \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} Ka_{11} & a_{12} & a_{13} \\ Ka_{21} & a_{22} & a_{23} \\ Ka_{31} & a_{32} & a_{33} \end{vmatrix}$$

4. Если к элементу одного столбца какого-либо определителя прибавить элементы другого столбца, умноженные на одно и то же (положительное или

отрицательное) число, то числовое значение не изменяется; например:

$$\begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} a_{11}+Ka_{12} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21}+Ka_{22} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31}+Ka_{32} & a_{32} & a_{33} \end{vmatrix}$$

Такое же положение действительно и в отношении строк.

5. Определитель может быть разложен по элементам любого столбца или любой строки. При этом он окажется представленным в виде суммы произведений элементов указанного столбца (или строки), умноженной на так называемые миноры. Последние получают из исходного определителя путем вычеркивания одного столбца и одной строки, на пересечении которых стоит данный элемент. Указанные произведения берутся со знаком плюс, если сумма столбца и строки, на пересечении которых стоит упомянутый элемент, число четное, и со знаком минус, если это произведение нечетное число.

Пусть, например, надо разложить определитель третьего порядка

$$\begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{vmatrix}$$

по элементам первого столбца. Миноры, которые здесь требуются,

$$\begin{vmatrix} a_{22} & a_{23} \\ a_{32} & a_{33} \end{vmatrix}, \quad \begin{vmatrix} a_{12} & a_{13} \\ a_{32} & a_{33} \end{vmatrix}, \quad \begin{vmatrix} a_{12} & a_{13} \\ a_{22} & a_{33} \end{vmatrix}$$

Эти миноры получены вычеркиванием из определителя первого столбца, и, кроме того, первый минор соответствует первой строке, второй минор — второй строке и третий минор — третьей строке. Эти миноры следует умножить на соответствующие элементы первого столбца и суммировать полученные произведения. Причем первое произведение берется со знаком (+), так как первый элемент стоит на пересечении первого столбца и первой строки, сумма номеров которых $1+1=2$ (числа четные). Второе произведение надо взять со знаком (—), так как соответствующая сумма будет $1+2=3$ (число нечетное). Третье произведение опять со знаком (+), так как $1+3=4$ (число четное).

Таким образом, разложение нашего определителя A по элементам первого столбца будет иметь вид

$$A = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{vmatrix} = a_{11}\begin{vmatrix} a_{22} & a_{23} \\ a_{32} & a_{33} \end{vmatrix} - a_{21}\begin{vmatrix} a_{12} & a_{13} \\ a_{32} & a_{33} \end{vmatrix} + a_{31}\begin{vmatrix} a_{12} & a_{13} \\ a_{22} & a_{23} \end{vmatrix}$$

Кроме указанных определителей, существуют определители четвертого, пятого и высоких порядков. Все указанные правила действительны и для них. Вычисление их может быть выполнено разложением по элементам какого-либо столбца, либо строки. Например, для определителя четвертого порядка будем иметь (разлагаем по элементам первого столбца):

$$\begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} & a_{14} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} & a_{24} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} & a_{34} \\ a_{41} & a_{42} & a_{43} & a_{44} \end{vmatrix} = a_{11}\begin{vmatrix} a_{22} & a_{23} & a_{24} \\ a_{32} & a_{33} & a_{34} \\ a_{42} & a_{43} & a_{44} \end{vmatrix} - a_{21}\begin{vmatrix} a_{12} & a_{13} & a_{14} \\ a_{32} & a_{33} & a_{34} \\ a_{42} & a_{43} & a_{44} \end{vmatrix} + a_{31}\begin{vmatrix} a_{12} & a_{13} & a_{14} \\ a_{22} & a_{23} & a_{24} \\ a_{42} & a_{43} & a_{44} \end{vmatrix} -$$

$$- a_{41}\begin{vmatrix} a_{12} & a_{13} & a_{14} \\ a_{22} & a_{23} & a_{24} \\ a_{32} & a_{33} & a_{34} \end{vmatrix}$$

4. Вывод уравнений реакций в многокомпонентных системах при помощи определителей

Познакомим читателя с предложенным Д. С. Коржинским расчетом реакции многокомпонентных систем с помощью определителей, причем остановимся лишь на основных понятиях.

Положим, что в системе из трех виртуальных инертных компонентов (виртуальные компоненты — это компоненты существенные, пренебрегать которыми в противоположность примесям не следует), a, b, c возможно существование пяти различных минералов A, B, C, D, E (единичные комплексы соответствующих минералов) в зависимости от величин двух интенсивных факторов равновесия, например p и T, и при постоянстве других внешних условий. Так как в этом случае число компонентов три, а фаз пять, то равновесие будет нонвариантным.

Пусть состав этих минералов в зависимости от указанных виртуальных компонентов выражается так:

$$\begin{aligned} \mathrm{A} &= a_{\mathrm{A}}a + b_{\mathrm{A}}b + c_{\mathrm{A}}c;\\ \mathrm{B} &= a_{\mathrm{B}}a + b_{\mathrm{B}}b + c_{\mathrm{B}}c;\\ \mathrm{C} &= a_{\mathrm{C}}a + b_{\mathrm{C}}b + c_{C}c;\\ \mathrm{D} &= a_{\mathrm{D}}a + b_{\mathrm{D}}b + c_{\mathrm{D}}c;\\ \mathrm{E} &= a_{\mathrm{E}}a + b_{\mathrm{E}}b + c_{\mathrm{E}}c, \end{aligned} \tag{4.1}$$

где символы $a_{\mathrm{A}}, \ldots, c_{\mathrm{E}}$ — числовые коэффициенты.

Составим прямоугольную таблицу, так называемую матрицу пучка, которая получила такое название потому, что из нонвариантной точки выходит пучок из пяти нонвариантных линий:

$$\begin{array}{llll} \mathrm{A} & a_{\mathrm{A}} & b_{\mathrm{A}} & c_{\mathrm{A}};\\ \mathrm{B} & a_{\mathrm{B}} & b_{\mathrm{B}} & c_{\mathrm{B}};\\ \mathrm{C} & a_{\mathrm{C}} & b_{\mathrm{C}} & c_{\mathrm{C}};\\ \mathrm{D} & a_{\mathrm{D}} & b_{\mathrm{D}} & c_{\mathrm{D}};\\ \mathrm{E} & a_{\mathrm{E}} & b_{\mathrm{E}} & c_{\mathrm{E}}. \end{array} \tag{4.2}$$

Здесь число столбцов меньше, чем число строк. Вычеркиванием из этой таблицы по одной строке можно получить пять определителей. Например, вычеркиванием первой строки получим

$$(\mathrm{A}) \equiv \begin{vmatrix} \mathrm{B} & a_{\mathrm{B}} & b_{\mathrm{B}} & c_{\mathrm{B}}\\ \mathrm{C} & a_{\mathrm{C}} & b_{\mathrm{C}} & c_{\mathrm{C}}\\ \mathrm{D} & a_{\mathrm{D}} & b_{\mathrm{D}} & c_{\mathrm{D}}\\ \mathrm{E} & a_{\mathrm{E}} & b_{\mathrm{E}} & c_{\mathrm{E}} \end{vmatrix}. \tag{4.3}$$

Подставив в этом определителе вместо первого столбца B, C, D, E их значения из выражения (4. 1), умножим второй его столбец на букву a, третий на b и четвертый на c, тогда получим

$$A \equiv \frac{1}{abc} \begin{vmatrix} a_{\mathrm{B}}a + b_{\mathrm{B}}b + c_{B}c & a_{\mathrm{B}}a & b_{\mathrm{B}}b & c_{\mathrm{B}}c\\ a_{\mathrm{C}}a + b_{\mathrm{C}}b + c_{\mathrm{C}}c & a_{\mathrm{C}}a & b_{\mathrm{C}}b & c_{\mathrm{C}}c\\ a_{\mathrm{D}}a + b_{\mathrm{D}}b + c_{\mathrm{D}}c & a_{\mathrm{D}}a & b_{\mathrm{D}}b & c_{\mathrm{D}}c\\ a_{\mathrm{E}}a + b_{\mathrm{E}}b + c_{\mathrm{E}}c & a_{\mathrm{E}}a & b_{\mathrm{E}}b & c_{\mathrm{E}}c \end{vmatrix}. \tag{4.4}$$

Определитель не меняет своего числового значения, если из членов одного столбца вычесть соответствующие члены другого столбца. Проделав

такую операцию с выражением (4.4) для определения A, т. е. вычитая из первого столбца элементы второго, третьего и четвертого столбцов, получаем определители, у которых первый столбец весь состоит из нулей, а такой определитель сам равен нулю. Так же можно показать, что определители, полученные из матрицы пучка (4.2) вычеркиванием одной строки, равны нулю.

Развертывая определители, полученные из матрицы пучка по элементам первого столбца, получаем пять уравнений реакции между указанными выше минералами (A, B, C, D, E).

В качестве примера приведем реакцию в пятерной системе

SiO_2—CaO—MgO—H_2O—CO_2.

В этой системе могут быть следующие минералы:

Кальцит	$CaCO_3$	Тремолит	$H_2Mg_5Ca_2Si_8O_4$
Доломит	$CaMg(CO_3)_2$	Кварц	SiO_2
Тальк	$H_2Mg_3Si_4O_{12}$		

Вполне подвижными компонентами в этой системе будут и H_2O и CO_2, а инертными SiO_2, CaO и MgO.

Напишем таблицу минералов нонвариантной ассоциации:

Минерал	SiO_2	MgO	CaO	CO_2	H_2O
Кальцит	0	0	1	1	0
Доломит	0	1	1	2	0
Тальк	4	3	0	0	1
Тремолит	8	5	2	0	1
Кварц	1	0	0	0	0

Расчет, предложенный Коржинским, касается только инертных компонентов. Содержание вполне подвижных компонентов добавляется из тех соображений, чтобы удовлетворить закон сохранения вещества.

Название минералов обозначим первыми буквами их наименования:

(Ка)	кальцит	001	(Тр.)	тремолит	852
(Дол.)	доломит	011	(Кв.)	кварц	100
(Та)	тальк	430			

Например, уравнение реакции в отсутствие кальцита выводится следующим образом. Вычеркнем из матрицы первую строку. При этом получим [1]

$$(\text{Ка})\begin{vmatrix} \text{дол.} & 011 \\ \text{та} & 430 \\ \text{тр.} & 852 \\ \text{кв.} & 100 \end{vmatrix} \tag{4.5}$$

Развертываем этот определитель по элементам первого столбца:

$$(\text{Ка}) = \text{дол.}\begin{vmatrix} 430 \\ 852 \\ 100 \end{vmatrix} - \text{та}\begin{vmatrix} 011 \\ 852 \\ 100 \end{vmatrix} + \text{тр.}\begin{vmatrix} 011 \\ 430 \\ 100 \end{vmatrix} - \text{кв.}\begin{vmatrix} 011 \\ 430 \\ 852 \end{vmatrix} = 6\ \text{дол.} + 3\ \text{та} - 3\ \text{тр.} + 12\ \text{кв.} = 0.$$

Переносим отрицательный член в правую часть:

6 дол. + 3 та + 12 кв. = 3 тр.

Сокращаем на три:

2 дол. + та + 4 кв. = тр.

[1] Уравнения реакции обозначаются, по Схрейнемакерсу, отсутствующими веществами.

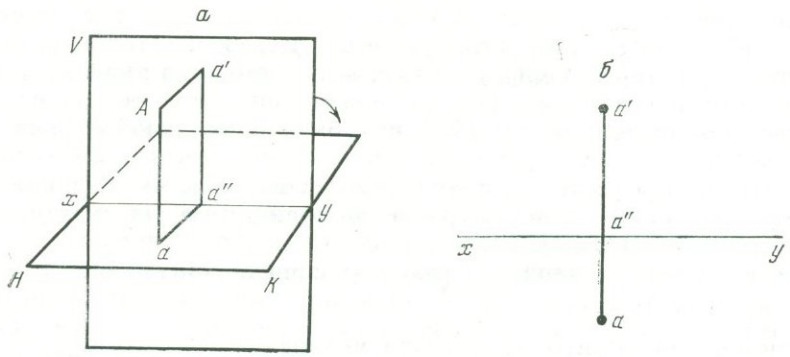


Рис. I. Проекции точки A на горизонтальную плоскость H и вертикальную плоскость V ($а$) и их эпюр ($б$)

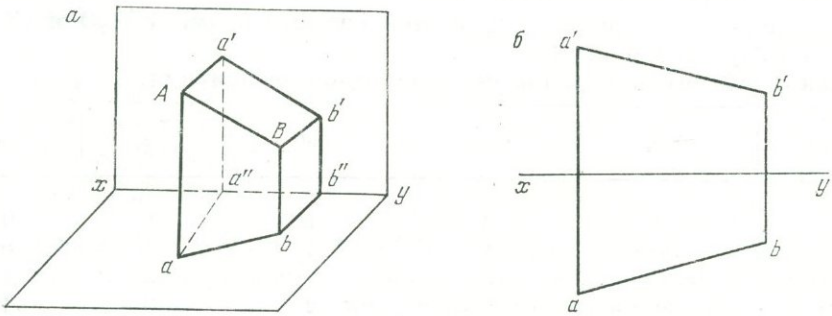


Рис. II. Проекция прямой линии ($а$) и ее эпюр ($б$)

Подставляя в формулу минералы и дополняя недостающие количества вполне подвижных компонентов (в данном случае CO_2), получим:

$$(Ка)H_2Mg_5Ca_2Si_8O_{24} + (4CO_2) = H_2Mg_3Si_4O_{12} + 2CaMg(CO_3)_2 + 4SiO_2,$$

т. е.

тр. $+ (4CO_2) =$ та $+ 2$ дол. $- 4$ кв.

Аналогично могут быть получены и другие моновариантные реакции рассматриваемой многокомпонентной системы [1].

5. Понятие о методе ортогональных проекций

Изложим вкратце принципы изображения точек и линий по методу ортогональных проекций, применяемому, например, для построения политерм тройных систем. Берем две взаимно перпендикулярные плоскости — горизонтальную H и вертикальную V (рис. I, $а$; линию их пересечения xy называем осью проекций. Из точки [2] A, изображение которой мы хотим получить, опускаем на плоскости H и V перпендикуляры Aa и Aa'; основания этих перпендикуляров a и a' называем горизонтальной (точка a) и вертикальной (точка a') проекциями точки A. Перпендикуляры Aa и Aa' называются горизонтально проектирующим и вертикально проектирующим перпендикулярами. Указанные проекции называются ортогональными проекциями

[1] См. *М. Н. Годлевский*. Методика составления физико-химических диаграмм. М., «Недра», 1965, стр. 59.

[2] Плоскости H и V дают четыре двугранных угла; однако мы здесь будем рассматривать изображение только тех точек, которые лежат в переднем верхнем двугранном угле.

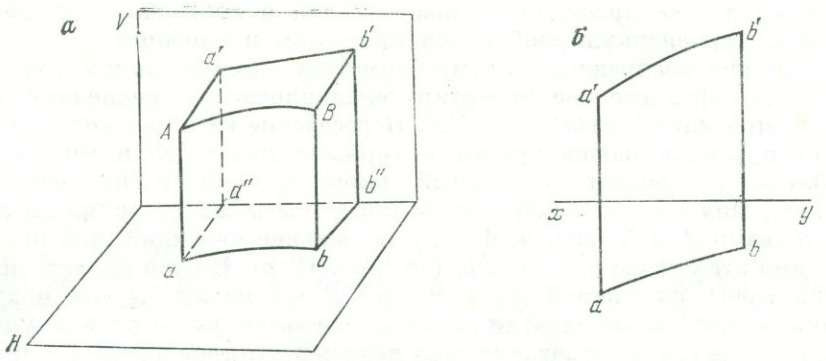


Рис. III. Проекция кривой линии (*а*) и ее эпюр (*б*)

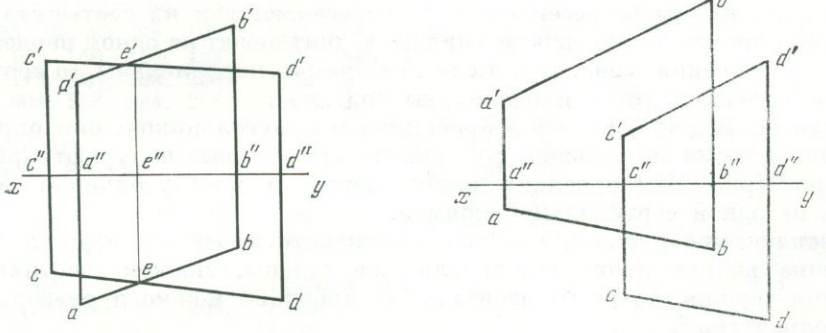


Рис. IV. Эпюр проекции двух пересекающихся прямых

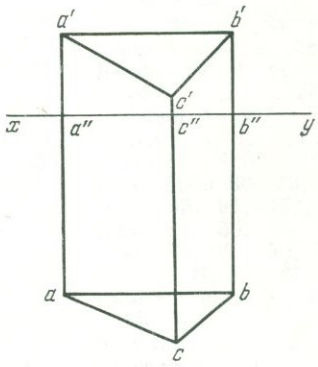


Рис. V. Эпюр проекции двух параллельных прямых

Рис. VI. Эпюр проекции треугольника

точки [1] A. Через проектирующие перпендикуляры Aa и Aa' проведем плоскость. Эта плоскость будет вертикальна и перпендикулярна к нашим плоскостям проекции H и V и к оси проекций. Назовем точку пересечения ее с последней линией a''. Фигура $Aa'a''a$ — прямоугольник; следовательно, $aA = a''a'$ и $a'A = a'a$. Повернем теперь плоскость V вокруг оси xy таким образом, чтобы верхняя ее часть совместилась с задней частью плоскости H (как указано стрелкой на рис. I, *а*). При этом повороте точки a и a'' не изменяют своего положения, а точка a' окажется выше прямой xy, и мы получим картину, изображенную на рис. I, *б*, называемую эпюром. Легко видеть, что всякой точке, взятой в рассматриваемом нами двугранном угле, отве-

[1] Кроме ортогональных проекций, получаемых при помощи проектирующих перпендикуляров, имеется целый ряд других проекций.

чают на эпюре две проекции (горизонтальная и вертикальная), лежащие на прямой, перпендикулярной к оси проекций, и наоборот.

Если нужно изобразить по тому же методу прямую линию (рис. II, *а*), то проводят через нее две проектирующие плоскости, перпендикулярные плоскости проекции [1] $AabB$ и $Aa'b'B$. Пересечение их с плоскостями проекций даст проекции нашей прямой — горизонтальную ab и вертикальную $a'b'$. Затем совершают указанный выше поворот и получают эпюр (рис. II, *б*). Положение нашей прямой может быть задано двумя лежащими на ней точками A и B (рис. п. 6, 3), а положение проекций этой прямой — проекциями этих точек a, a' и b, b' (см. рис. II, *а*). Вместо проведения двух проектирующих плоскостей $AabB$ и $Aa'b'B$ мы могли бы для получения проекций прямой из каждой ее точки опустить по два перпендикуляра на плоскости проекций — основания этих перпендикуляров и дали бы проекции нашей прямой. Аналогичным образом можно получить проекции кривой линии (рис. III, *а* — пространственная картина и рис. III, *б* — соответствующий эпюр).

Если две прямые пересекаются, то пересекаются и их соответствующие проекции, причем точки пересечения последних лежат на одном перпендикуляре к оси проекций (рис. IV). Если две прямые параллельны, то соответствующие проекции тоже параллельны (рис. V).

Наконец, можно говорить о проекциях многоугольников: они определяются проекциями их вершин, при соединении которых получают проекции их сторон (рис. VI); проекции данной вершины многоугольника должны лежать на одной вертикальной прямой.

В заключение укажем, что нельзя задавать проекции вершин многоугольника вполне произвольно; если уже заданы, скажем, вертикальные проекции вершин, то из горизонтальных проекций можно произвольно задать только три [2].

---

[1] Плоскость $AabB$ называется горизонтально проектирующей, а $Aa'b'B$ — вертикально проектирующей плоскостью.

[2] Более подробные сведения об ортогональных проекциях можно найти в любом учебнике начертательной геометрии.

ИМЕННОЙ УКАЗАТЕЛЬ

Агеев Н. В. 8, 9, 47, 79, 83, 85, 86, 138, 140
Алексеев В. Ф. 435, 443
Алексеева Е. А. 372, 373
Альтгаммер В. А. 159, 165, 277, 298, 302, 304, 331, 338, 342, 355, 358
Андерко К. 99, 127, 128
Аносов В. Я. 3—6, 8, 53—55, 57, 61, 66, 79, 80, 83, 85, 86, 95, 98, 106, 111, 137, 140, 155, 159, 165, 175, 181, 263, 268, 294, 304, 363, 364, 366, 373
Аррениус 394
Астахов К. В. 140

Бабко А. К. 425, 432
Бакумкая Е. Л. 227, 230
Банкрофт 294
Бахман 438
Бекетов (Beketoff N.) 264, 268
Бектуров Е. А. 416
Белоусов В. П. 400, 418
Беннет 375
Бер 387
Берг Л. Г. 80, 83, 85, 86
Бергман А. Г. 83, 86, 227, 230, 258, 261—263, 268, 331
Бертло 26
Бертолле 138
Богобаридзе Д. Б. 84, 86
Бокий Г. Б. 84, 86
Бочвар А. А. 90, 98, 144, 266, 268, 360, 361, 373
Бринель 85
Будова Г. П. 221, 230
Букке см. Bocke H. E.
Бурмистрова Н. П. 83, 86, 155, 159, 165, 294, 304
Бухалова Г. А. 227, 230, 331

Валло 385
Ван Алкемаде 86, 176, 261
Ван-дер-Ваальс И. Д. 9, 19, 20, 24, 26, 27
Ван Лаар см. Van Laar I.I.
Ван Рейн 86, 176, 205, 206, 223, 229, 261
Вант-Гофф Я. Г. см. Van't Hoff I. H.
Вейнмарн Н. П. 4
Виккерс 85
Викторов М. М. 8, 181, 342, 358
Виноградов Г. В. 47, 79
Виноградова В. Н. 84—86
Витторф Н. М. 86, 98
Воловик Б. Е. 203, 305, 331
Воскресенская Н. К. 4, 99, 103, 111, 127, 128, 221, 230, 266—268, 354, 358

Ганиев Ю. А. 400
Генри 26
Герасимов Я. И. 9, 20, 26, 27, 445, 466
Гесс 32
Гиббс Д. В. 3, 8, 9, 20, 25—27, 105, 111, 121, 122, 125, 127, 170, 171, 182, 260, 278, 279, 281, 283, 284, 286, 302, 303, 305, 307, 338, 360, 418, 474
Гильдебранд Д. Г. 96, 98, 434
Гитторф 404
Гладстон 385
Глазов В. М. 84—86
Годлевский М. Н. 162, 165, 483
Гольдштейн И. П. 427—429, 432
Грубенман Ц. И. 161, 162, 165
Грушвицкий В. Е. 159, 165, 277, 298, 302, 304, 331, 341, 342, 347, 358
Гурьянова Е. Н. 427—429, 432
Гюртлер 209

Давыдов Л. С. 373
Даль 385
Дальтон 137
Дебай 392
Домбровская Н. С. 258, 261—263, 268, 331, 372, 373
Древинг В. П. 9, 20, 26, 27, 203, 445, 466
Дубровский С. М. 46, 66, 79, 181
Дюгем 418

Еремин Е. А. 9, 20, 26, 27, 445, 466
Есин О. А. 106, 111
Ефремов Н. Н. 98, 99, 103, 111

Жемчужный С. Ф. 98, 99, 103, 136, 139, 279, 283, 355, 357, 358, 447
Жоба 419
Жуховицкий А. А. 396

Заварницына А. Н. 159, 162, 165
Заславский И. И. 383
Захаров М. Е. 203, 304, 331
Звягинцев О. Е. 8, 9
Здановский А. Б. 153, 165
Зельц см. Selz H.

Иенеке см. Ianëke E., Iäneeke E.
Измайлов Н. А. 418, 420, 423—425, 430, 432, 475
Иоффе Б. В. 418

Каблуков И. А. 165, 264—266, 268, 277, 298, 302, 304, 355, 358
Калашников Я. А. 203
Камерон 294
Капустинский 266
Карапетьянц М. Х. 9, 17, 20, 26, 27, 93, 98
Кашкаров О. Д. 181
Кеслер Ю. М. 96, 98
Киреев В. Д. 9, 20, 27
Киршон А. 322
Киселев А. В. 9, 20, 26, 27, 445, 466
Клапейрон 30, 32, 33, 35, 39, 93, 94, 159, 420
Клаузиус 30, 32, 33, 35, 39, 93, 94, 159, 420
Комарь Н. П. 427
Коновалов Д. П., 8, 444, 445, 478
Констамм Ф. 9, 20, 26, 27
Кордес см. Kordes E.
Коржинский Д. С. 44, 79, 162, 165, 482
Корнилов И. И. 9
Коши 460
Краева А. В. 373
Красильников А. И. 47, 79
Кремман см. Kremman B.
Кривовязов Е. Л. 267, 268
Кудрявцев Б. Б. 398
Курнаков Н. С. 3—5, 7—9, 27, 80, 82, 83, 85, 98, 105, 111, 136—140, 181, 204, 209, 279, 283, 322, 331, 355, 357, 358, 366, 373, 376, 427, 436, 444, 445, 447, 448, 451, 454, 461, 462, 466, 468, 475

Ламберт 387
Ландау А. И. 366, 373
Лебедев В. П. 9, 20, 26, 27, 445, 466
Левенгерц 344, 345, 347—356, 363, 366
Ле-Шателье см. Le Shatelier H.
Липин С. В. 453, 474
Лодочников В. Н. 175, 181, 305, 311, 331, 360, 361, 365, 373
Лопиталь 282
Лорентц 385
Лоренц Р. 98, 385
Лужная Н. П. 83, 86
Льюис 15
Ляховская Е. И. 153, 165

Мазинг Г. 203
Макаров Е. С. 138, 140
Макаров С. З. 341, 342, 358
Маргулис 418
Мейергоффер В. 212
Менделеев Д. И. 448, 466
Мерцлин Р. В. 439, 442, 443
Мискиджьян С. П. 406, 418
Митчелли 375
Михеева В. И. 9
Млодзеевский А. Б. 9, 25, 27, 79, 106, 111
Морачевский А. Г. 400, 418

Некрасов Б. В. 266, 268
Нервуд 438
Ниггли П. Н. 161, 162, 165
Николаев А. В. 83, 85
Никурашина Н. И. 439, 442, 443
Новиков И. И. 109, 111

Озерова М. И. 4, 6, 83, 86, 155, 159, 165, 294, 304
Онзагер 391
Осипов 391
Оствальд 42
Островский А. И. 175, 181
Остромысленский 419
Отмер 438

Палатник Л. С. 366, 373
Панченков Г. М. 9, 20, 26, 27, 394, 445, 466
Паравано Н. см. Parravano N.
Паскаль 455, 456, 459, 460
Пацукова Н. Н. 106, 111
Первиков В. Н. 373
Перельман Ф. М. 363, 366, 373
Петров Д. А. 198, 200, 203
Пилоян Г. О. 83, 86
Пинаев Г. В. 260, 268
Пирсон В. 83, 85, 86
Пломбридж Д. 98
Погодин С. А. 3, 6, 8, 80, 83, 85, 137, 140
Посыпайко В. И. 372, 373
Пуанкаре 456
Путилов К. А. 14

Равич М. И. 162, 165
Радищев В. П. 181, 305, 311, 331, 360—364, 366, 370, 372, 373
Райнз Ф. 9
Раковский А. В. 9, 25, 27, 149, 153, 165, 169, 277, 298, 302, 304, 445, 466
Рамзай 375
Рао 398
Расторгуев Ю. Л. 400
Рауль 94, 95, 420, 433
Решетников М. А. 425, 475, 476, 478
Роде Е. Я. 83, 85
Розебом В. Б. см. Roozeboom B.
Ромм И. П. 427—429, 432
Роквелл 85
Румянцев М. В. 203

Савицкий Е. М. 9
Семенченко В. К. 9, 20, 26, 27, 105, 111
Сирович см. Serovich G.
Скоутс см. Schoute P. H.
Скэтчард 434
Смирнов В. И. 136
Соболев В. С. 159, 162, 165
Соколов В. А. 102, 103
Соловьев Ю. И. 8, 9
Степанов Н. И. 429, 432, 453, 466, 471, 472, 474, 478
Стокс 170
Сторонкин А. В. 105, 111, 359, 373, 438, 443
Сумароков Т. Н. 422
Схрейнемакерс Ф. А. 9, 161, 162, 165, 176, 225, 279—281, 283, 284, 286, 291, 293—295, 311, 483
Сыркин Я. К. 391

Тамман Г. 9, 91, 92, 102, 108, 126—128, 130, 147, 149, 159, 165, 169, 182, 203, 277, 298, 302, 304
Таранин В. П. 139
Тарасенко Ю. А. 403
Тарасенков Д. Н. 437, 443
Тобиас 438
Толмачев В. Н. 427
Трифонов Н. А. 4, 69, 72, 79, 449
Туркин В. Д. 203

Удовенко В. В. 422, 432
Уразов Г. Г. 181, 182, 203
Усанович М. И. 401, 416, 422, 471, 478

Федоров Е. С. 5, 305, 359, 360, 373
Федотьев П. П. 354, 358
Фиалков Ю. Я. 4, 6, 374, 385, 393, 396, 398, 403, 416, 418
Финдлей А. см. Findlay A.
Фрэнсис А. 435, 443

Хансен М. 99, 127, 128
Христиан Дж. 83, 85, 86

Цуринов Г. Г. 83, 86

Черкашин Е. Е. 430, 432
Четверухин Н. Ф. 45, 79
Чирков С. К. 298, 304

Шахпаронов М. И. 375, 391, 418, 434, 443
Шека И. А. 428
Шильдс 375
Шлеймович Г. Э. 153, 165
Шлефли 460
Шлыгин А. И. 9, 20, 26, 27
Шойхет Д. И. 47, 79, 83, 85
Шолохович М. И. 227, 230
Шредер И. Ф. см. Schreder I. F.

Щедрина А. П. 83, 86, 155, 159, 165, 294, 304

Эйлер 456
Эйтель В. 83, 86

Юнфлейш 26
Юм-Розери В. 83, 85, 86

Яхкинд А. К. 72, 79

Beketoff N. см. Бекетов
Blasdale W. Ch. 277, 298, 302, 304
Bocke H. E. (Букке) 359, 360, 362, 373

Findlay A. (Финдлей А.) 9, 25, 27, 149, 153, 159, 165, 169, 277, 298, 302, 304

Ianëke E., Iänecke E. (Иенеке) 176, 177, 258, 260, 268, 277, 281, 282, 298, 302, 304, 305, 327, 331, 338, 344, 345, 347, 348, 350—355, 358, 361—363, 367, 368, 461, 474

Kordes E. (Кордес) 97—99, 123, 128
Kremman B. (Кремман) 57, 61, 63, 79

Le Shatelier H. (Ле-Шателье) 33, 34, 93, 95, 96, 98, 109, 127, 128, 130, 143, 147, 159, 471, 476

Parravano N. (Паравано) 236, 237, 305, 321, 322, 331
Purdon F. F. 277, 298, 302, 304

Ricci I. E. 9
Roozeboom B. (Розебом В. Б.) 3, 8, 86, 95, 98, 112, 113, 116—119, 121—127, 131—135, 137, 144, 145, 170—172, 174, 175, 182, 203, 234, 246, 258, 260, 278—281, 283, 284, 286, 292, 295, 298, 302, 303, 305, 307, 311, 313, 315, 327, 328, 330, 338, 360, 447, 461, 474

Schoute P. H. (Скоуте) 359, 360, 362, 363, 373
Schreder I. F. (Шредер И. Ф.) 4, 93, 95, 96, 98, 127, 143, 471, 476
Seltz H. (Зельц) 123, 128
Serovich G. (Сирович) 305, 321, 322, 331
Shaltz D. 83, 86
Slater V. W. 277, 298, 302, 304

Van Laar I. I. (Ван Лаар) 96—98, 123, 128, 476
Van't Hoff I. H. (Вант — Гофф Я. Г.) 3, 8, 150, 277, 298, 302, 304, 356—358, 366—368

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Аддитивность свойств 50—55, 58
Анализ
  геометрический диаграмм 444
  дифференциально-термический 81—83
  микроскопический 131
  рентгеноструктурный 80, 131
  статистический термический 91
  термический 80, 81, 84
  фазовый 81
  физико-химический 7, 80—86
Арагонит 41
Ассоциация
  молекулярная 374
  равновесная 160
Астраханит 355

Бензальдоксим, полиморфизм 148
Бертоллиды 137—140, 452
Бинодаль см. Кривая бинодальная
Бишофит 355

Вариантность системы 21
Вершина звезды 185, 318, 459
Вершины
  изолированные (свободные) 373
  комплекса 457
  симплекса 455
Вещества
  индивидуальные 8
  типа воды 34
    серы 34
Взаимодействие
  аддитационное 376, 379
  кислотно-основное 389
  обменное 376
  универсальное («нехимическое») 383
Вискозиметрия 393
Возгонка 35, 36
Волюмометрия 383
Вращение плоскости поляризации 20
Выделение
  первичное 183
  вторичное 183
  третичное 183
  четвертичное 317
Вязкость 49

Гексагидрат см. Сакинт
Геометрический образ см. Диаграмма
Глазерит 344, 368
Глауберова соль 106, 107, 355
Горизонтали 179

Давление
  диссоциации 165
  истечения 85, 137, 139
  осмотическое 93
  пара 32, 116, 117, 155—159.
Дальтониды 135—138, 452
Двенадцативершинник 372

Девятивершинник 362
Детерминант 479, 480
Деформация пластическая 41
Диагональ стабильная 261—370
Диаграмма
  вытеснения 464
  вязкости 432
  давление — температура 159—163
  двойной системы 88—90
  изобарная 37, 49
  изотермическая 37, 49, 86, 116, 166—168
  иррациональная 382
  Лёвенгерца 347
  обмена 464
  объема мольного 384
  объема удельного 450
  плавкости 80, 83, 125, 139, 149—155
  плотности оптической 425
  поляризации 428
  призматическая 368
  пространственная 189
    политермическая 299—302
  растворимости 83, 149—155, 277—304
  Розебома 112, 113
  состав — свойство 49—57
  состав — температура 100, 107, 111
  состояния 23, 49—66
    конденсированного 182, 201
  структурная 92
  Схрейнемакерса 280
  тетраэдрическая 314
  типа растворного 463
  треугольная 170
  фазовая 49
  химическая 51, 52, 454
  электропроводности 404
Дискриминант уравнения 479
Диссоциация 105, 106
  электролитическая 377
Дистектика 104, 111
Диффузия 122, 123, 130
Диэлькометрия 391
Доломит 483
Доля 172
  атомная 44, 80
  весовая 43, 44, 150
  мольная (молекулярная) 43, 150
  объемная 43
  переноса тока 404
Древо 457
  двумерное (поверхностей) 457
  линейное 462 487
  незамкнутое 460
  одномерное (линейное) 457
  плоское 463
  трехмерное (объемное) 457

Жидкость
  монотектическая 141
  эвтектическая 188

Задержка превращения 40
Закалка 131
Закон
  Генри 26
  Гиббса — Розебома 121, 122, 125, 127
  Коновалова 478
  кратных отношений 449
  Ламберта — Бера 387
  последовательных ступеней 42
  постоянства изотермической молекулярной растворимости 471
    состава 105, 449
  распределения 25, 26
  Рауля 94, 95
  Розебома 119, 121, 122
Затравка 41
Звезда 29, 318, 459
  двумерная 460
  взаимная 459
  нульмерная 459
  плоская 185
  фазовая 460
  четного измерения 460
  эвтектическая 459

Идентор 85
Изобара 93, 179
  плавкости (растворимости) 93, 95
Изовискоза (изокома) 179
Изогидра 338, 347
Изогипса 178
Изоконцентрата 49, 451
Изолиния 179
Изомерия
  динамическая 146
  топологическая 464
Изомеры
  динамические 146, 147
  оптические 20
Изотерма 49, 179
  асимметрическая 384
  выхода 466
  вязкости 49, 394—396
  диэлектрической проницаемости 390, 393
  иррациональная 384, 472
  оптической плотности 388
  поверхности ликвидуса 179, 235
  поверхности солидуса 235
  поляризации 428
  потенциала изобарного 77
  потенциала термодинамического 116
  растворимости 472
  рациональная 384, 472
  реакции 467
  симметричная 384
  сингулярная 384
  системы идеальной 383
  твердости 136
  температурного коэффициента электрического сопротивления 136
  теплот смешения 398, 399
  удельного веса 59
    объема 59
  числа переноса 405
  электропроводности 136
Изохрона 416
Индексы вершин 373
Инконгруэнтность 225
  двукратная (двойная) 225
  однократная 225
  трехкратная (тройная) 225
Интервалы превращения 102, 291
Иррациональность
  геометрическая 382
  химическая 382
Испарение 35
Исследование изохроническое 416

Каинит 368
Калориметрия 398
Кальцит 41, 483
Кальция карбонат, полиморфизм 41
Карналлит 286, 356
Квадрат Иенеке 258
Кварц 483
Кизерит 368
Комплекс 370, 454
  двумерный 454
  замкнутый 456
  координатный 454
  линейный 454
  нульмерный 454
  одномерный 454
  открытый 456
  плоский 458
  пространственный 458
  трехмерный 454
Компонент 18
  ассоциированный 430
  виртуальный 482
  избыточный 92
  индифферентный 451
Кондуктометрия 400
Коннода 49, 121, 125, 239
Концентрация 26, 43—47, 57
  аналитическая 47
  весовая 57, 65
  истинная 47
  мольная 57, 65
  объемно-молекулярная (молярная) 26, 43
Коэффициенты
  активности 414
  вязкости температурный 407
  самодиффузии 375
  сопротивления температурный 84
  тепловой расширения 137
  термоэлектродвижущей силы температурный 137
  электропроводности температурный 137
  электросопротивления температурный 139
Кривая
  бинодальная 125, 131, 141 435, 436, 438, 442, 443
  возгонки 30—33
  время — температура 82
  второго порядка 479
  давления пара 31, 38, 39, 118
  испарения 30—33
  ликвидуса 90, 93, 96, 118—122, 125—128, 138, 139
  нагревания 82, 88—90, 102, 130
  несингулярная 449
  отрицательная 51
  охлаждения 82, 88—92, 120, 130
  плавкости 88, 106, 119
  плавления 33, 34
  пограничная 90, 179, 184, 206
  политермическая 83
  положительная 51

положительно-отрицательная 51
превращения 39
равновесия 33
распределения 295
растворимости 102
свойств двойных систем 49, 50
свойства 54, 65—70, 72
неаддитивного 58
обратного 57
прямого 57
сингулярная 449
солидуса 90, 91, 117—127, 135—140
состав — свойство 49, 466
удельного веса 54
объема 54
Криогидрат 149
Кристаллизация 41, 89, 108—111, 119, 121, 134, 140—146, 148, 151, 182, 192
вторичная 183, 191, 251
метастабильная 41
монотектическая 144
неравновесная 123, 124
первичная 183, 191, 251
перитектическая 144
равновесная 123, 124
стабильная 41, 264
третичная 183, 191, 251
четверная 317
эвтектическая 91, 252
Кристаллиты 92
Кристаллогидрат 355
Кристаллы
левовращающие 19, 20
правовращающие 19, 20
Купол 264
несингулярный 454
сингулярный 454

Леонит 368
Ликвидус
системы двойной см. Кривая ликвидуса
тройной см. Поверхность ликвидуса
Линия
выделений вторичных 185
ликвидуса, см. кривая ликвидуса
моновариантная 161
насыщения двоякого 198
однократного 198
перитектоидная 134
пограничная см. Кривая пограничная
промежуточная вторая 365
первая 365
равновесия моновариантного 37
разных уровней 178
растворимости 198
свода 234
сингулярная секущая 207
соединительная 205, 206
солидуса см. Кривая солидуса
сопряженная 121
хребтов 453
эвтектик вторичных 185
тройных 319
эвтектическая 91, 111, 134, 326
эвтектоидная 134
экстремальная 453
Логарифмика Шредера-Ле Шателье 471
Луч
двойной соли 287
Схрейнемакерса 204

Максимум
иррациональный 138, 139
неявный см. Максимум скрытый
открытый 109, 110, 137—139
рациональный 135, 138
сингулярный 105, 138, 449
скрытый 110, 111, 137—139
Мерность комплексов 456
Металловедение 81
Метод
аналитический 442
Аносова 363
Банкрофта 294
Бочвара 360
Букке — Скоуте 359
Вант-Гоффа 366
визуально-политермический 83
геометрический 443
Иенеке 176, 177
изображения тройных систем Ван Рейна и Ван Алькемаде 176
изомолярных серий 419
изотермический 83
иммерсионный 84, 294
Комарова 294
криоскопический 375, 420
Лёвенгерца 344
Лодочникова 360
микроскопический 84
микроструктура 84
оптимальных проекций 363
остатков Схрейнемакерса 294
Остромысленского — Жоба 419
политермический 443
полуаналитический 442
проекций ортогональных 484
Радищева 360
растворимости 83
рентгенографический 84
сечений 443
спиральных координат (векториального многоугольника) 363, 365
статистический 83
Схрейнемакерса 176
тетраэдра 305
титрования калориметрического 426, 427
триангуляции 209
физико-химического анализа см. Анализ физико-химический
эбулиоскопический 375
Микроскоп 84, 85, 90, 92, 103
металлографический 84
Микроструктура 80, 84, 92, 201
Микротвердость 85
Минора 481
Мирабилит см. Глауберова соль
Модификация
метастабильная 42
монотропная 42
полиморфная 37, 40, 41, 99, 131
стабильная 148
устойчивая 41, 42
энантиотропная 39
Молекулярный вес 46, 56
Моляльность 150
Монотектика 141
Монотропия 37—40

Наклеп 41
Натяжение поверхностное 396

Нитрат калия, полиморфизм 39
серы, полиморфизм 39
Нода 435 сл.
Номограмма 47

Область
метастабильности 41, 96, 143
расслаивания 143
стабильности 41
Объем
выделения вторичного 190, 201
первичного 190, 201
кристаллизации 189
вторичной 189, 252
первичной 190, 252
третичной 252
мольный 30, 94
удельный 46, 55—57
Олово, полиморфизм 39, 41
Определители 479—481
Остановка эвтектическая 91, 92
Остов координантный 457
Ось
проекции 484
состава 48, 438
фигуры секущей 372
Отжиг 130, 131
Отклонение от аддитивности 423
Отношение
весовое 45, 46
мольное 46

Пара стабильная (солей) 263
Параметр состояния 11
Перегородка полупроницаемая 93
Перенос тока
миграционный (ионный) 404
эстафетный 404
Перитектика 108, 125, 213
двойная 125
тройная 125, 213
Пик
экзотермический 83
эндотермический 83
Пирамида Лёвенгерца 363
Плавкость 139
Плавление 36
Плоскость
горизонтальная 451
проектирующая вертикально 485
горизонтально 485
проекций (картинная) 314
уровня 178
Плотность 137
Поверхность
бинодальная политермическая 269
выделения вторичного 317
первичного 190
изогидричная 347
коническая 319
ликвидуса 179
линейчатая 190
пограничная 316
раздела 10
растворимости 332
свойства 178, 179
солидуса 232
сопряжения 325
эвтектики двойной 319
эвтектическая 326

Поле 160
диффузное 132
жидкости 37, 90, 118
пара 37, 39
твердого состояния 90, 91
твердых растворов 118
фазы 37, 39
Полиморфизм 37—41, 148
Политерма 49, 117
Политопы см. Симплекс
Положение конъюнкции 225
оппозиции 225
Полюс 184
поля 336
проекций 314
Потенциал
изобарно-изотермический (изобарный) 15, 74—79
мольный 74
удельный 74
изохорно-изотермический (изохорный) 14
изохорно-изоэнтропный 14
термодинамический 13, 74
химический 13, 26
мольный 18, 26
удельный 18, 26
Потенциометрия 406
Правило
аддитивности 385
Алексеева 435
знаков термодинамическое 15
Каблукова 265
креста 159, 160
о соприкасающихся пространствах состояния 90, 105, 200
отрезков 48, 173
Рао 398
рычага 47—49, 93, 120, 126, 173, 175
смешения 50, 51
соединительной прямой (Ван Рейна) 206
Тарасенкова 438
Усановича 401
фаз 20—25, 28, 29, 73, 89, 108, 117, 141, 181, 305
центра тяжести 173—175
Превращение
в твердом состоянии 128—134
второго рода 102, 103
моновариантное 39, 40
первого рода 102, 103
перитектическое 109
перитектоидное 133
полиморфное 37, 99—104, 111, 128—133, 138—140
фазовое 81, 82, 84
эвтектоидное 133
энантиотропное 100
Предел существования 80
Преобразование перспективное 44, 45
Призма Иенеке 362
Принцип
корреляции 446
Ле Шателье 33, 34
непрерывности 27, 444—446
соответствия 29, 444—446
Проводимость 406
ионная 406
смешанная 406
эстафетная 406

Проекция
коническая 314
ортогональная 314, 484
параллельная 302
перспективная 314
полярная 314
прямой 485
точки вертикальная 485
горизонтальная 485
центральная 314
Проницаемость диэлектрическая 377
Пространство выделения см. Объем выделения
кристаллизации, см. Объем кристаллизации
многих измерений 362
состояния 90, 105, 252, 274, 320
Проценты
атомные 44
весовые 45
ионные 258
мольные 43
объемные 43
Процесс
ассоциативный 374
всаливания 291
высаливания 291
диссоциативный 374
изобарный 163
инконгруэнтный 108, 125, 212
дважды 225
однократно 225
трижды 225
квазистатический см. Равновесный
конгруэнтный 89, 108, 125, 212
круговой 93
монотектический 140, 269, 272
неравновесный 13
обратимый 11
перитектический 108, 109, 115, 125, 126, 213
перитектоидный 134
равновесный 11, 13, 102, 122
синтетический 141
условно-нонвариантный 108, 130
эвтектический 140
экзотермический 130
эндотермический 130, 131
Прямая
аддитивная 58, 62, 63, 76
изотермическая 87
свойства 67, 69
эвтектическая 126
Путь кристаллизации 193, 214—219, 234

Работа
внутренних сил (полезная) 13
максимальная 12
расширения 13
Равновесие
водно-солевое 150
гетерогенное 8, 18—20
дивариантное 29
динамическое 11
инконгруэнтное 125
конгруэнтное 89, 127, 135
моновариантное 29, 36—39, 84
условно 119
монотектическое 140
четырехфазное 272
нонвариантное 73
условно 119
перитектическое 126
синтектическое 141
тривариантное 230
Радиоспектроскопия 389
Разрез
нестабильный 372
стабильный 330, 372
Разрезы (сечения) 193
изотермические 193—201, 206—208, 219—222
квазибинарные 204
политермические 193—201, 206—208, 219—222
Разрыв
растворимости 250
смешиваемости 116
сплошности 124, 134
Распад
перитектоидный, см. Превращение перитектоидное
эвтектоидный, см. Превращение эвтектоидное
Расплав 88
Раствор 7
бигенетичный 213
изоконцентратный 419
моногенетичный 212
насыщенный 49
двояко 183
однократно 183
трояко 183
тригенетичный 213
эвтектический 100
эвтонический 279
Растворимость 49, 80
взаимная ограниченная в твердом состоянии 133
полная 76
ограниченная в жидком состоянии 140—144, 146
Растворы
жидкие 77, 79
изовязкостные 432
изоэлектропроводные 432
монотектические см. Жидкость монотектическая
предельные 76
твердые 79, 112—127
эвтектоидные 134
Ребро
комплекса 457
кристаллизации вторичной 241
сингулярное 207, 451
Рейхардит см. Эпсомит
Рефрактометрия 384

Сакинт 355, 368
Сверхпирамида 363
Сверхпризма 362
Сверхтело 362
Свойства
аддитивные 50
иррациональные 424
механические 85
мольные 378
молярные дифференциальные 425
парциальные 425
обратные 57—59, 61

объемно-аддитивные 380
псевдомольные 379
экстенсивные 73
электрические 85
Секущая сингулярная 466
Сера, полиморфизм 39
Сечение см. Разрез
Сила термоэлектродвижущая 137
Сильвин 368
Симплекс (политоп) 370, 454 сл.
диагональный 370
Синтетика 141
Система
адиабатическая 10
адиагональная 265
бивариантная 23
взаимная 257
необратимо 262
обратимо 263
сингулярная 262
водно-солевая 150
вторичная 66, 68, 69, 72, 125
гетерогенная 8
гомогенная 8
двойная 47, 49, 50, 73, 101, 112—135, 139, 149, 165—169
двухкомпонентная 19, 42—78
двухфазная 24
жидкая 374
закрытая 161
идеальная 54, 55, 377
изолированная (замкнутая) 10
иррациональная 51, 72, 73, 138, 449
квазибинарная 290
квазитройная 340
конденсированная 23
материальная 9
металлическая 85, 98, 123, 127, 135—139, 146, 252
моновариантная (универиантная) 23
нонвариантная (инвариантная) 23, 117, 121, 127
однокомпонентная 19, 25, 28—43
однородная 10
однофазная 24
окисная 257
органическая 98, 103, 110, 111, 123, 146, 252, 303, 407
первичная 66
полупроводниковая 257
псевдобинарная 146—148
псевдотройная 149
пятерная 330
солевая 98, 103, 111, 123, 127, 146, 252
солютронная 437
рациональная 72, 137, 449
термодинамическая (термическая) 9
трехкомпонентная (тройная) 19, 170—181
трехфазная 24
триварианта 184
физическая 19
четырехкомпонентная (четверная) 277, 305
Складка
антиклинальная 453
диаграмм химических 453
несингулярная 453
сингулярная 453
экстремальная 454
Смесь
двойная 76
доэвтектическая 91
заэвтектическая 91
механическая 74—79, 90, 108, 150, 252
эвтектическая 90
Соединение
диссоциированное 79, 104, 106
мнимое 138, 139
недиссоциированное 66—73
плавящееся инконгруэнтно 103, 211—230
конгруэнтно 103, 204—211
химическое двойное 182
тройное 182
экзотермическое 103, 105, 107, 128
эндотермическое 109—112, 129—131
Соль двойная
растворимая инконгруэнтно 286
конгруэнтно 287
Солютропа 437
Сопротивление 57
удельное 84, 85
Состояние
метастабильное 38, 40—42
стабильное 40—42
стационарное 10
Спектрофотометрия 387
Сплав
двойной 91
доэвтектический 93, 127
заэвтектический 93, 127
перитектический тройной 219
перитектоидный 134
эвтектический 116, 320
эвтектоидный 134
Стекло 91
Степень
ассоциации 375
взаимодействия 412
свободы 20, 21, 73
Структура зональная 237

Тальк 483
Твердость 85, 137
Текучесть 57
Температура
конца затвердевания 122
кристаллизации 81, 90
кристаллизации 90, 117
критическая верхняя 141
нижняя 141
растворения 454
ликвидуса 91
начала кристаллизации 81, 88, 109, 117
перитектическая 127
перитектоидная 134
превращения 100, 131, 290
разложения 110
растворения критическая верхняя 141
нижняя 141
эвтектическая 88, 92, 116, 127, 128, 130
эвтектоидная 134
Тенардит 355
Теория растворов регулярных 434
Теплоемкость 96
Теплопроводность 81, 137
Теплота
мольная плавления 123
перехода 35

скрытая
возгонки 32, 35
испарения 32, 35
мольная 30
плавления 33, 35, 96
Термограмма 126
Тетрада точек 359
Тетраэдрация 322
Топология диаграммы химической равновесной 462
Точки
Ван Рейна 205
возврата 52, 448
дальтоновская см. Точка сингулярная
двойная 52, 60, 65
возврата второго рода 52
первого рода 52
изолированная 52
уединенная 52
узловая 69, 70, 444
дистектическая 109, 111
замечательная 51, 444
затвердевания системы натуральная 147, 148
инолированная 52
инверсии, см. превращения
инконгруэнтная
дважды 225, 325
однократно 225, 325
трижды 225, 325
четырежды 325
иррациональная 138
кратная 52
кристаллизации четверной 317
ликвидуса 138
монотектическая 141
нонвариантная 88, 225
особая 51
перевальная 205
перитектическая (переходная) 102, 108, 125, 213
перитектоидная 134
подъема двойного (проходная) 214, 229
тройного 214
превращения (переходная) 41, 100, 213, 343
прекращения 52
расслаивания критическая
верхняя 435
нижняя 435
растворения изотермическая 436
критическая верхняя 141
нижняя 141
рациональная 137
самоприкосновения 52
седловинная 205
сингулярная 51, 136—138, 447—454
синтектическая 141
солидуса 138
сопряженные 49, 121
спуска двойного 214, 226
тройная 29, 34—37, 213
угловая 52, 444
узловая 52
фигуративная 29, 49, 88
эвтектическая двойная 185
тройная 185
эвтектоидная 134
эвтоническая 283
Травление 84
Траектория смещения 449
Тремолит 483
Трение внутреннее см. Вязкость
Треугольник
Гиббса — Розебома 305, 474
коннод 239
концентрационный 239
Паскаля 455, 460
Таммана 91, 92
трехфазный 239
Триангуляция 204

Угол водный 279
Удельный вес 45, 55—57
Уравнение
аддитивности обобщенное 476
объемно-долевой 385
Аррениуса 394
Беннета — Митчелли 375
Ван Лаара 97
Гиббса — Дюгема — Маргулиса 418
Жуховицкого 396
изобары 93
изотермы растворимости 472
Капустинского 266
Клаузиуса — Клапейрона 30
Кордеса 97, 123
кривой второго порядка 479
ликвидуса 93, 95, 97
свойства 64
политермы электропроводности 409
прямой аддитивной 62, 63
Рамзая — Шильдса 375
связи (метрическое) 379, 428
состояния идеальных газов 94
Сыркина — Осипова 391
Шахпаронова 391
Шредера — Ле Шателье 95, 96, 127, 143

Фазы
инконгруэнтная 212
конгруэнтная 212
лабильная 41
метастабильная 42
нейустойчивая, см. лабильная
переменного состава 43, 78, 79, 105
стабильная 40, 42
γ-Фаза 137, 138
Фазы сопряженные 49, 119, 121
Фактор
емкости 17
интенсивности 17
Фигура
базисная 372
конверсии 372
секущая 372
Формула
Кирхгоффа 96
Пуанкаре 456
Шлефли — Коши 460
Эйлера 456

Хребты 456

Центр проекции 45, 314
Цикл 457

Число переноса 404
Число степеней свободы 20—25, 305

Шенит 356
Шестнадцативершинник 372
Шлиф 92
Шлифовка 84
Эвтектика 88—93
  двойная 185
  жидкая 88, 90, 150, 318
  простая 86, 126, 127
  твердая 88, 89, 92
  тройная 185
  четверная 317
Эвтектоид 134
Эвтоника 279
Экстремум сингулярный
  двойной 232
  рациональный 140
  тройной 232
Электронография 80
Электропроводность 49, 57, 80, 85, 137, 139
  удельная 84
Электросопротивление удельное 80
Элементы
  замечательные 447
  звезды 185
  симплекса 370
  сингулярные 447
Энантиотропия 37—40
Энергия
  внутренняя 14, 16, 17, 74
  поверхностная 19
  свободная 14, 16
  связанная 14
Энтальпия 15
Энтропия 14
Эпсомит 355
Эпюр проекции 485
Эффект
  тепловой 81
  энергетический 377

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие 3

I

Глава I. Введение. Предмет и задачи физико-химического анализа 7

Глава II. Основы учения о термодинамическом равновесии 9

II.1. Системы, состояния, процессы 9

II.2. Термодинамические и химические потенциалы и их применение в учении о равновесии 13

II.3. Понятие о компонентах и фазах. Гетерогенные равновесия 18

II.4. Правило фаз, его вывод и применение к классификации систем 20

II.5. Закон распределения 25

II.6. Понятие о принципе непрерывности 27

II

Глава III. Однокомпонентные системы 28

III.1. Применение правила фаз 28

III.2. Диаграммы состояния 29

III.3. Уравнение Клаузиуса—Клапейрона 30

III.4. Кривые испарения и возгонки 30

III.5. Кривая плавления. Принцип Ле-Шателье и его применение 33

III.6. Тройная точка 34

III.7. Поля диаграммы состояния 37

III.8. Полиморфизм, энантиотропия, монотропия 37

III.9. Стабильное и нестабильное состояния 40

III

Глава IV. Двухкомпонентные системы. Общие свойства диаграмм 43

IV.1. Способы выражения концентрации 43

IV.2. Методы изображения состава. Правило рычага 47

IV.3. Диаграммы состав—свойство и их геометрическая характеристика 49

IV.4. Изменение вида кривой состав—свойство при переходе к обратному свойству 57

IV.5. Изменение вида кривой состав—свойство при переходе от одного способа выражения концентрации к другому 61

IV.6. Форма кривых состав—свойство в случае образования недиссоциированного соединения 66

IV.7. Типы диаграмм кривых свойств в случае образования недиссоциированного соединения (при аддитивности данного свойства для вторичных систем) 72

IV.8. Применение правила фаз 73

IV.9. Общие свойства изобарного потенциала 74

Глава V. Принципы построения и некоторые экспериментальные методы исследования конденсированных систем, содержащих твердую фазу 80
V.1. Построение диаграмм состояния 80
V.2. Термический анализ 81
V.3. Метод растворимости 83
V.4. Метод микроструктуры 84
V.5. Некоторые физические свойства, используемые в физико-химическом анализе 84

Глава VI. Диаграммы состояния двойных конденсированных систем без превращений в твердых фазах 86
VI.1. Термодинамический вывод диаграммы состояния системы с простой эвтектикой 86
VI.2. Построение диаграммы состояния по экспериментальным данным 88
VI.3. Треугольник Таммана 91
VI.4. Микроструктура 92
VI.5. Уравнение кривой ликвидус при постоянном давлении 93
VI.6. Влияние давления при постоянной температуре на состав системы, содержащей твердую и жидкую фазы 97
VI.7. Примеры диаграмм состояния 98

Глава VII. Диаграммы состояния двойных конденсированных систем с полиморфными превращениями 99
VII.1. Термодинамический вывод диаграммы состояния . . . 99
VII.2. Построение диаграммы состояния по экспериментальным данным 100
VII.3. Примеры диаграмм состояния 103

Глава VIII. Диаграммы состояния двойных неконденсированных систем с кристаллизацией образующихся соединений . . . 103
VIII.1. Конгруэнтно плавящееся экзотермическое соединение 103
VIII.2. Диссоциация химического соединения 105
VIII.3. Инконгруэнтно плавящееся экзотермическое соединение (термодинамический вывод диаграммы) 106
VIII.4. Эндотермическое соединение 109
VIII.5. Примеры диаграмм состояния 111

Глава IX. Диаграммы состояния двойных систем с твердыми растворами 112
IX.1. Термодинамический вывод диаграмм состояния 112
IX.2. Физико-химическая трактовка диаграмм состояния двойных систем с непрерывным рядом твердых растворов 116
IX.3. Построение диаграмм состояния по кривым охлаждения . 122
IX.4. Уравнения кривых диаграмм состояния 123
IX.5. Неравновесная кристаллизация 123
IX.6. Системы с ограниченной взаимной растворимостью компонентов в твердом состоянии 124
IX.7. Примеры диаграмм состояния 127

Глава X. Двойные системы с превращениями в твердом состоянии 128
X.1. Превращения при отсутствии твердых растворов (термодинамический вывод диаграммы) 128
X.2. Превращения в области твердых растворов 131

Глава XI. Двойные системы с образованием соединений в области твердых растворов 135
XI.1. Дальтониды 135
XI.2. Бертоллиды 137

Глава XII. Диаграммы состояния двойных систем с ограниченной растворимостью компонентов в жидком состоянии . . . 140
XII.1. Типы диаграмм состояния систем с расслаиванием в жидком состоянии 140
XII.2. Кристаллизация чистых компонентов 141
XII.3. Кристаллизация твердых растворов 144
XII.4. Кристаллизация химических соединений, распадающихся при плавлении на две жидкие фазы 146
XII.5. Примеры диаграмм состояния 146

Глава XIII. Диаграммы состояния конденсированных псевдобинарных систем 146

Глава XIV. Диаграммы растворимости двойных систем 149
XIV.1. Диаграммы растворимости как частный случай диаграмм плавкости 149
XIV.2. Давление пара и испарение растворителя из растворов нелетучего вещества в летучем 155
XIV.3. Понятие о $p-T$-диаграммах 159
XIV.4. Диаграммы состояния двойных систем, содержащих летучие компоненты 163

Глава XV. Двойные системы, образованные твердой и газообразной фазами 165
XV.1. Системы с образованием химических соединений без твердых растворов 165
XV.2. Системы с образованием твердых растворов или с адсорбцией 168
XV.3. Системы с образованием твердого соединения из двух газов 169

IV

Глава XVI. Трехкомпонентные системы. Общие свойства диаграмм состояния 170
XVI.1. Методы изображения состава 170
XVI.2. Общий метод построения диаграмм состав—свойство 178
XVI.3. Применение правила фаз 181

Глава XVII. Диаграммы состояния тройных конденсированных систем с кристализацией чистых компонентов 182
XVII.1. Общие взаимоотношения компонентов 182
XVII.2. Пространственные и плоскостные диаграммы состояния, поверхность ликвидуса 182
XVII.3. Процессы при охлаждении расплава; поверхность солидуса 186
XVII.4. Строение пространственной диаграммы 189
XVII.5. Политермические и изотермические сечения (разрезы) 193
XVII.6. Микроструктура шлифов 201
XVII.7. Полиморфное превращение одного из компонентов . . 202

Глава XVIII. Диаграммы состояния тройных конденсированных систем с образованием соединений при отсутствии твердых растворов 204
Конгруэнтно плавящееся соединение 204
XVIII.1. Строение диаграммы состояния 204
XVIII.2. Политермические и изотермические сечения 206
XVIII.3. Метод триангуляции 209
Инконгруэнтно плавящееся соединение 211
XVIII.4. Инконгруэнтные процессы, связанные с кристаллизацией соединения 211
XVIII.5. Пути кристаллизации расплавов 214

XVIII.6. Политермические и изотермические сечения 219
XVIII.7. Переход конгруэнтного процесса в инконгруэнтный и обратно 223

Глава XIX. Диаграммы состояния тройных конденсированных систем с кристаллизацией твердых растворов 230

XIX.1. Неограниченная растворимость компонентов в твердом состоянии в двойных системах, входящих в тройную 230
XIX.2. Неограниченная растворимость компонентов в твердом состоянии в двух двойных системах, ограниченная — в третьей 237
XIX.3. Ограниченная растворимость компонентов в двух двойных системах, неограниченная — в третьей 242
XIX.4. Ограниченная растворимость компонентов в твердом состоянии во всех трех двойных системах 250

Глава XX. Диаграммы состояния тройных взаимных систем . . . 257
XX.1. Понятие о взаимных системах. Способы графического изображения составов 257
XX.2. Пространственные и плоские диаграммы систем с кристаллизацией только входящих в них солей 260
XX.3. Диаграммы состояния реальных взаимных систем . . 263
XX.4. Стабильная пара тройных взаимных систем 264

Глава XXI. Диаграммы состояния конденсированных тройных систем с ограниченной растворимостью в жидком состоянии 269

Глава XXII. Диаграммы растворимости тройных систем 277
XXII.1. Изображение системы, содержащей воду и две соли с общим ионом и водой 278
XXII.2. Образование кристаллогидратов 283
XXII.3. Образование двойных солей 285
XXII.4. Процессы высаливания и всаливания 291
XXII.5. Способы определения состава твердой фазы 294
XXII.6. Образование твердых растворов 295
XXII.7. Политермические диаграммы состояния систем, образованных водой и двумя солями с общим ионом 299
XXII.8. Диаграмма растворимости веществ в смеси двух растворителей 303

V

Глава XXIII. Четырехкомпонентные конденсированные системы (простые и взаимные). Диаграммы состояния 305
XXIII.1. Применение правила фаз 305
XXIII.2. Общие методы изображения составов простых четверных систем в пространстве 305
XXIII.3. Методы изображения составов простых четверных систем на плоскости 311
XXIII.4. Диаграммы конденсированного состояния простых четверных систем с кристаллизацией чистых компонентов 315
XXIII.5. Диаграммы состояния простых четверных систем с образованием соединения или твердых растворов 322
XXIII.6. Четверные взаимные системы (без растворителя) 327

Глава XXIV. Диаграммы растворимости четверных систем (простых и взаимных) 331
Простые четверные системы 331
XXIV.1. Растворимость одного или двух твердых веществ в смесях трех (двух) жидкостей 331
XXIV.2. Диаграммы растворимости трех твердых веществ в одном растворителе с кристаллизацией чистых компонентов 334

XXIV.3. Диаграмма растворимости трех твердых веществ в одном растворителе (воде) с образованием кристаллогидратов или двойных солей 338
Четверные взаимные системы, в которых один компонент — растворитель 342
XXIV.4. Понятия, связанные с диаграммами растворимости . . 342
XXIV.5. Диаграммы растворимости водных взаимных систем, построенные по способам Левенгерца и Иенеке 344
XXIV.6. Пути кристаллизации четверных водных взаимных систем; сравнение диаграмм Левенгерца и Иенеке 348
XXIV.7. Некоторые экспериментально полученные диаграммы систем A, B || X, Y + H_2O 354

VI

Глава XXV. Многокомпонентные системы. Диаграммы состояния .
XXV.1. Методы изображения составов 359
XXV.2. Пятерные взаимные водные системы 366
XXV.3. Качественная диаграмма растворимости пятерной водной взаимной системы 368
XXV.4. Понятие о методе исследования многокомпонентных взаимных систем 370

VII

Глава XXVI. Физико-химический анализ однофазных двойных жидких систем 374
XXVI.1. Основные типы реакций, протекающих в жидких системах 374
XXVI.2. Некоторые общие свойства химических диаграмм 378
XXVI.3. Основные методы физико-химического анализа 382
XXVI.4. Сравнительная характеристика методов физико-химического анализа 411
XXVI.5. Количественный физико-химический анализ 412

Глава XXVII. Физико-химический анализ двойных систем в растворителе 418
XXVII.1. Методы физико-химического анализа квазидвойных систем, основанные на изменении свойств растворителя . . 420
XXVII.2. Методы физико-химического анализа, основанные на измерении свойств образующегося в системе соединения либо на измерении свойств раствора 425
XXVII.3. Метрика двухкомпонентных химических систем в растворителе 428

Глава XXVIII. Гетерогенные равновесия жидкость — жидкость 433
XXVIII.1. Некоторые вопросы теории жидкофазных гетерогенных равновесий 433
XXVIII.2. Двойные жидкофазные гетерогенные системы 435
XXVIII.3. Тройные жидкофазные гетерогенные системы 436
XXVIII.4. Методы исследования гетерогенных жидкофазных равновесий 442

VIII

Глава XXIX. Общие свойства химических диаграмм 444
XXIX.1. Принципы непрерывности и соответствия 444
XXIX.2. Замечательные точки и сингулярные элементы химических диаграмм, учение о сингулярной точке 447
XXIX.3. Общий строй химической диаграммы 454
XXIX.4. Разбиение диаграмм 462

Глава XXX. Основные положения теории физико-химического анализа гомогенных систем 466
XXX.1. Изотермы выхода соединения в двойной системе . . . 466
XXX.2. Вывод изотерм свойств гомогенных двойных систем . . 471
XXX.3. Сопоставление различных свойств в предельных случаях взаимодействия 476

Приложения
1. О некоторых свойствах кривых 479
2. О кривых второго порядка 479
3. О некоторых свойствах определителей 480
4. Вывод уравнений реакции в многокомпонентных системах при помощи определителей 482
5. Понятие о методе ортогональных проекций 484

Именной указатель 487

Предметный указатель 490

Виктор Яковлевич Аносов,
Мария Ивановна Озерова,
Юрий Яковлевич Фиалков

ОСНОВЫ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Утверждено к печати
ордена Ленина
Институтом общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова
Академии наук СССР

Редактор **Е. К. Корчемная**
Редакторы издательства
И. П. Соловьева, Н. Г. Явкина.
Художник **Э. Л. Эрман**
Художественный редактор **С. А. Литвак**
Технический редактор **Р. Г. Грузинова**
Корректоры **Г. Н. Лащ, В. С. Федечкина,**
Р. П. Шаблеева

Сдано в набор 20/IV 1976 г.
Подписано к печати 2/VIII 1976 г.
Формат 70×108¹/₁₆. Бумага типографская № 1.
Усл. печ. л. 44,1. Уч.-изд. л. 43,7.
Тираж 7500. Т-12077. Тип. зак. 543
Цена 3 р. 39 к.

Издательство «Наука»,
103717 ГСП, Москва, К-62, Подсосенский пер., 21
2-я типография издательства «Наука»,
121099, Москва, Г-99, Шубинский пер., 10

ИСПРАВЛЕНИЯ И ОПЕЧАТКИ

Страница	Строка	Напечатано	Должно быть
62	Ф-ла (IV.75)	$\frac{-(M_A - M_B)^2}{4}$	$-\frac{(M_A - M_B)^2}{4}$
208	Рис. XVIII.5, подрисуночная подпись	недиссоциированного	частично диссоциированного
250	15 сн.	b_2'	e_2'
321	Рис. XXIII.10, подрисуночная подпись	компонента	компонента А

На рис. VI.2 (стр. 89) пунктир от состава II должен быть доведен до кривой охлаждения *II*.

Зак. 543. В. Я. Аносов и др.

1775