

Трёхкомпонентные системы

Диаграммы равновесия
трёхкомпонентных систем.

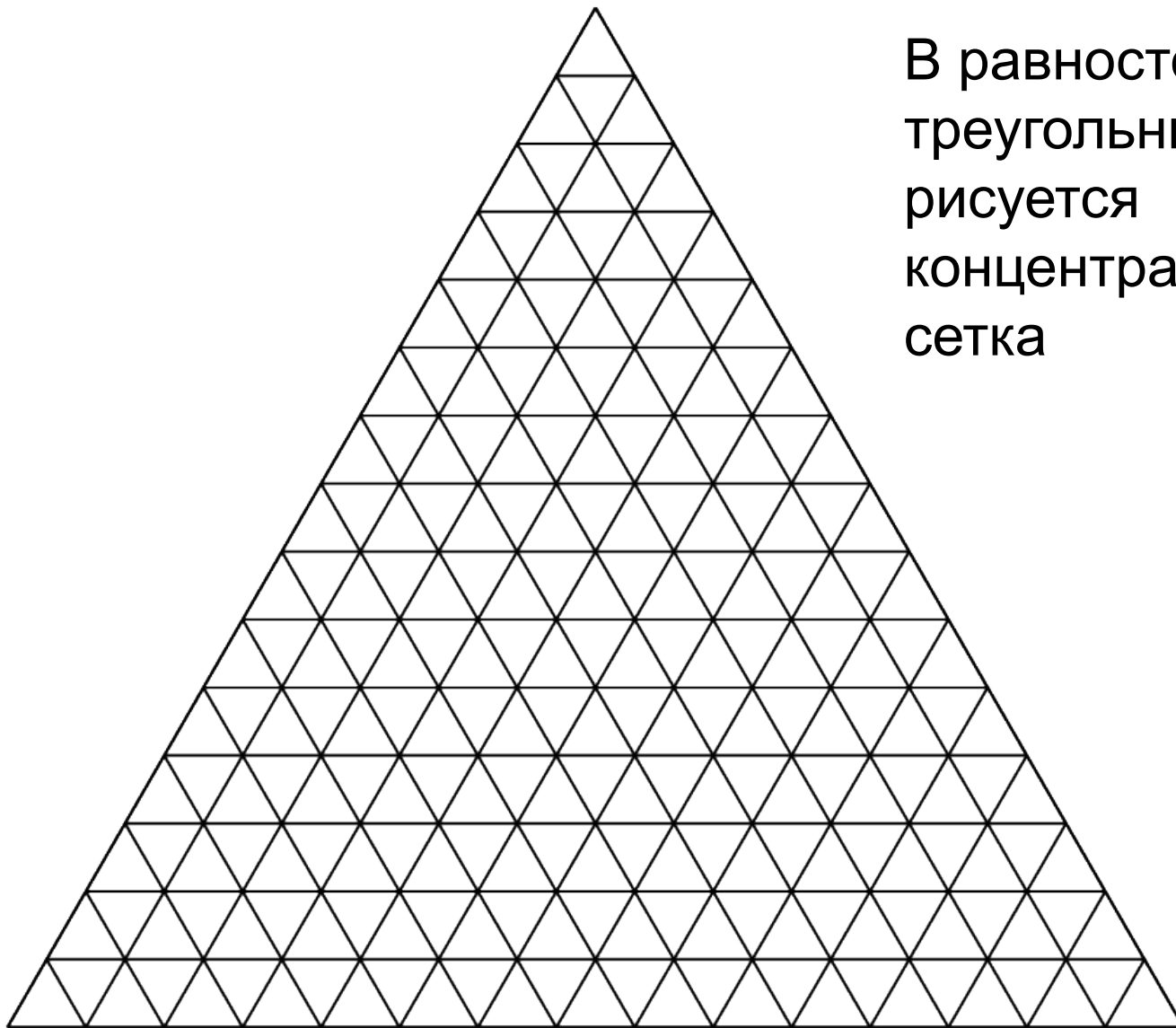
Жидкие растворы.

Концентрационный треугольник

Решаются две задачи:

а) по положению фигуративной точки тройного сплава на плоскости концентрационного треугольника определять его химический состав (т. е. концентрации компонентов А, В и С) и

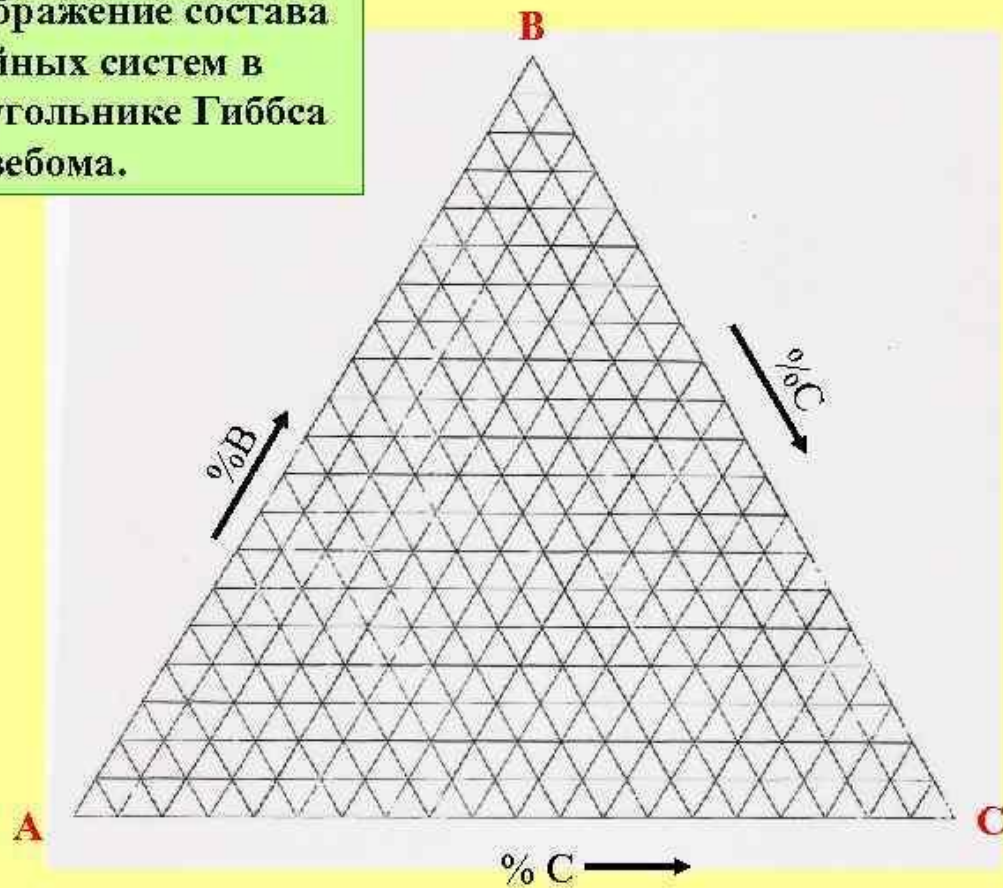
б) наоборот, по заданному составу тройного сплава находить положение его фигуративной точки на плоскости концентрационного треугольника.



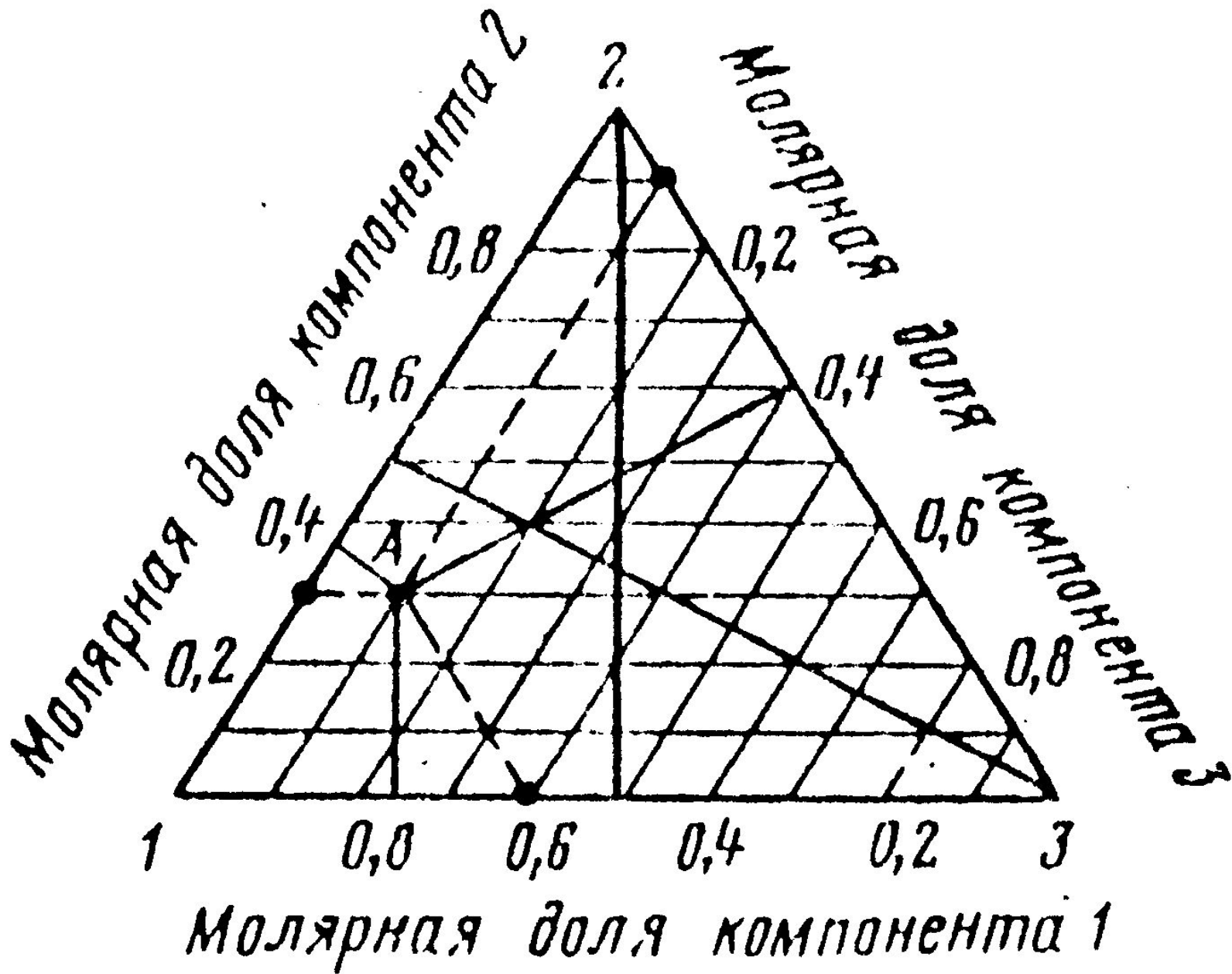
В равностороннем
треугольнике
рисуются
концентрационная
сетка

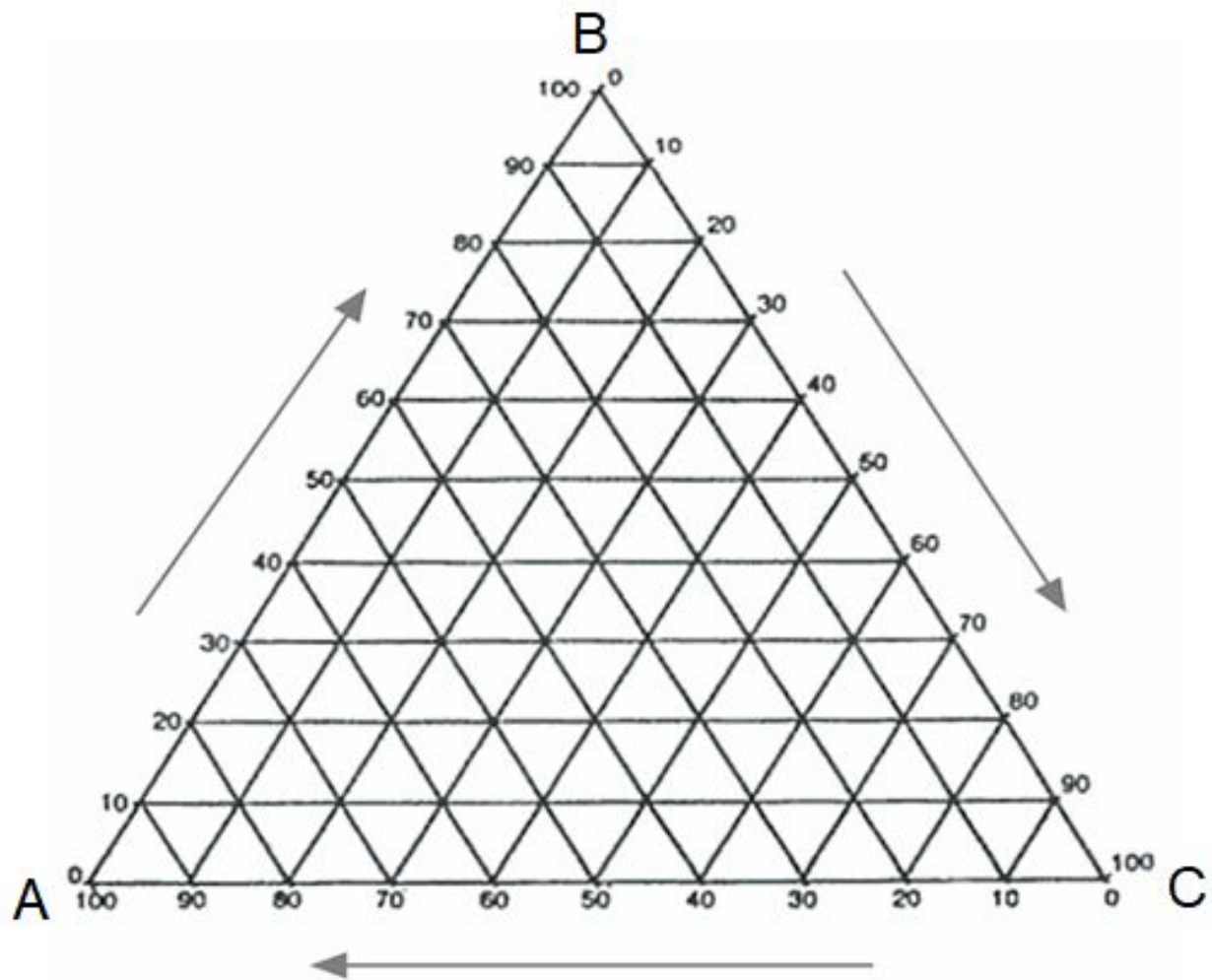
Составы трехкомпонентных сплавов указываются точкой на плоскости треугольника. Для определения этой точки исходят из концентрационных осей двухфазных систем, входящих в состав тройной системы. Эти двухфазные системы нанесены в направлении по или против часовой стрелки. В плоскости треугольника накладывается сетка при помощи параллелей к сторонам треугольника, которые проходят различные точки концентрации на сторонах треугольника.

Изображение состава
тройных систем в
треугольнике Гиббса
–Розебома.

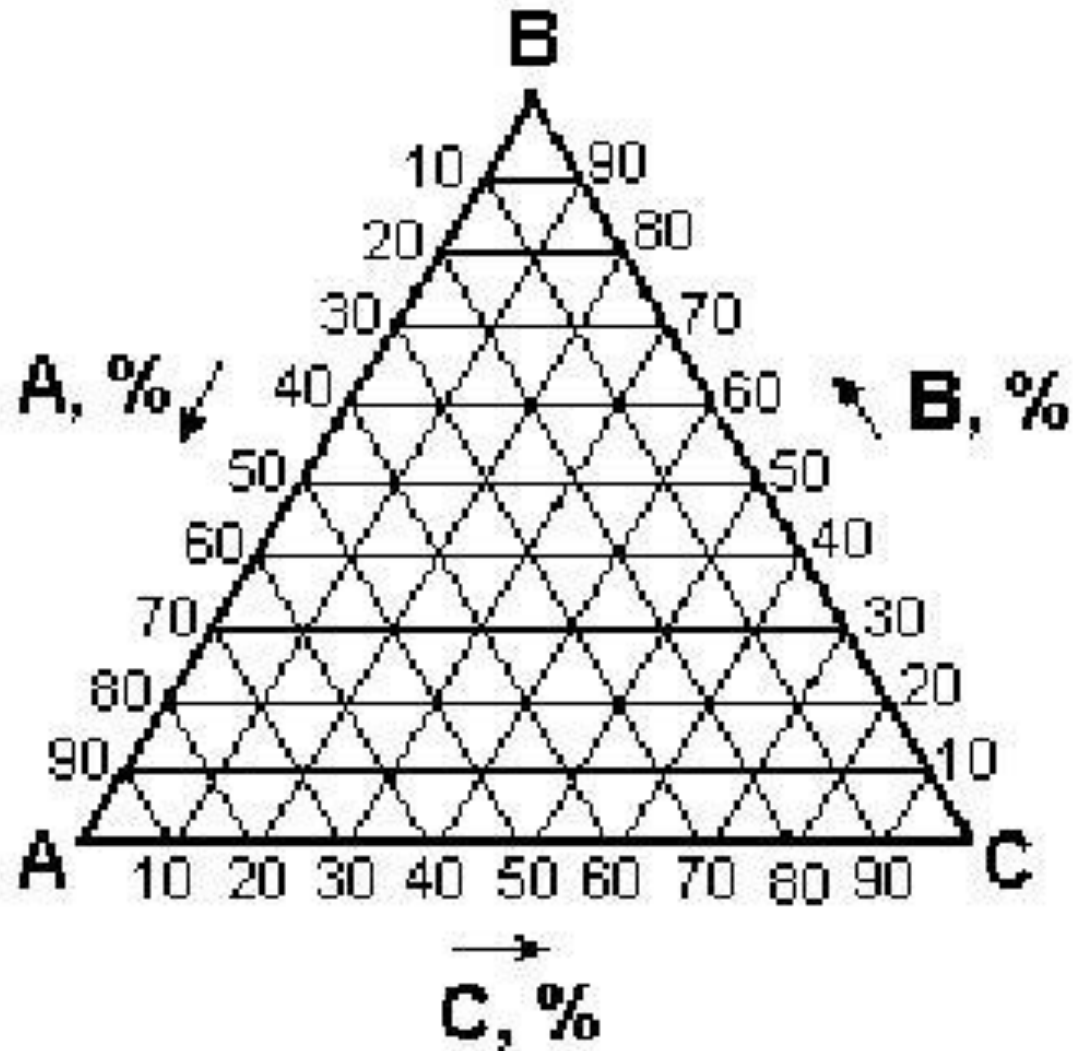


Концентрационный треугольник является равносторонним **треугольником**, угловые точки которого представляют чистые компоненты А, В и С. Стороны **треугольника** соответствуют осям концентрации трех двухкомпонентных систем А—В, В—С и С—А, которые окаймляют **треугольник**.





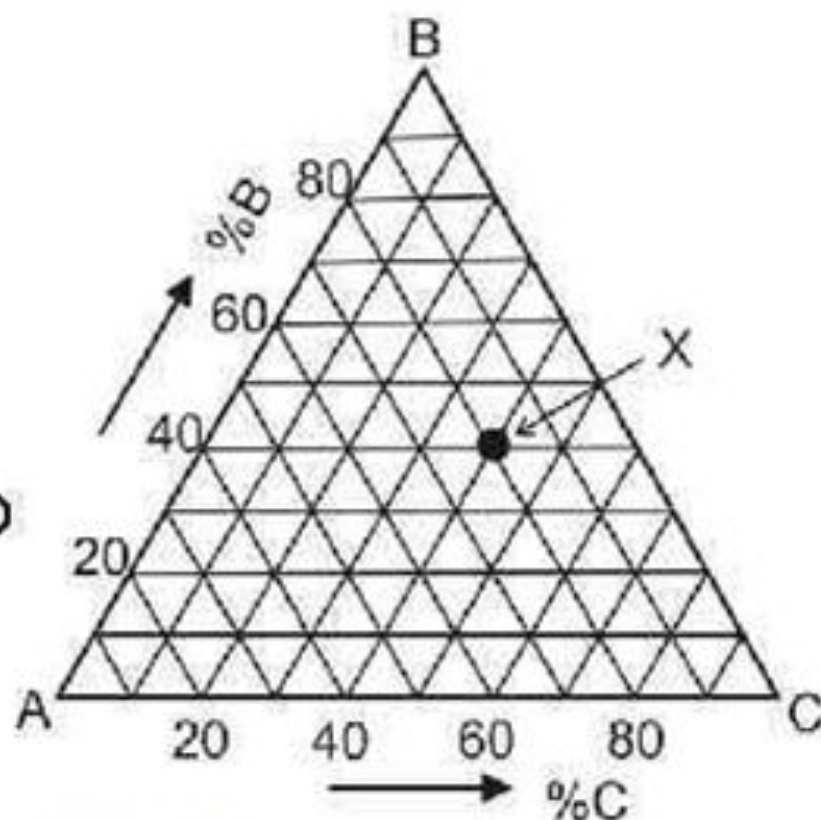
Концентрационный треугольник системы ABC:
изображение содержания компонент по часовой стрелке.



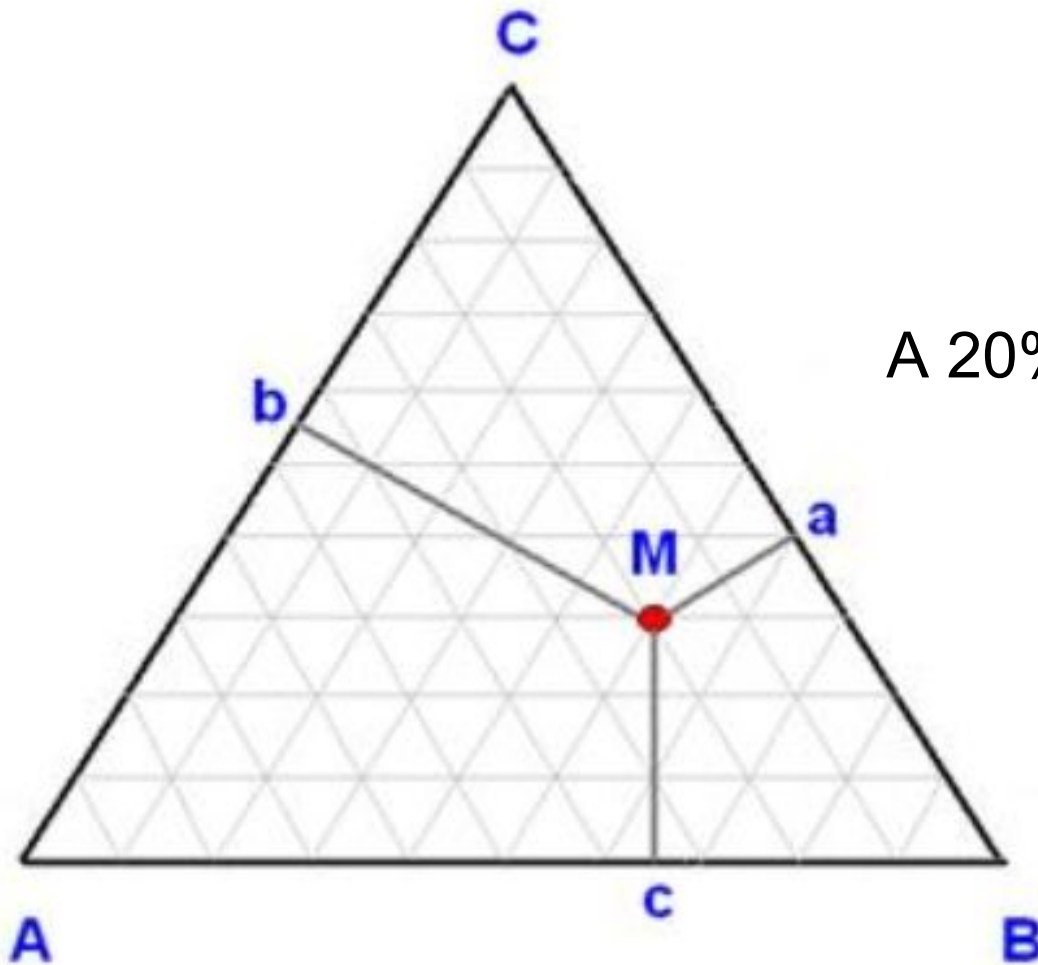
Концентрационный треугольник системы ABC: изображение содержания компонент против часовой стрелки.

Обычно на
концентрационный
треугольник наносится
сетка с определенной
ценой деления (рис.),
пользуясь которой легко
определить состав
любого сплава, так
состав сплава точки **X**:

A = 20%, B = 40%, C = 40%.



Треугольник Гиббса. Этот способ определяется тем, что сумма перпендикуляров, опущенных из любой точки внутри треугольника на его стороны, равна высоте этого треугольника. Высота соответствует 100% какого-либо из компонентов. Из интересующей нас фигуративной точки М на каждую из сторон треугольника опускают перпендикуляры. Сумма их длин $M_a + M_b + M_c = 100\%$, а содержание компонентов А, В и С пропорционально длинам отрезков M_a , M_b и M_c (каждый отрезок лежит напротив вершины, отвечающей соответствующему компоненту). Таким образом и определяют содержание каждого из компонентов. В нашем примере точка М соответствует составу А 20%, В 50%, С 30%.

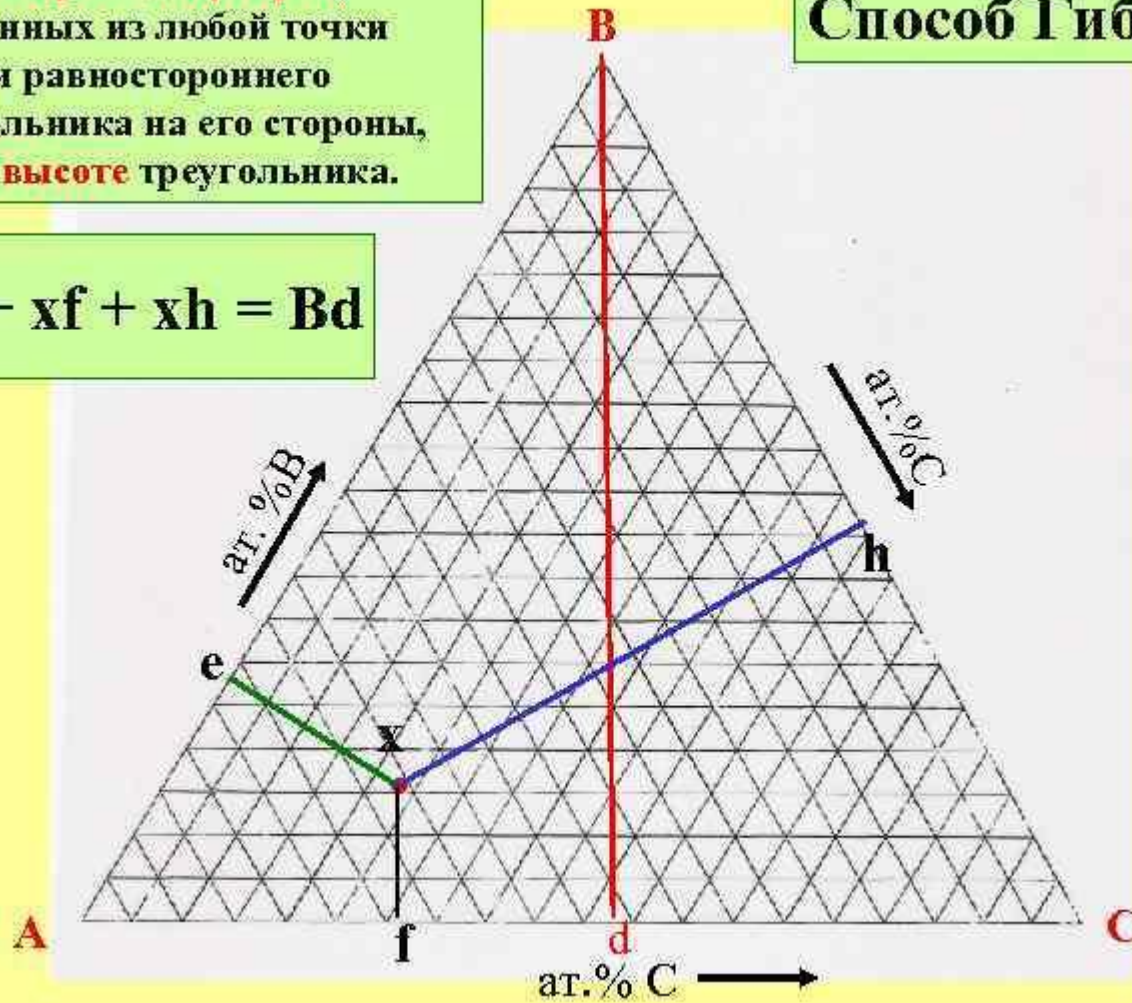


A 20%, B 50%, C 30%.

Сумма перпендикуляров, опущенных из любой точки внутри равностороннего треугольника на его стороны, равна высоте треугольника.

Способ Гиббса

$$xe + xf + xh = Bd$$

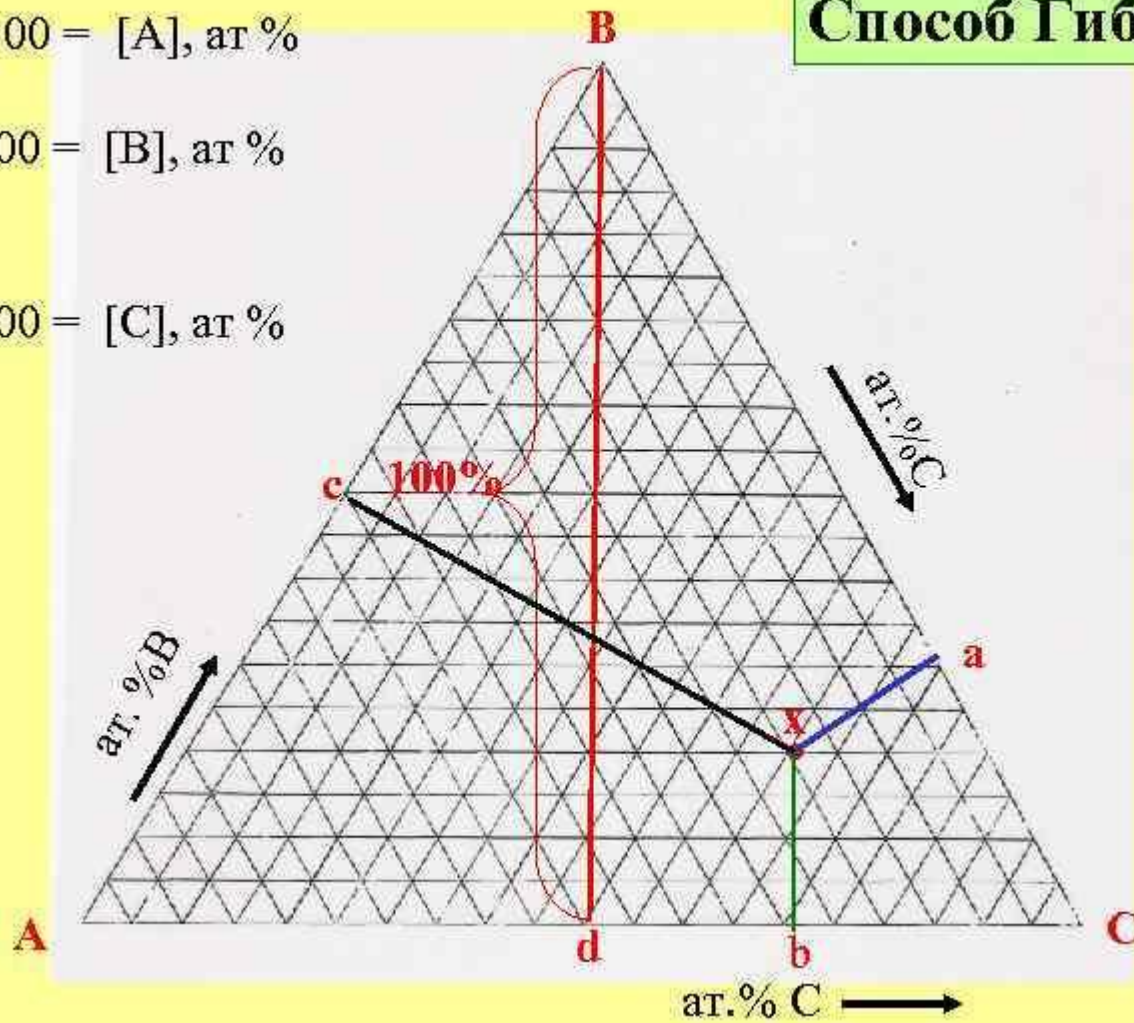


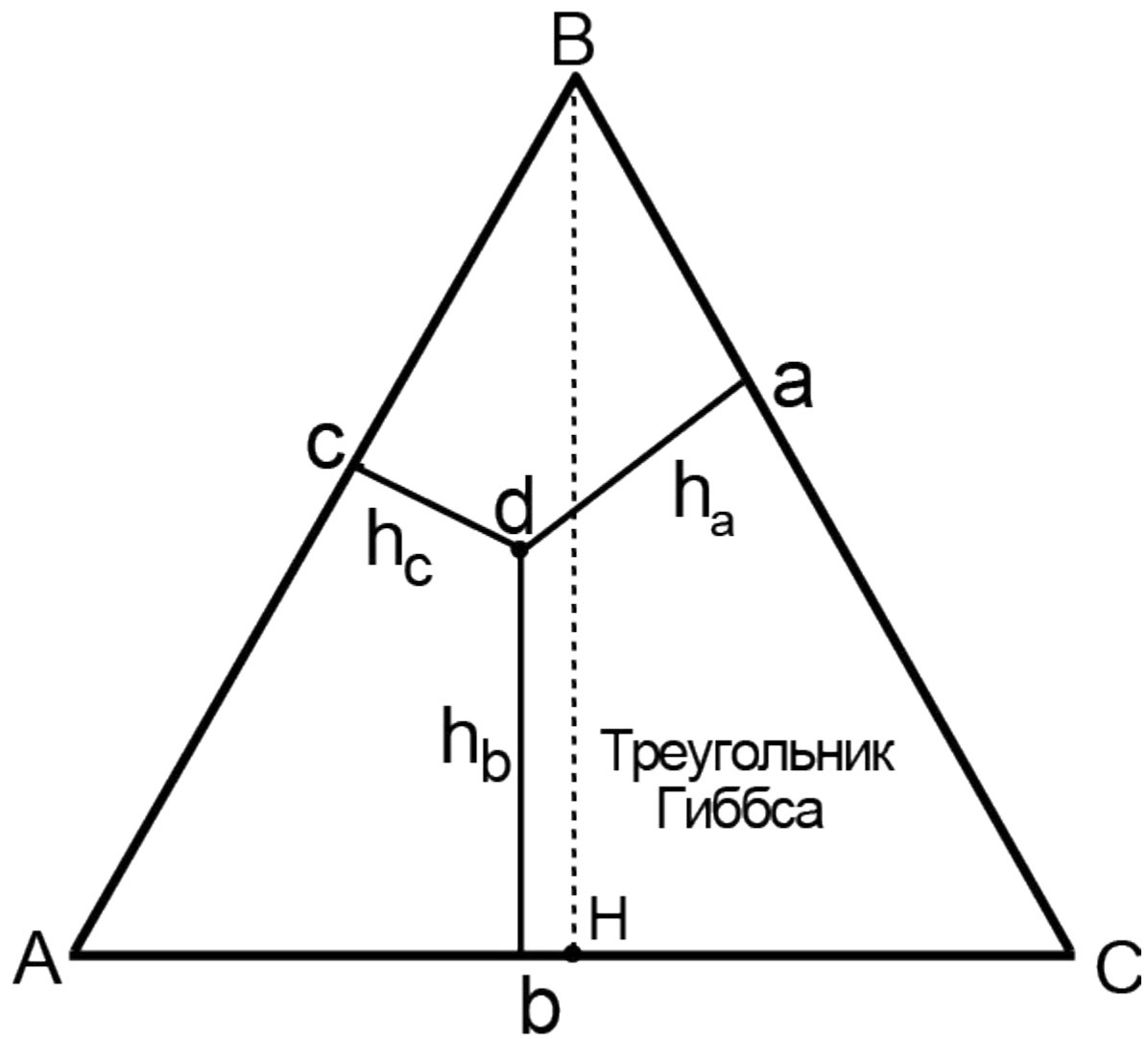
Способ Гиббса

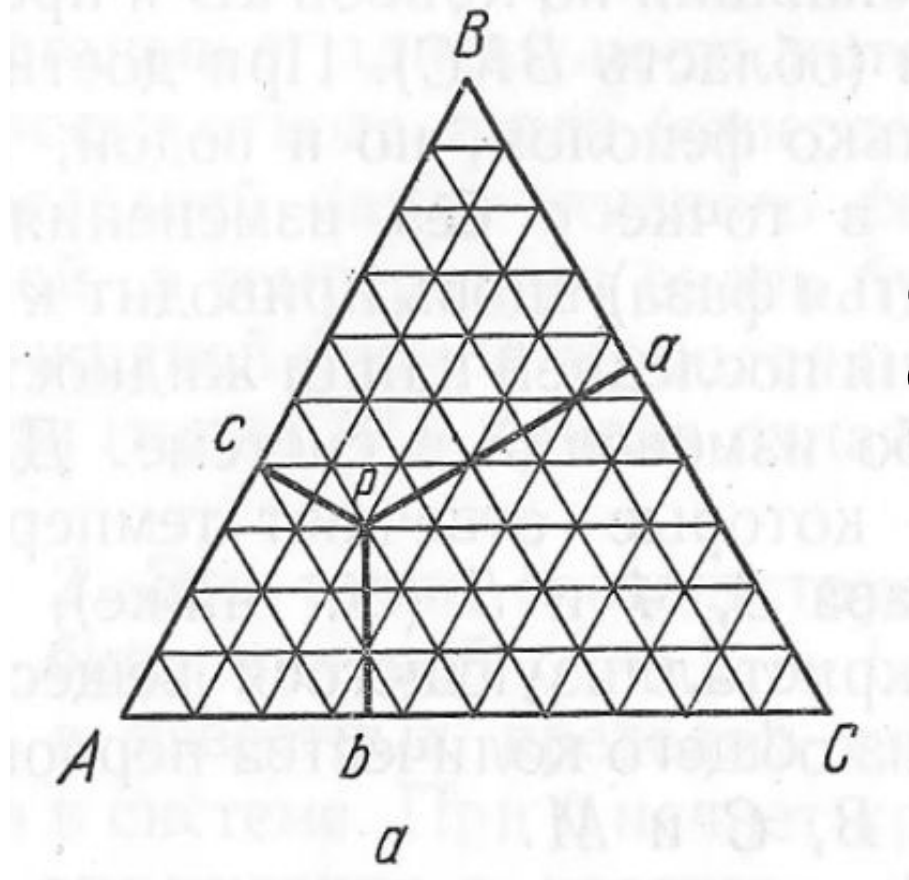
$$\frac{X_a}{Bd} \times 100 = [A], \text{ ат \%}$$

$$\frac{X_b}{Bd} \times 100 = [B], \text{ ат \%}$$

$$\frac{X_c}{Bd} \times 100 = [C], \text{ ат \%}$$



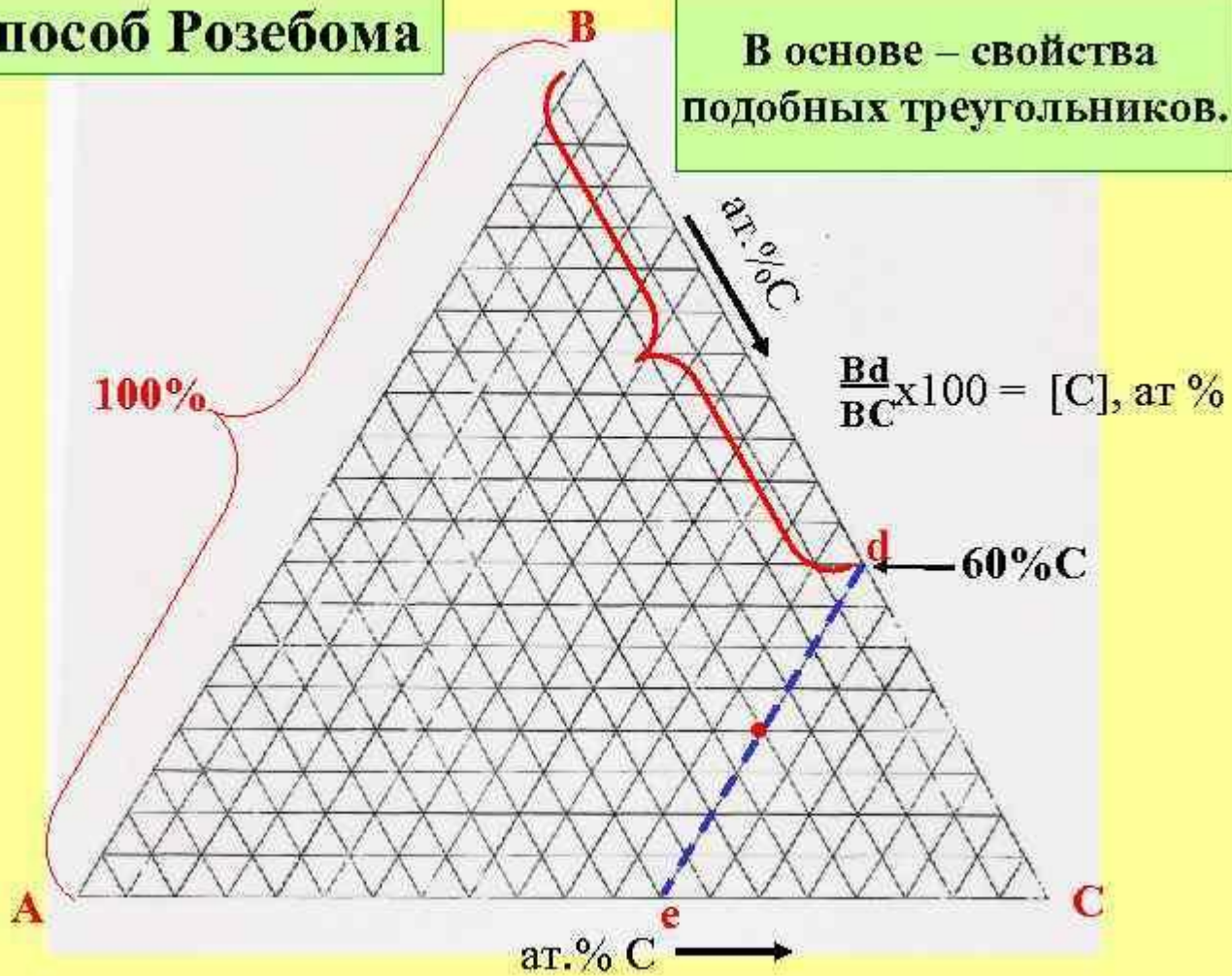




Определите процентное содержание каждого из компонентов в точке Р.

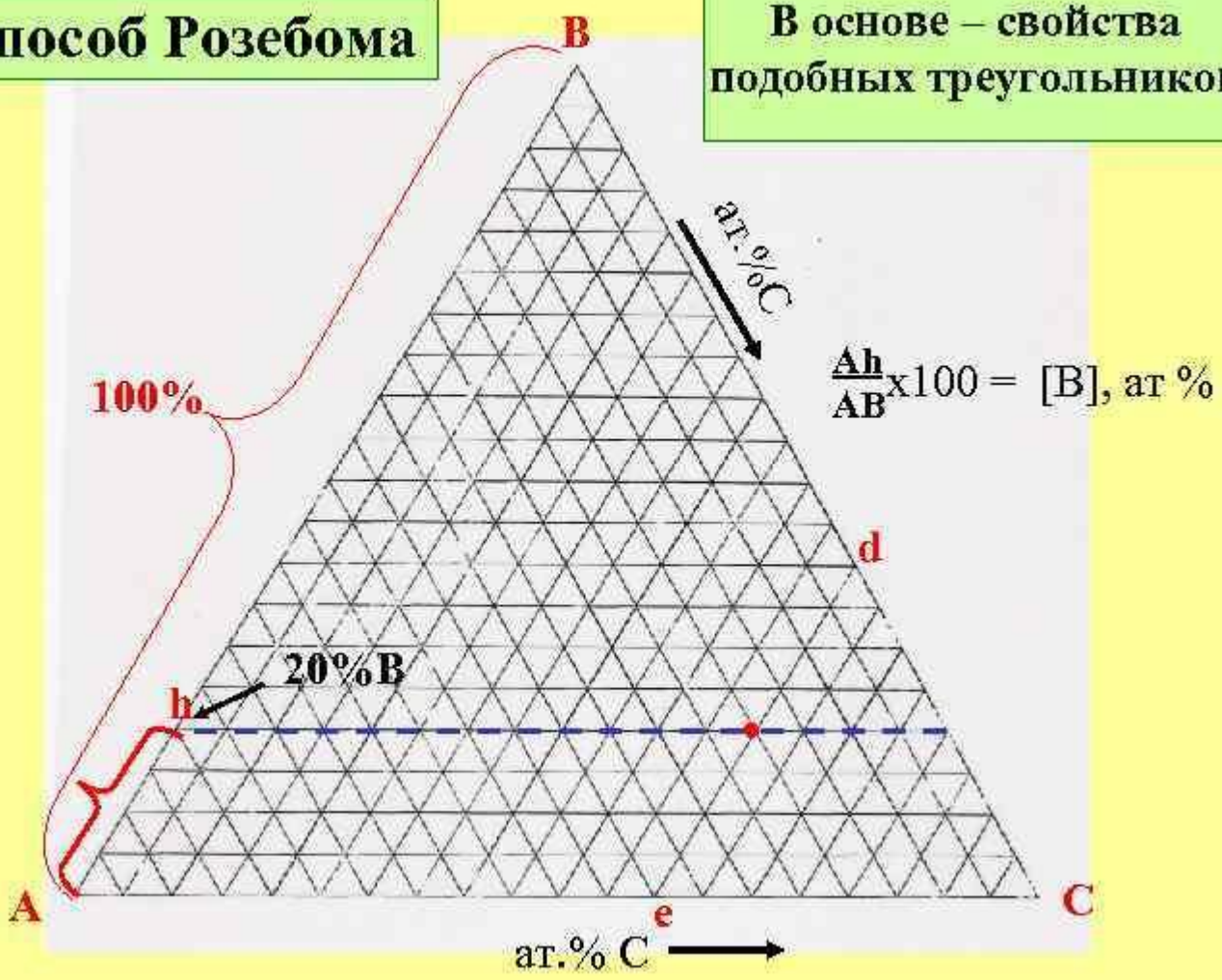
Способ Розебома

В основе – свойства подобных треугольников.

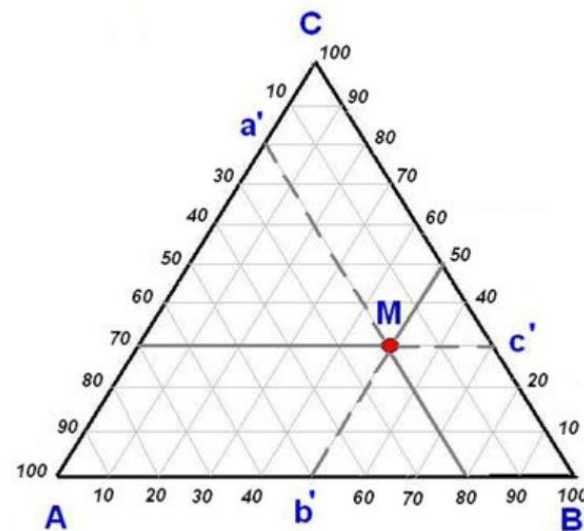


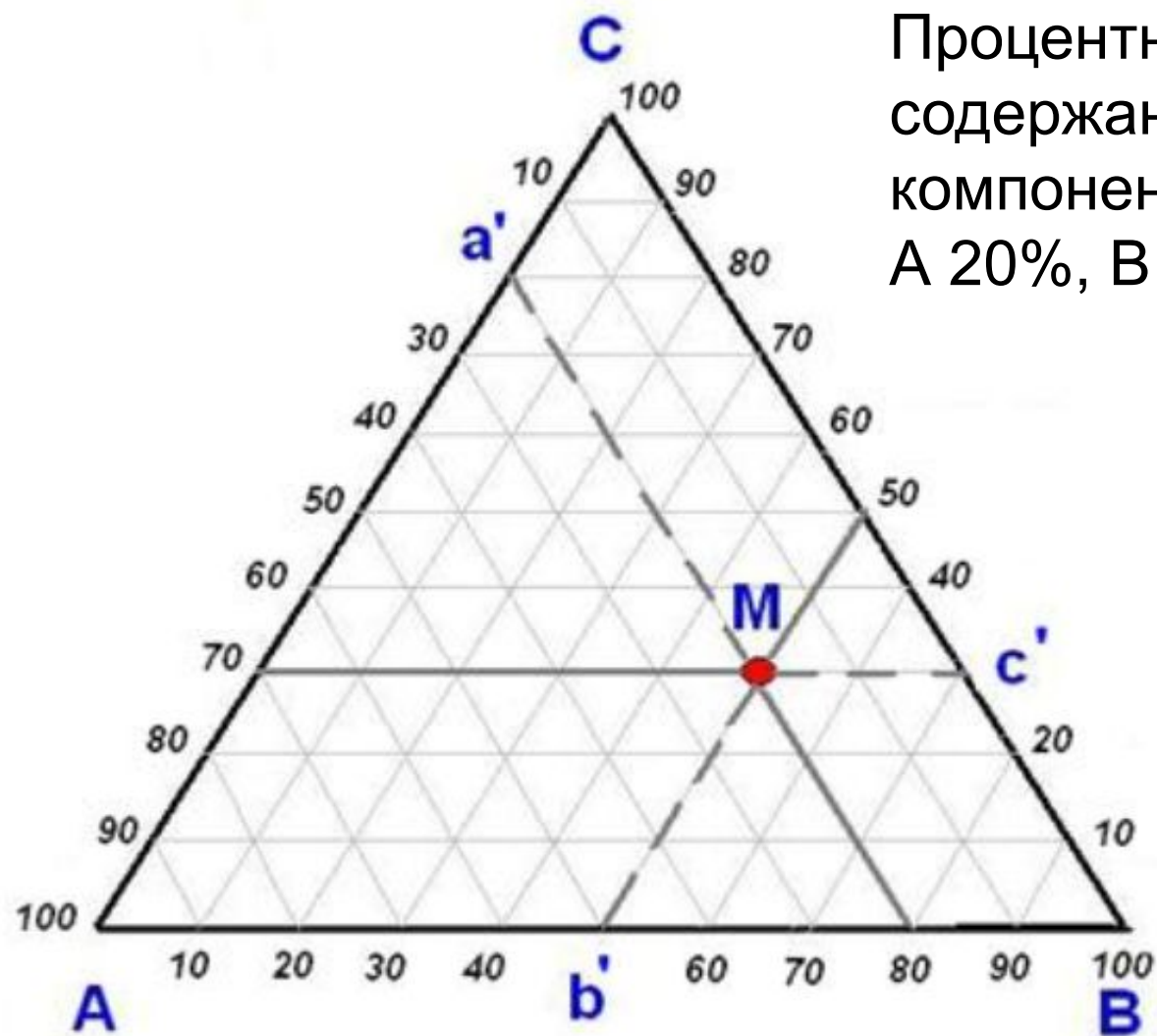
Способ Розебома

В основе – свойства подобных треугольников.

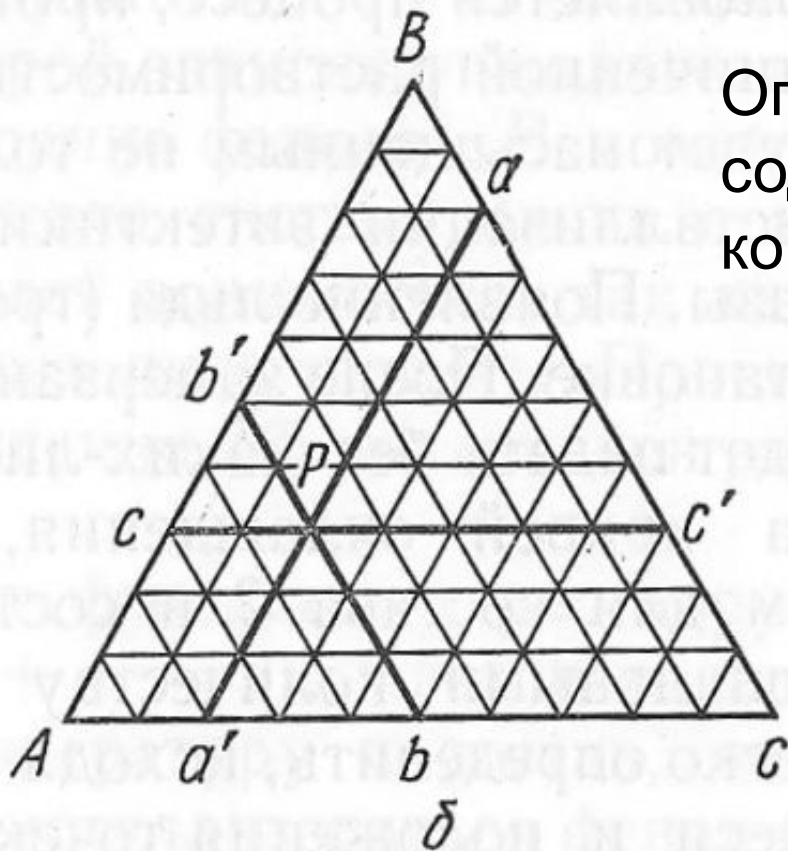


Треугольник Розебома. В этом способе за 100% принимают сторону треугольника и наносят сетку линий, параллельных каждой стороне. Сумма отрезков таких линий, исходящих из фигуративной точки М и кончающихся на сторонах треугольника, есть постоянная величина, равная любой из сторон. Для точки М проекции этих отрезков на стороны треугольника Ca' , Ab' и Vc' дают процентное содержание компонента, противоположного стороне, в которую они упираются: А 20%, В 50%, С 30%.

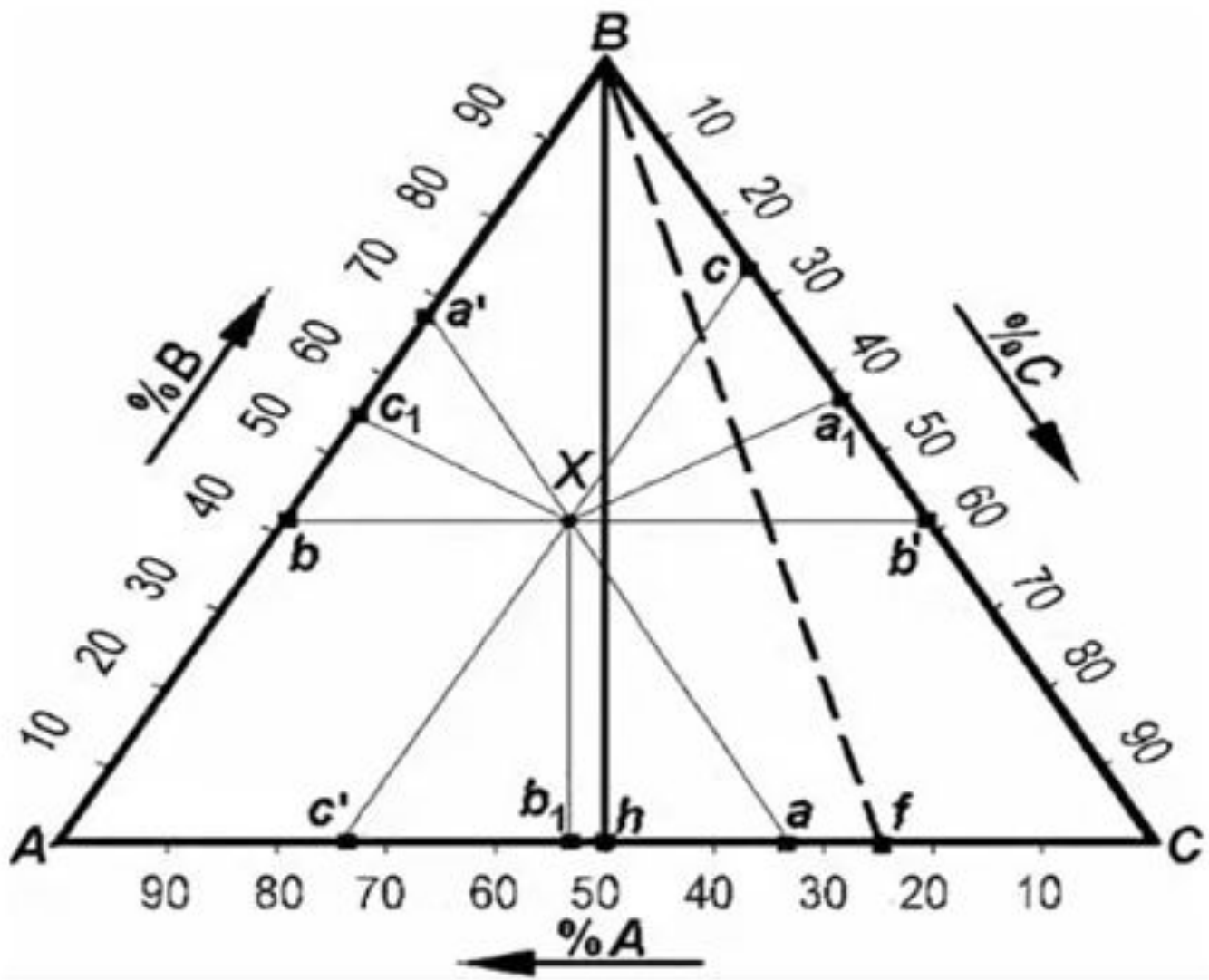




Процентное содержание каждого из компонентов в точке М: А 20%, В 50%, С 30%.

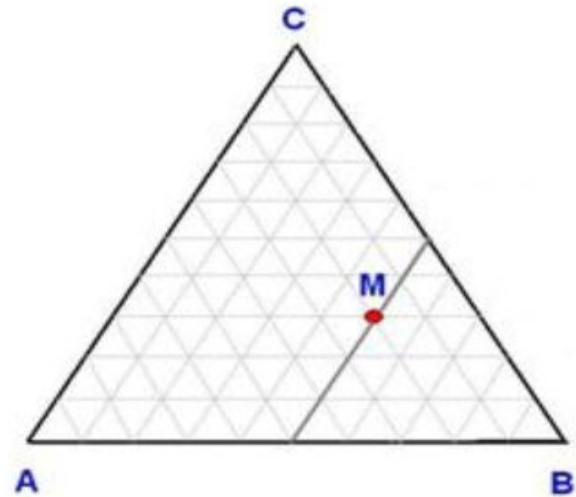


Определите процентное содержание каждого из компонентов в точке Р.

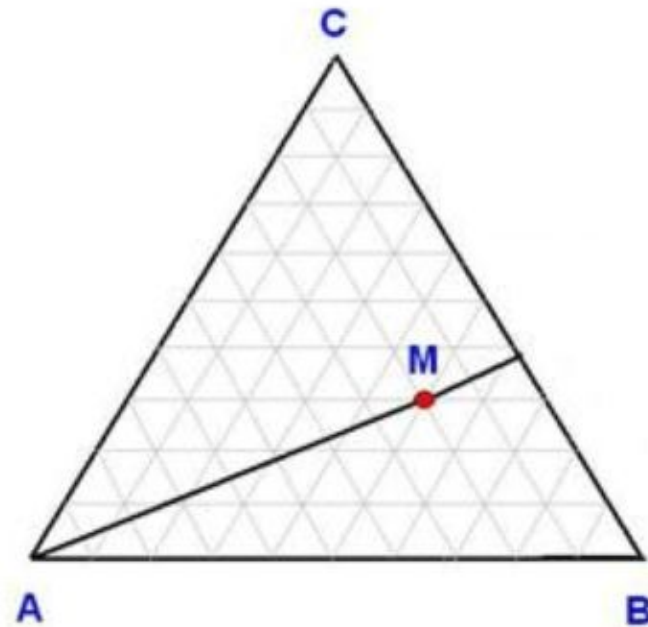


Отметим три важных свойства линий (проекций) внутри треугольника Розебома.

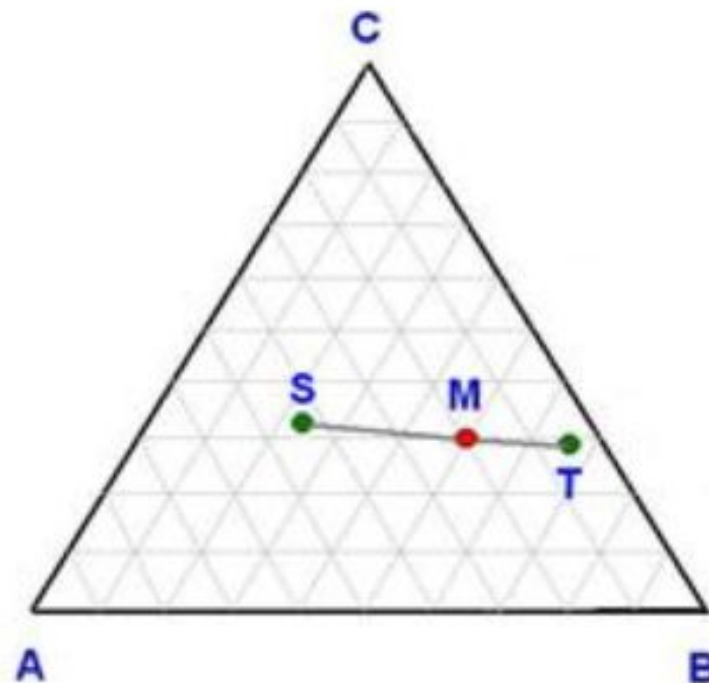
- 1) Линии, параллельные одной из сторон треугольника, представляют собой геометрические места точек, соответствующих ряду смесей с одинаковым содержанием компонента, характеризуемого вершиной треугольника против этой стороны. В нашем примере это 50 % компонента В:



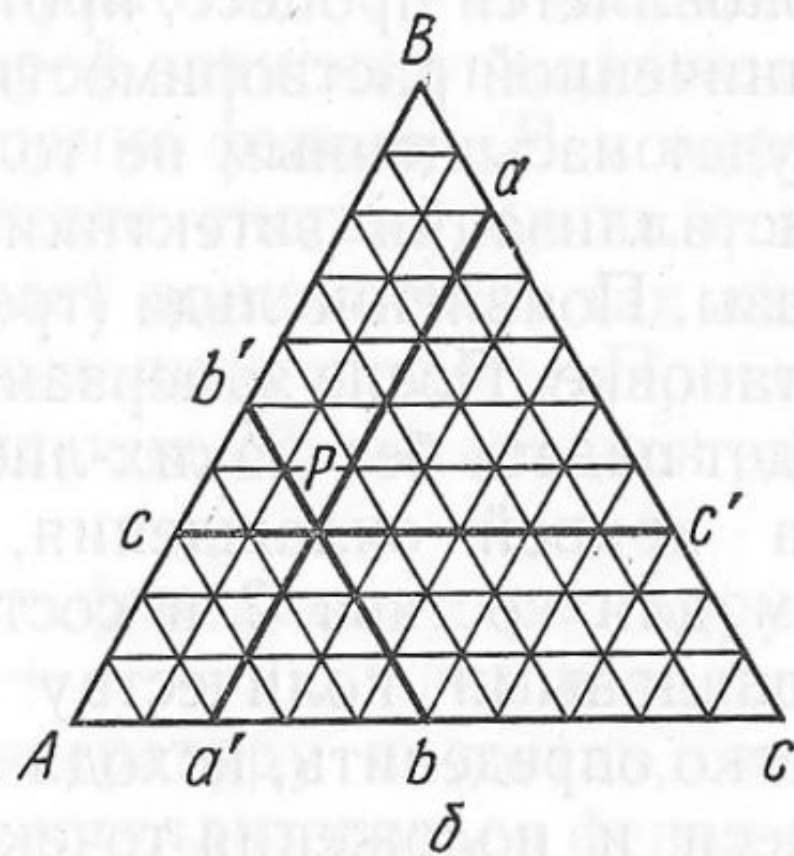
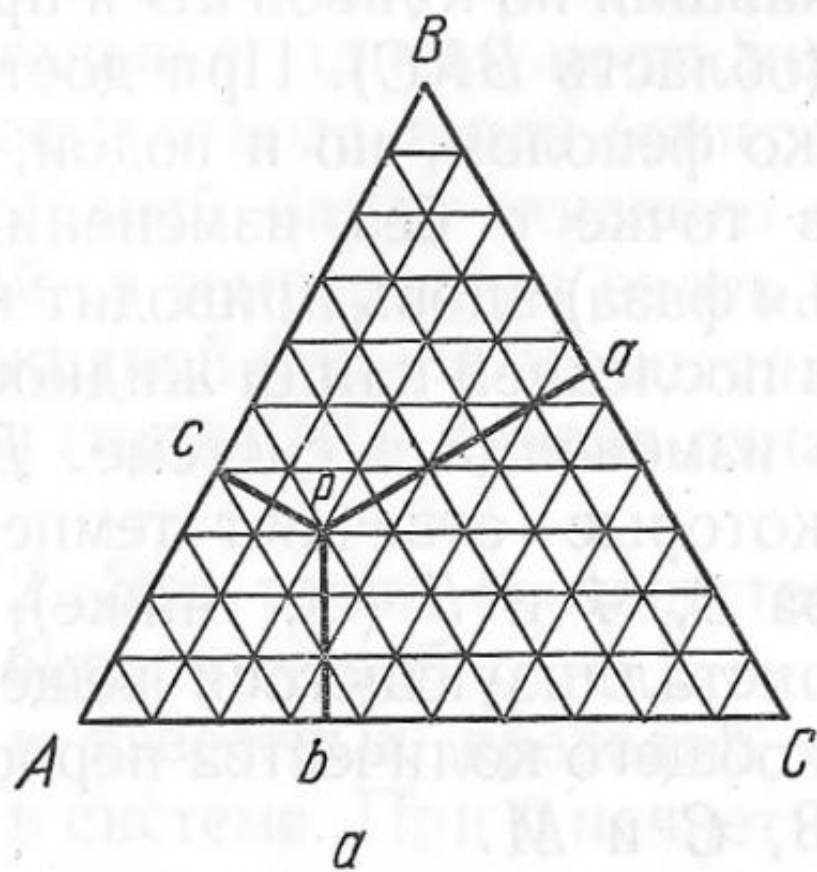
2) Линии, проведенные из вершины треугольника до пересечения с противоположной стороной, являются геометрическими местами точек, соответствующих ряду систем, в которых соотношение между содержанием двух компонентов остается постоянным (в нашем примере $C/V=3:2$).



3) К треугольной диаграмме, так же, как и к диаграмме бинарных систем, приложимо правило рычага. Если фигуративная точка М отвечает общему составу системы и система распадается на две равновесные фазы, характеризуемые точками S и T, то количество первой фазы (S) относится к количеству второй (T) как длины отрезков MT/MS:



$$\frac{\text{количество}(S)}{\text{количество}(T)} = \frac{MT}{MS}$$



Для перехода от массовых к атомным процентам пользуются соотношениями:

- Здесь a , b и c - концентрации компонентов A , B и C , % (ат.); A , B и C - те же концентрации, % (по массе);

$$a = \frac{100A}{A + B \frac{M_B}{M_A} + C \frac{M_C}{M_A}} ; \quad b = \frac{100B \frac{M_B}{M_A}}{A + B \frac{M_B}{M_A} + C \frac{M_C}{M_A}} ;$$

$$c = 100 - (a + b)$$

Для обратного перехода – от атомных к массовым процентам используют соотношения:

- Пусть M_a , M_b и M_c - атомные массы компонентов A , B и C , тогда

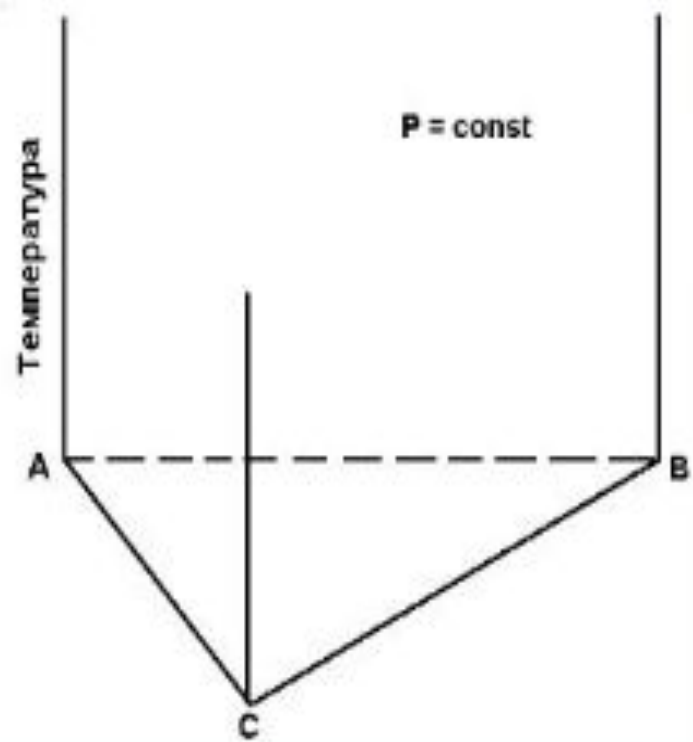
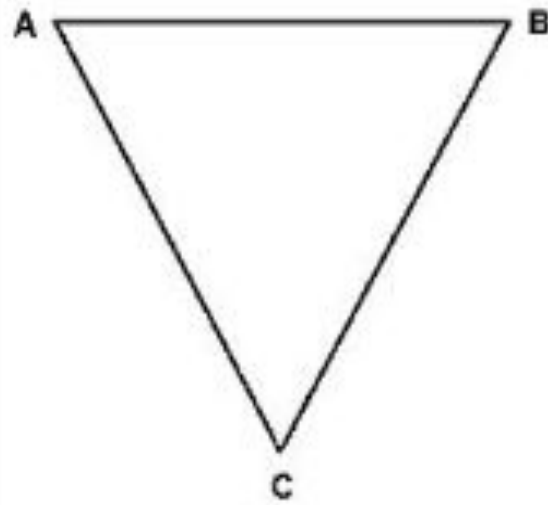
$$A = \frac{100 a}{a + b \frac{M_B}{M_A} + c \frac{M_C}{M_A}} \quad B = \frac{100 b \frac{M_A}{M_B}}{a + b \frac{M_B}{M_A} + c \frac{M_C}{M_A}}$$

$$C = 100 - (A + B)$$

Диаграммы состояния тройных сплавов

Классификация диаграмм состояния тройных систем (ДСТС)

- а) Диаграммы состояния систем с неограниченной растворимостью компонентов в жидком и твердом состояниях;
- б) ДСТС с неограниченной растворимостью компонентов в жидком состоянии и граничными твердыми растворами (с переменной растворимостью компонентов в твердом состоянии);
- в) ДСТС с неограниченной растворимостью компонентов в жидком состоянии и различными (конгруэнтно и инконгруэнтно плавящимися) промежуточными фазами;
- г) ДСТС с полиморфными компонентами;
- д) и, наконец, ДСТС с ограниченной растворимостью компонентов в жидком состоянии.

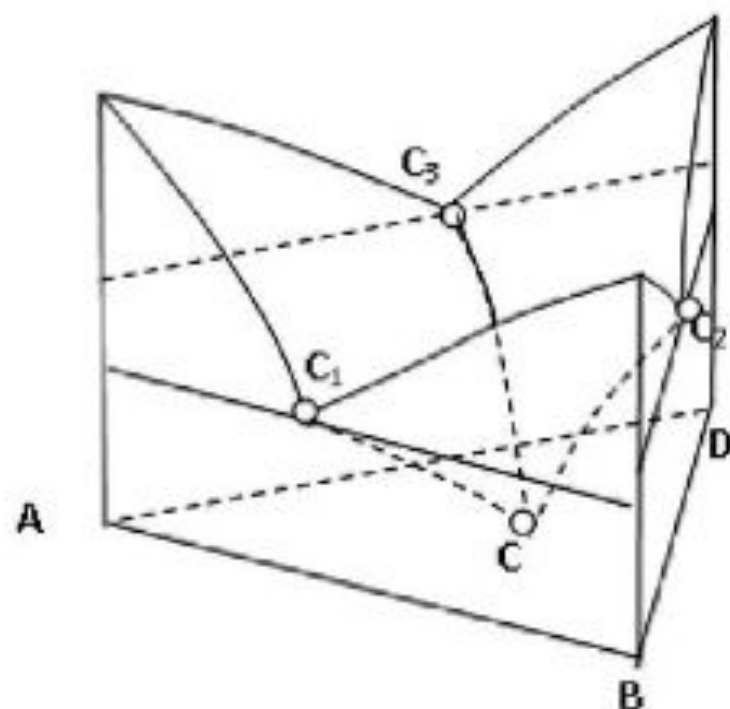


- Фигуральные точки трехкомпонентных сплавов разных составов находятся внутри треугольника. Далее к плоскости концентрационного треугольника
- восстанавливают перпендикулярные оси, вдоль которых откладывают значения температуры

Общий вид тройных диаграмм состояния определяется характером двойных систем, образующих их боковые грани и характеризующих взаимодействие компонентов в разной их комбинации. Тройная диаграмма состояния с неограниченной растворимостью компонентов в жидком и твердом состоянии приведена на рис. далее. Начало кристаллизации тройных сплавов соответствует температурам, лежащим на поверхности ликвидуса. Окончание кристаллизации тройных α -твердых растворов соответствует температурам, образующим поверхность солидуса.

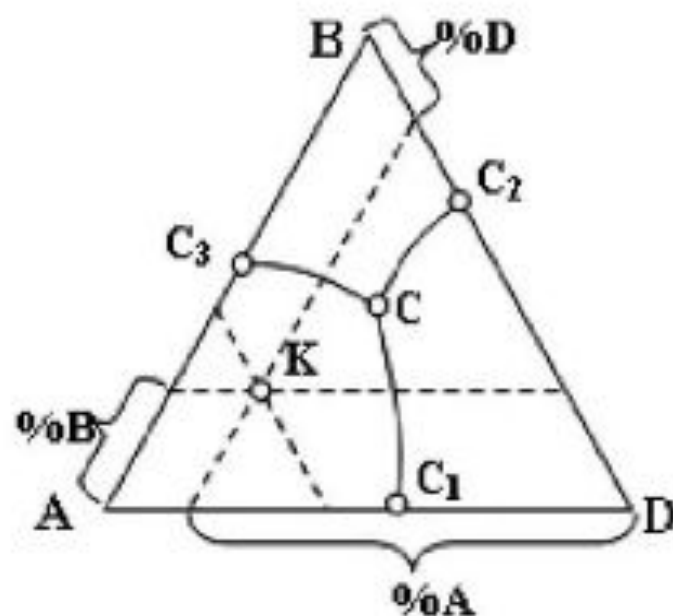
Диаграммы тройных сплавов

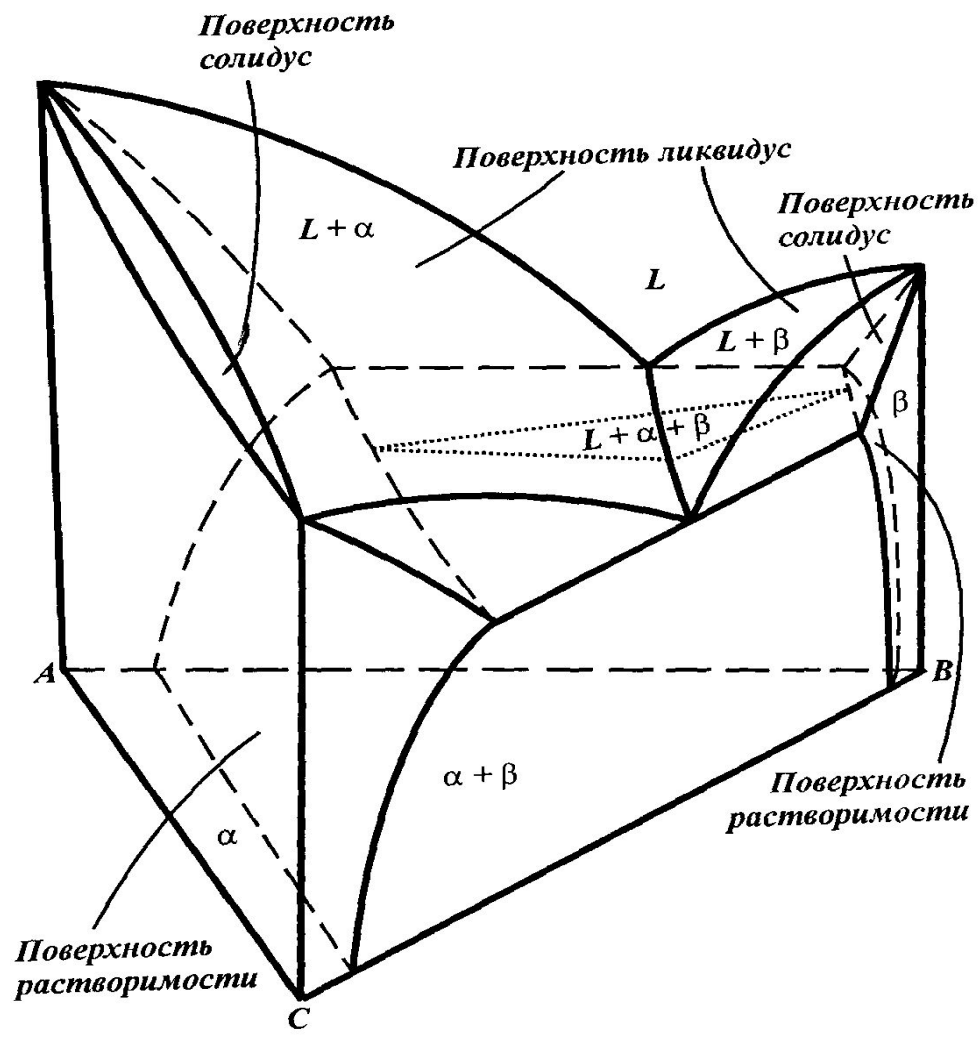
Диаграмма состояния
системы А-В-Д
эвтектического типа



CC_1, CC_2, CC_3 – линии двойных
эвтектик (A+B), (B+D) (A+D);
C – точка тройной эвтектики (A+B+D)

Концентрационный треугольник
диаграммы состояния
системы А-В-Д





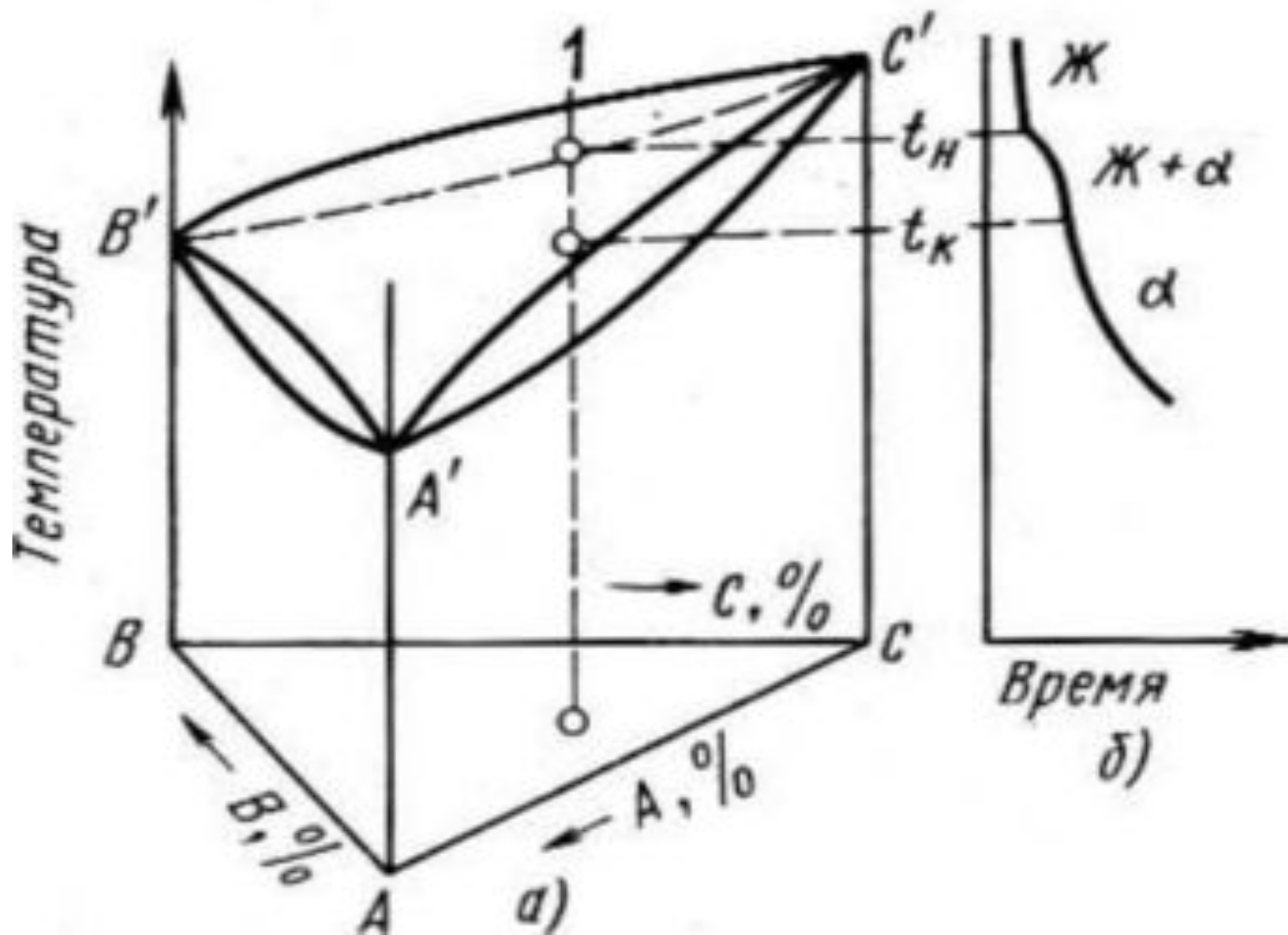


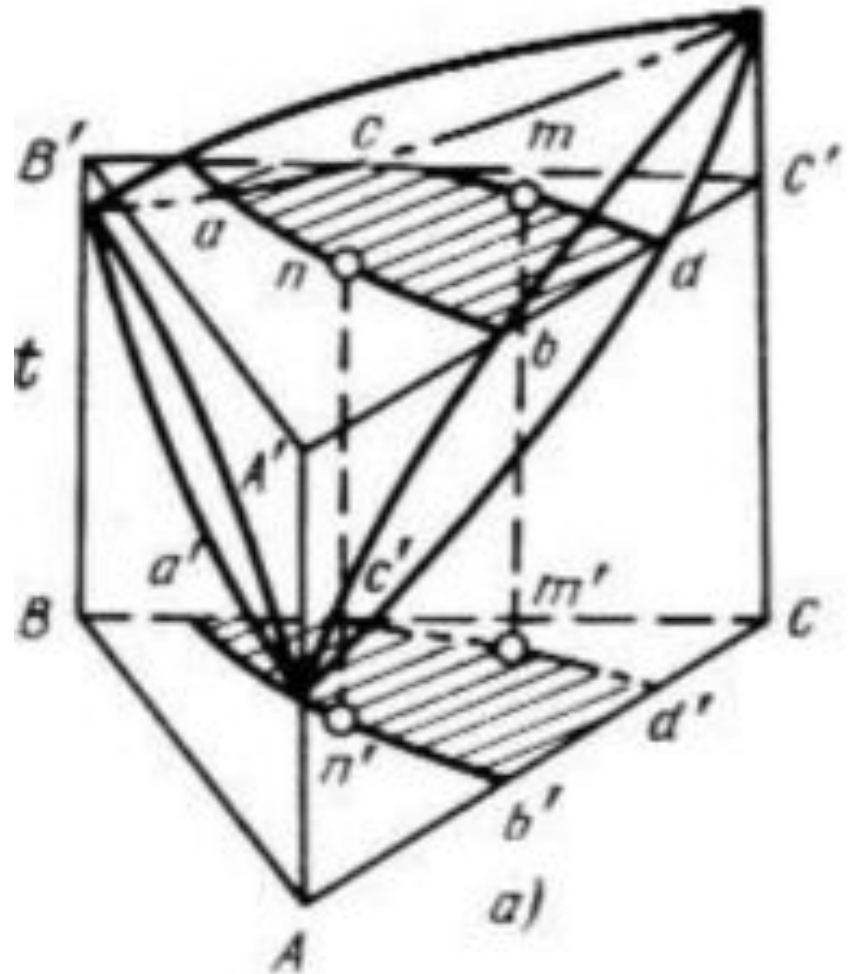
Диаграмма состояния систем с неограниченной растворимостью компонентов в жидком и твердом состояниях

Превращения в тройных сплавах удобнее наблюдать не по пространственной диаграмме, а по сечениям (разрезам) этих диаграмм.

Применяют следующие виды сечения пространственных диаграмм тройных сплавов:

горизонтальные, которые проводят в виде изотермических сечений, указывающих фазовый и структурный составы для всех сплавов при определенной температуре, или в виде проекции отдельных поверхностей и линий на горизонтальную плоскость (концентрационный треугольник);

Выше поверхности ликвидус сплавы находятся в жидком состоянии. В интервале температур между поверхностью ликвидус и солидус будет двухфазное состояние Ж + а. При температурах ниже поверхности солидус существует только тройной а-твердый раствор.



Изотермические сечения тройной диаграммы с неограниченной растворимостью

Жидкие растворы

Двухкомпонентные (жидкие) системы

Рассмотрим диаграмму с учетом правила фаз:
 $C = K - \Phi + 2$.

Если имеются два компонента, то $C = 4 - \Phi$. для простоты можно условиться поддерживать давление постоянным (1 атм), и, следовательно, одну из степеней свободы можно отбросить. Тогда $C' = 3 - \Phi$ (C' обозначает, что отбрасывается одна степень свободы, C'' — две степени свободы). Максимальное число степеней свободы имеется при $\Phi = 1$, так как в этом случае $C' = 2$. Одной из них является температура, а другой — состав (мольная доля вещества).

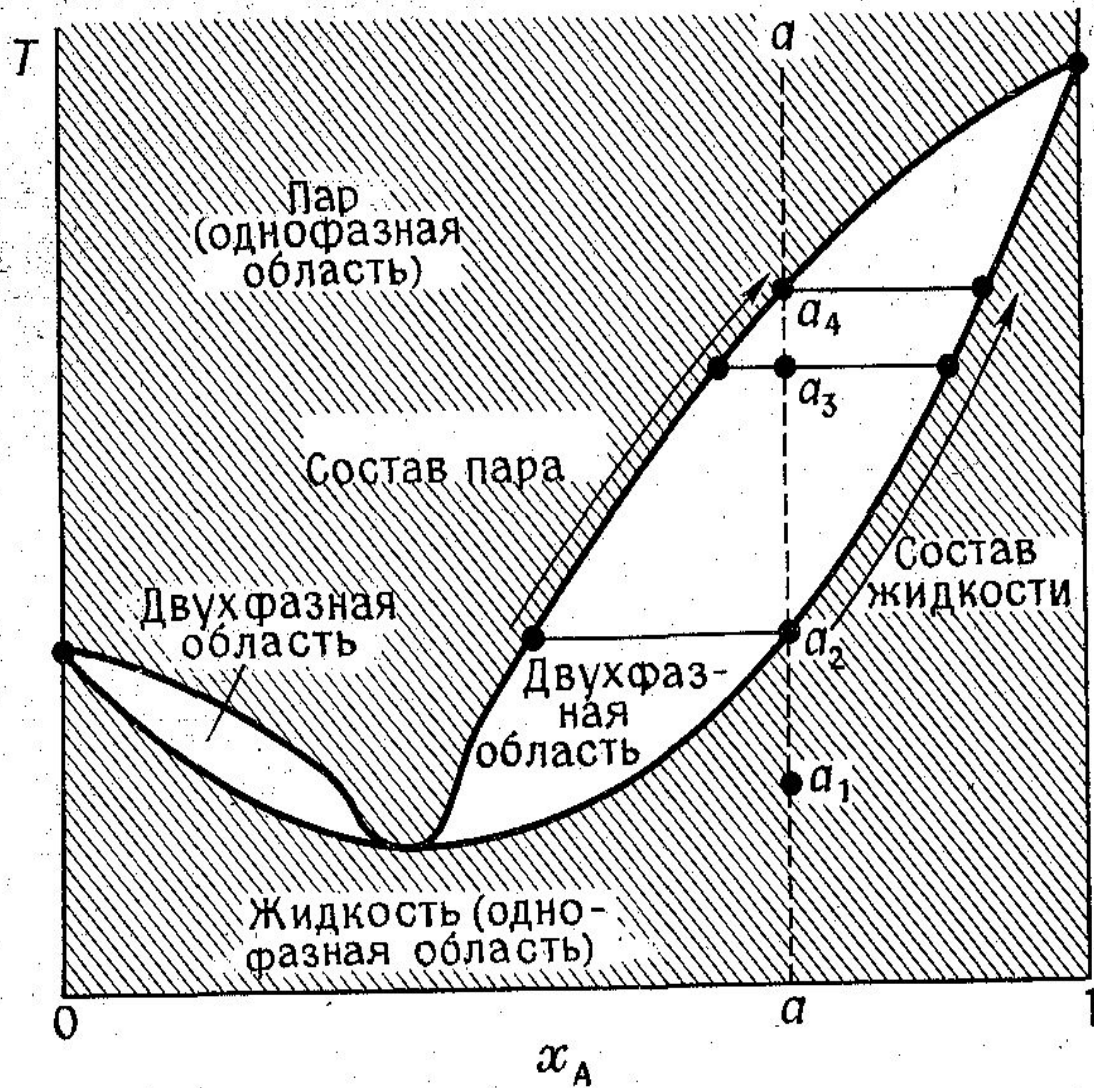


Рис. 1. Типичная диаграмма температура — состав для двухкомпонентной смеси жидкостей, образующих низкокипящий азеотроп.

Как интерпретировать диаграмму состав жидкости — состав пара. Типичная диаграмма для полностью смешивающихся жидкостей воспроизведена на рис. 1; на ней приведен случай низкокилящего азеотропа. На диаграмме отмечены «однофазная» и «двухфазная» области. Линия постоянного общего состава называется *изоплетой* (от греческого «одинаковое относительное содержание»), для того чтобы выяснить, какое практическое значение имеют сделанные замечания, рассмотрим, что произойдет при нагревании образца состава *a*.

Вначале в точке a_1 весь образец является жидкостью, и, поскольку оба компонента смешиваются, имеется только одна фаза, т. е. $C''=1$. Эта фаза остается стабильной, если температура произвольно изменяется в пределах однофазной области. Когда температура поднимется до a_3 , паровая фаза будет существовать в равновесии с жидкостью. Теперь $\Phi=2$, и поэтому $C''=0$. Относительные количества пара и жидкости определяются по правилу рычага: в точке a_2 имеется фактически лишь одна жидкость, в a_3 пара в три раза больше, чем жидкости, а в a_4 весь образец фактически представляет собой пар. Когда температура поднимется выше a_4 , имеется только одна фаза, и поэтому снова $C''=1$.

Как интерпретировать фазовые диаграммы

ЖИДКОСТЬ — ЖИДКОСТЬ

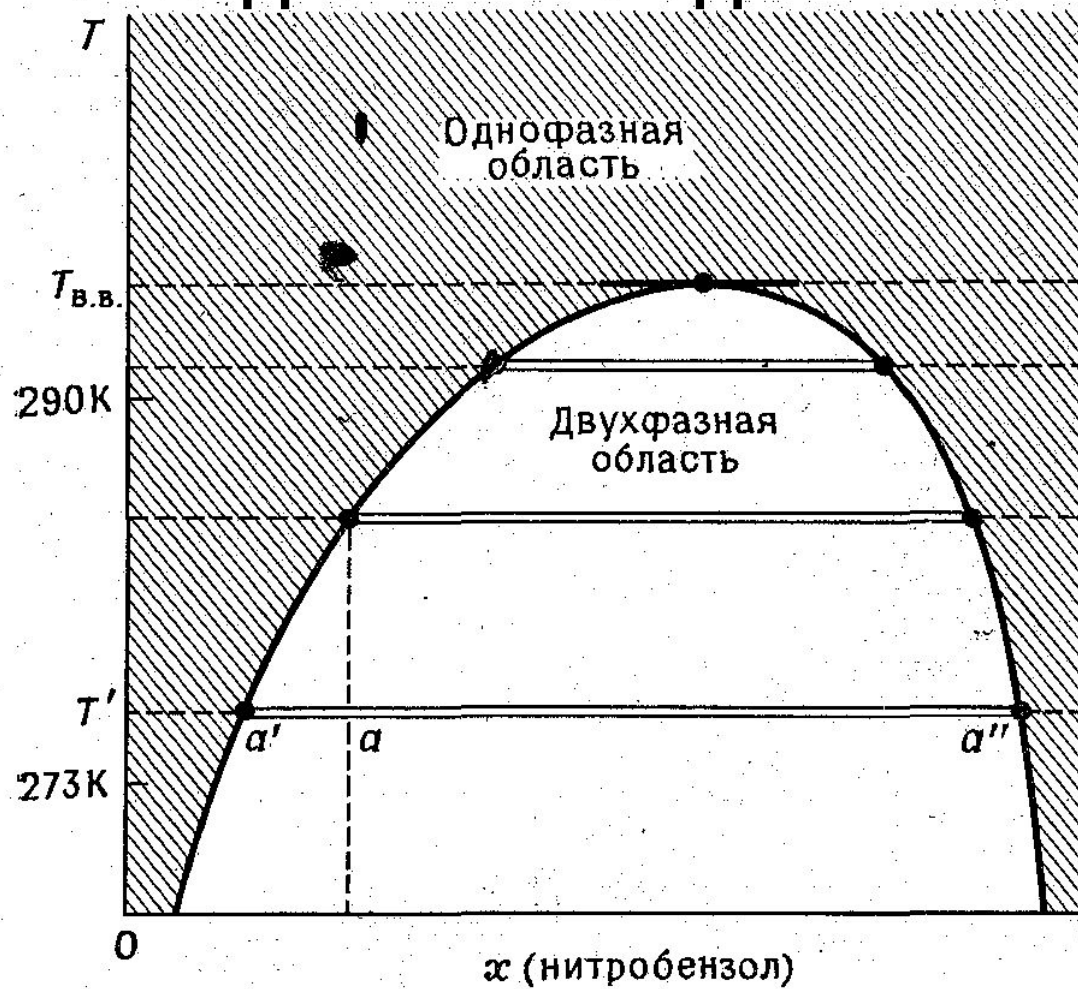


Рис. 2. Диаграмма температура — состав для нитробензола и н-гексана.

Здесь мы рассмотрим бинарные смеси ($\Phi=2$) при таких температурах и давлениях, когда пар отсутствует. В частности, рассмотрим две жидкости, которые только частично смешиваются, т. е. они не смешиваются во всех пропорциях при всех температурах.

Так как $\Phi=2$, то $C=4-\Phi$. Когда давление ограничивается 1 атм, вариантность падает до $C'=3-\Phi$. В условиях, при которых две жидкости смешиваются полностью, имеется только одна фаза, и поэтому $C'=2$, т. е. как температура, так и состав могут изменяться независимо. Когда две жидкости не смешиваются, подобно маслу с водой, $\Phi=2$, и поэтому $C'=1$.

Рассмотрим две частично смешивающиеся жидкости А и В. (подходящий пример: н-гексан и нитробензол). К образцу чистого н-гексана при некоторой температуре T' добавим немного нитробензола. Он полностью растворится, т. е. даст однофазную систему. Добавим больше нитробензола, и система достигнет области, где он больше не растворяется. На этой стадии образец содержит две фазы: главная состоит из н-гексана, насыщенного нитробензолом, а другая — из следовых количеств нитробензола, насыщенного н-гексаном. На рис. 2 появление двух жидких фаз при концентрации a' указано переходом одинарной горизонтальной линии в двойную.

Если добавить еще больше нитробензола, то н-гексан переходит из слоя, богатого н-гексаном, в слой, богатый нитробензолом. Это означает, что относительное количество богатой нитробензолом фазы растет за счет другой фазы. Достигается точка, где нитробензола так много, что он может действовать как растворитель для всего имеющегося н-гексана, и поэтому система снова становится однофазной. На рис. 2 это показано слиянием двух линий при концентрации a'' . Дальнейшее добавление нитробензола приводит просто к разбавлению раствора, и он остается однофазным (причем содержание нитробензола продолжает увеличиваться) до тех пор, пока при фактически бесконечном содержании нитробензола он не становится по существу чистым нитробензолом.

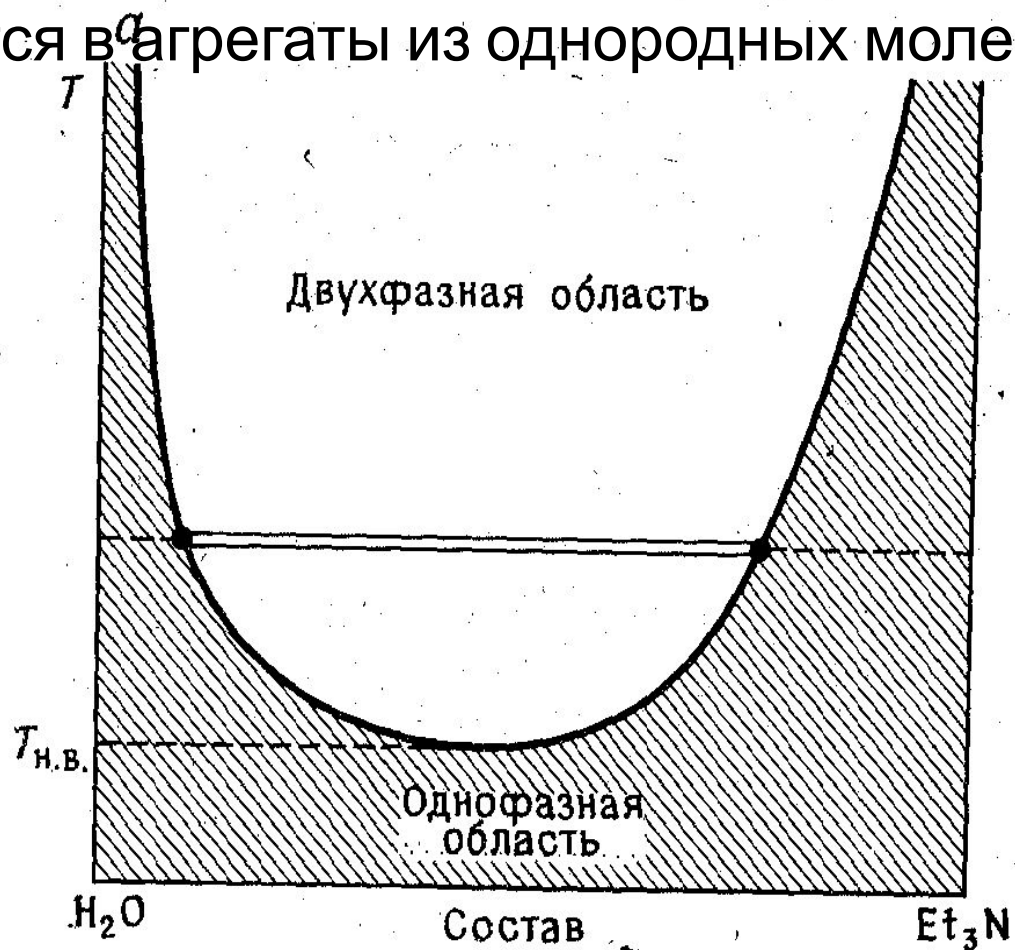
Изменение температуры влияет на концентрации, при которых происходит разделение фаз. В приведенном примере при повышении температуры смешиваемость двух компонентов возрастает. Разделение фаз не происходит, пока в н-гексане не будет более высокая концентрация нитробензола, и для поглощения всего н-гексана нужно меньше нитробензола. Поэтому двухфазная область менее обширна, и это иллюстрируется линиями на рисунке при более высоких температурах. При наличии достаточно полных экспериментальных данных, полученных при разных температурах, можно построить линию, огибающую двухфазную область (рис. 2).

Выше определенной температуры, называемой температурой *взаиморастворения* (consolute temperature), разделение фаз не происходит ни при каких концентрациях. Поскольку она является верхней предельной температурой, при которой могут существовать две фазы, мы назовем ее в данном случае *верхней температурой взаиморастворения* или критической температурой растворения и обозначим $T_{\text{ев}}$.

Может показаться совершенно естественным, что существует верхняя температура взаиморастворения, при которой более интенсивное молекулярное движение преобладает над тенденцией молекул собираться вместе в «рои» и поэтому образовывать две фазы; однако в некоторых системах наблюдается нижняя температура взаиморастворения, ниже которой они смешиваются в любых пропорциях, а выше . которой они могут давать два слоя. Примером служит система вода — триэтиламин (рис. 3, а).

Предполагается, что при низких температурах два типа молекул образуют слабый комплекс, так что растворимость увеличивается. При высоких температурах - комплексы разрушаются, и два типа молекул связываются в агрегаты из однородных молекул.

Рис. 3.
Двухкомпонентная фазовая диаграмма температура-состав вода и триэтил-амин, для которых наблюдается *нижняя* температура взаиморастворения;

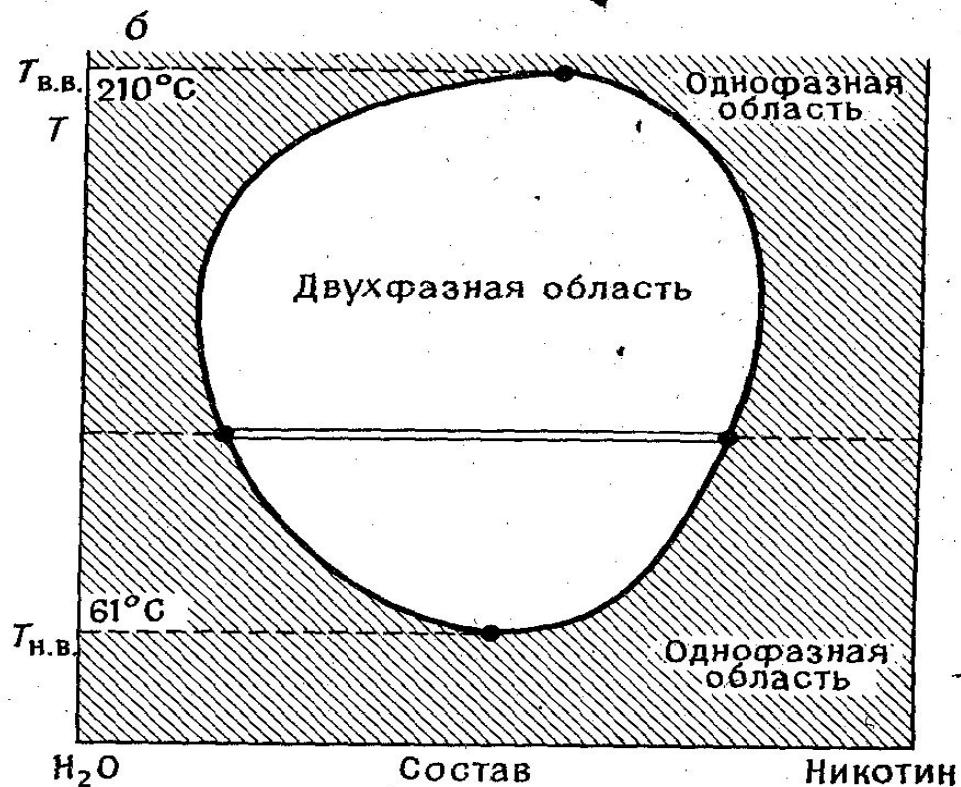


Для некоторых систем наблюдаются как *верхняя*, так и *нижняя* температуры *взаиморастворения*. Это обусловлено тем, что кинетическое движение молекул гомогенизирует смесь точно так же, как в случае жидкостей, условно называемых частично смешивающимися. Наиболее известным примером является система никотин-вода; эти жидкости частично смешиваются при температурах между 61 и 210°C (рис. 4).

Рис. 4.

Двухкомпонентная
фазовая диаграмма
температура-состав:

вода в никотине, для
которых наблюдаются
как *верхняя*, так и *нижняя*
температуры взаиморас-
творения.

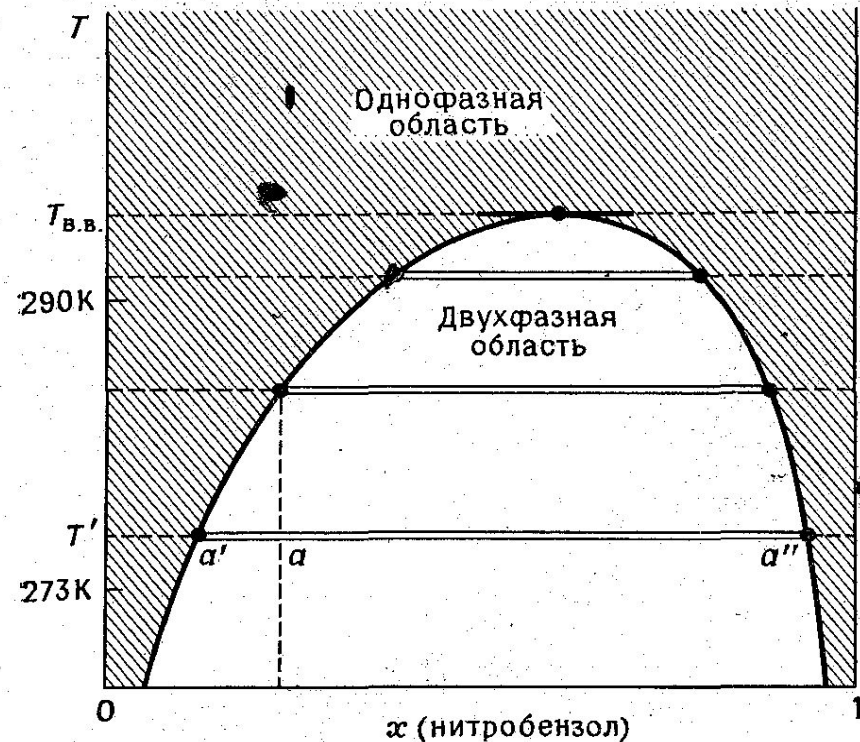


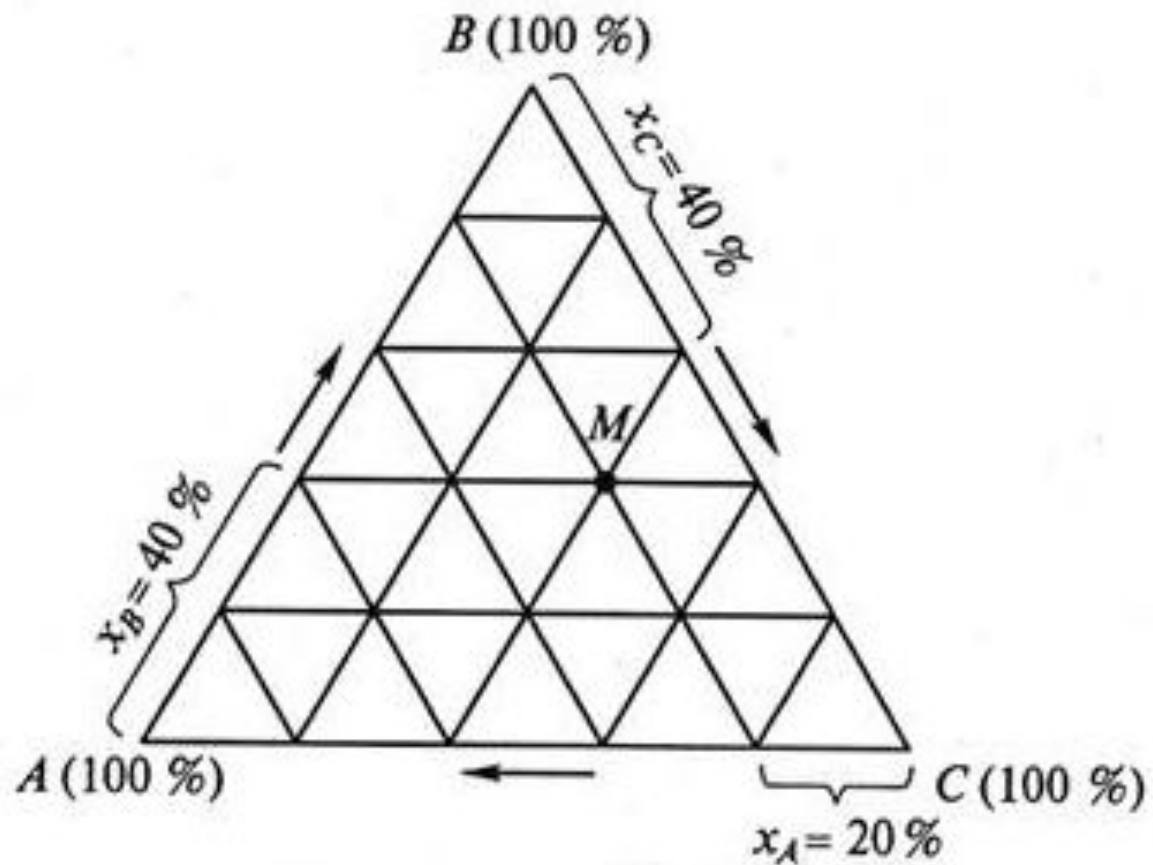
Пример 1. Смесь 50 г н-гексана и 50 г нитробензола приготовлена при 290 К. Каков состав обеих фаз и каково их соотношение? до какой температуры нужно нагреть смесь, чтобы получить одну фазу?

Метод. Вопрос решается с использованием рис. 2 и правила рычага. Необходимо перевести массы компонентов в мольные доли. Относительные молекулярные массы равны 86,2 для н-гексана и 123 для нитробензола.

Ответ: $n(\text{н-гексан}) = (50 \text{ г}) / (86,2 \text{ г/моль}) = 0,58 \text{ моль}$; $n(\text{нитробензол}) = (50 \text{ г}) / (123 \text{ г/моль}) = 0,41 \text{ моль}$. Следовательно, $x_g = 0,59$ и $x_{нб} = 0,41$.

Состав $x_{\text{нб}} = 0,41$ соответствует двухфазной области, когда температура равна 290 К, и состав фаз определяется точками пересечения стягивающей линии с кривой. Одна фаза имеет $x_{\text{нб}} = 0,37$, а другая $x_{\text{нб}} = 0,83$. Количество каждой фазы дается правилом рычага. В данном случае соотношение фаз равно $0,03/0,20 = 0,15/1,0$. Однофазная область достигается при нагревании образца до 292 К.





Треугольная диаграмма:

A, B — компоненты жидкой смеси; C — растворитель

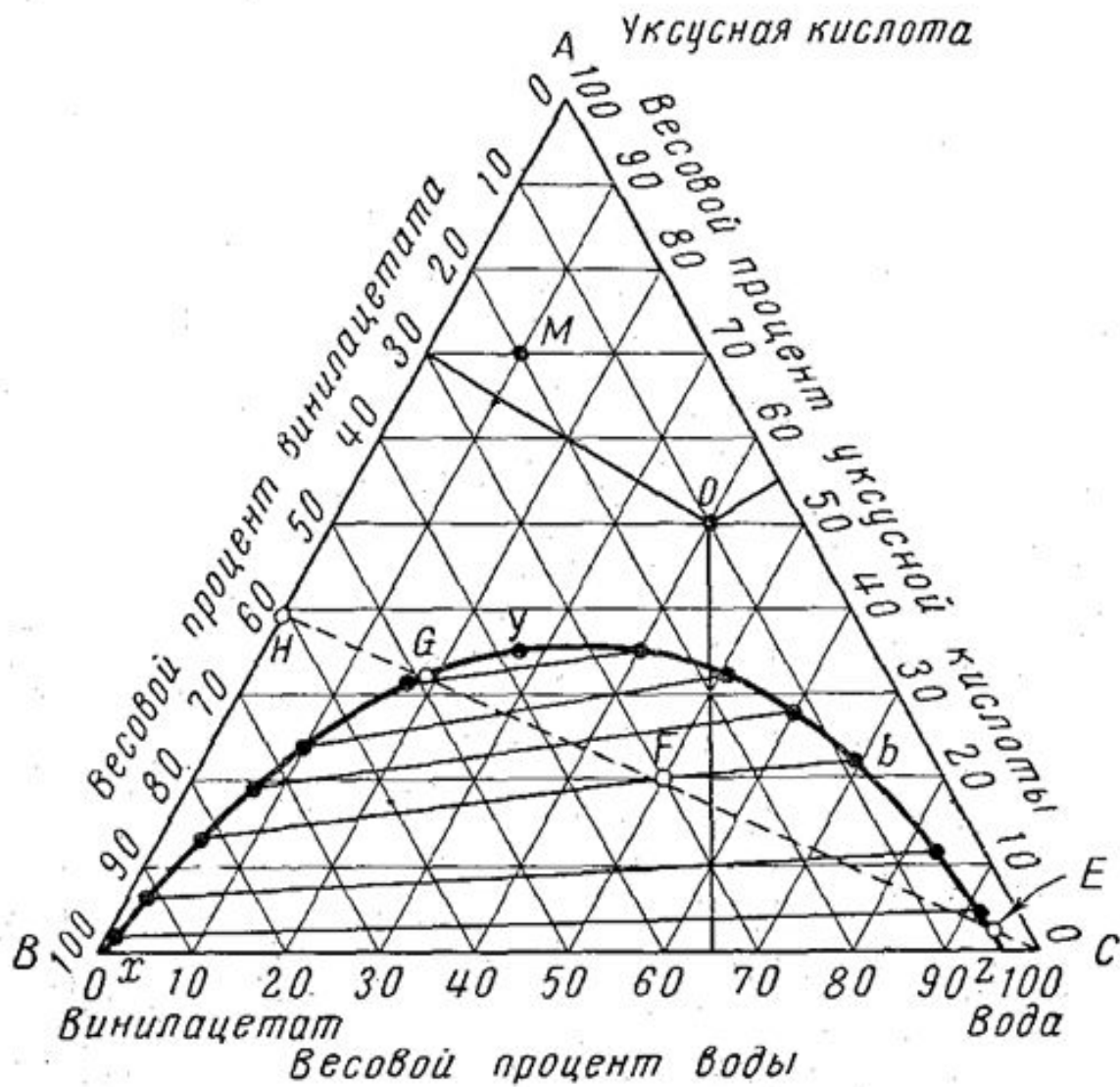
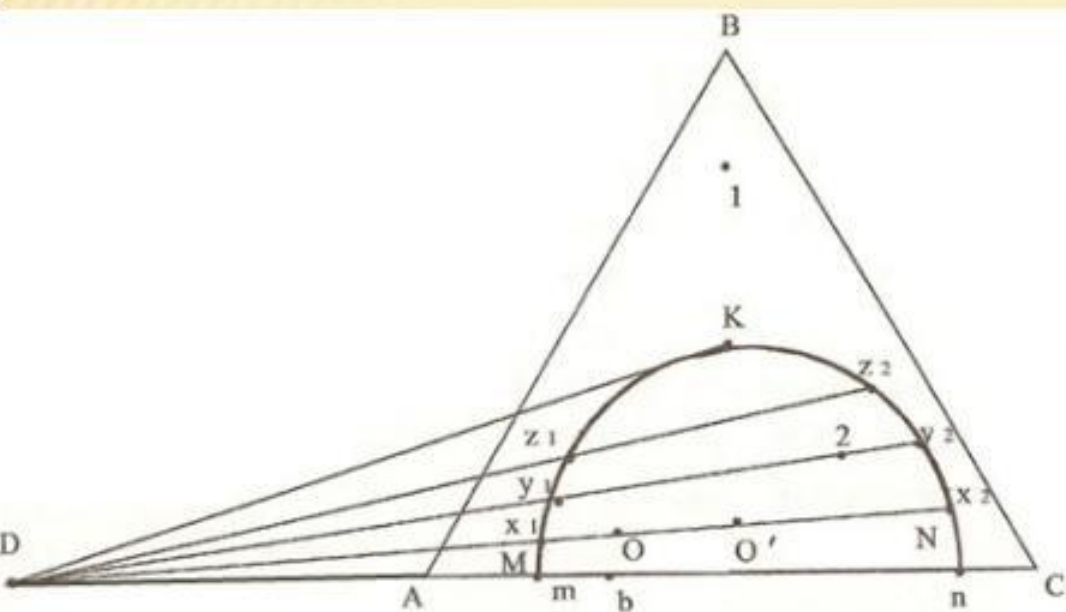


Рис. 10. Фазовая диаграмма трехкомпонентной системы при 25°. Показаны области полной и частичной смешиваемости компонентов

Ограниченная растворимость в трёхкомпонентной системе



$A + B + C$

$\begin{cases} A + B \\ B + C \\ A + C \end{cases}$ – растворимы неограниченно
 $A + C$ – нерастворимы
 (или ограниченно растворимы)

$\begin{cases} x_1, x_2 \\ y_1, y_2 \end{cases}$ – сопряжённые растворы

K – верхняя критическая точка

Правило фаз Гиббса

$$S = k - f$$

1 $S = 3 - 1 = 2$

2 $S = 3 - 2 = 1$

Правило рычага

В точке O : $\frac{m_{x1}}{m_{x2}} = \frac{ON}{OM}$

Правило Тарасенкова (эмпирическое)

Продолжения конод, соединяющих сопряженные растворы, пересекаются в одной точке с продолжением стороны треугольника, на которую опирается область гетерогенности. С этой же точкой пересекается касательная, проведенная к кривой расслаивания в верхней критической точке K .