

ХИМИЯ

И. А. ОСТРОВСКИЙ

ДИАГРАММА ОБЪЕМ — ТЕМПЕРАТУРА — СОСТАВ В СИСТЕМЕ ТИПА
СИЛИКАТ — ВОДА ДЛЯ СЛУЧАЯ ОГРАНИЧЕННОЙ СМЕСИМОСТИ
В ЖИДКОЙ ФАЗЕ

(Представлено академиком Д. С. Белянкиным 1 VIII 1950)

При образовании минералов в природе из расплавов и растворов, а также при искусственном получении минералов в автоклавах важную роль играют процессы, совершающиеся при постоянном объеме.

Поэтому представляет интерес теоретическое рассмотрение равновесных состояний в системах типа силикат — вода в координатах объем — температура — состав.

Простейший пример, когда компоненты неограниченно смешиваются между собою, был исследован еще Розебомом⁽²⁾ и несколько детализирован в недавнее время⁽¹⁾.

В настоящем сообщении рассматривается тот случай, когда в бинарной системе взаимная растворимость летучего и нелетучего компонентов ограничена.

Для простоты принято, что компоненты не образуют твердых растворов и определенных соединений, а критические явления в насыщенных растворах не имеют места.

При построении диаграммы исходным, как обычно⁽²⁾, являлось изотермическое сечение объем — состав. При температуре более высокой или более низкой, чем температура расслоения жидкой фазы на две несмешивающиеся жидкости L' и L'' , изотермическое сечение совершенно подобно случаю полной смесимости.

Существенно иной облик принимает изотермическое сечение при температуре расслоения. Именно, при этой температуре в бинарной системе вместе с газовой (G) и твердой (S_B) фазами в инвариантном равновесии находятся две жидкие фазы разного состава (L' и L''). Такое сечение изображено на рис. 1.

Диаграмма рис. 2, в представляет проекцию всей совокупности изотермических сечений на координатную плоскость VX . Здесь (как и в случае неограниченной смесимости) принято, что удельный объем твердой фазы при изменении температуры постоянен и удельный объем жидкой фазы изменяется слабо.

Удельный объем газовой фазы меняется сильно, а при температуре расслоения жидкости на проекции кривой газовой фазы имеется соответствующий излом. Проекция газовой фазы характеризуется минимумом, приблизительно отвечающим наибольшему давлению на трехфазовой кривой в PT -проекции.

Температура начального изотермического сечения принята немного более высокой, нежели эвтектическая. Температура последнего сечения отвечает точке плавления нелетучего компонента (B). Направление падения температуры показано стрелкой.

Точки сосуществующих фаз на кривых газа и жидкости отмечены одинаковыми цифрами. Принято, что газ всегда богаче летучим компонентом, чем жидкость.

Диаграмма рис. 2 построена для равновесия трех фаз, именно, газообразной, твердой и жидкой. Кроме того, на ней показаны трехфазовые равновесия без участия либо твердой ($L' + L'' + G$), либо газовой ($L' + L'' + S_B$) фазы.

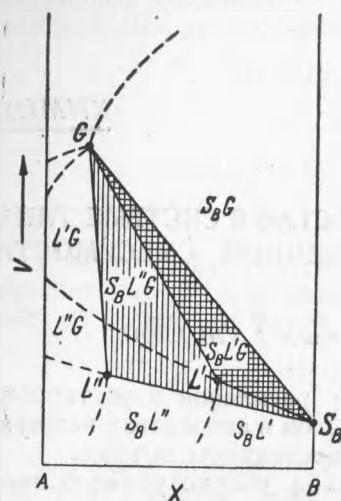


Рис. 1. Изотермическое сечение VX при температуре расслоения жидкой фазы на две жидкости L' и L'' . Трехфазовое равновесие изображается двумя взаимно перекрывающимися треугольниками: $S_B L'G$ (горизонтальная штриховка) и $S_B L''G$ (вертикальная штриховка). Соответственно перекрывают друг друга двухфазовые и однофазовые поля $L'G$, $L''G$, $S_B L'$, $S_B L''$, L' , L''

Для того чтобы нагляднее представить взаимное расположение моновариантных равновесий, непосредственно над VX -проекцией помещена проекция диаграммы на координатную плоскость TX , а справа от последней представлена обычная PT -проекция диаграмм подобного рода (рис. 2, б).

На рис. 2, а помещены частные сечения (I и II) диаграммы, проведенные при определенных значениях удельного объема системы. Положение каждого сечения отмечено на VX -проекции. Эти сечения особенно наглядно позволяют представить себе последовательность смены фаз при охлаждении или нагревании системы определенного удельного объема и состава.

Однако на сечениях состав выделяющихся фаз определен быть не может, и для этого надо обращаться к полной VX -проекции.

Сечение I проведено при значении удельного объема, занимающем промежуточное положение между удельным объемом расплава (L_B) и объемом твердой фазы (S_B) нелетучего компонента. Сечение II проходит между кривыми расплава и сосуществующего пара.

При температуре расслоения жидкости на сечениях I и II наблюдается характер-

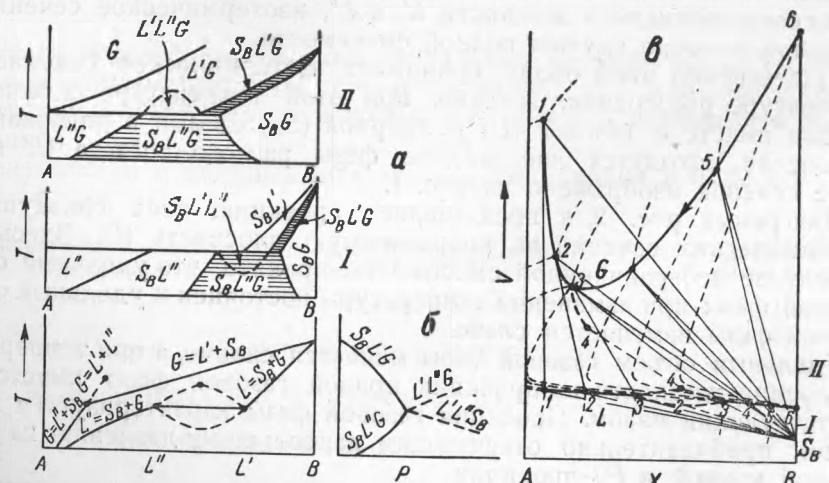


Рис. 2. Проекция полной диаграммы VTX на координатную плоскость VX (б) и на плоскости TX и TP (б). Два сечения диаграммы при низком (I) и при высоком (II) значении общего удельного объема системы (а). Области трехфазового равновесия заштрихованы

ная ступенька, отвечающая относительному сдвигу фазовых полей, заключающих жидкости различного состава.

Кроме трехфазовых равновесий $S_B + L' + G$ и $S_B + L'' + G$, на сечениях постоянного объема пунктиром показаны равновесия $L' + L'' + G$ и $L' + L'' + S_B$, налагающиеся в TX -проекции на основные фазовые поля сечений.

В остальном сечения сходны с теми, которые были построены для случая полной смесимости компонентов. Область ретроградного кипения ($S_B + G$) выражена также отчетливо.

Эти схематические TX -сечения могут оказать пользу при качественном изучении последовательности кристаллизации в замкнутом объеме (малые интрузии, каверны и миаролитовые полости, жидкие и жидкогазовые включения в минералах и т. п.) в тех случаях, когда имеет место ограниченная смесимость компонентов в жидком состоянии.

Конечно, только точный эксперимент может дать им надлежащее количественное выражение в каждом частном случае.

Поступило
20 VII 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ И. А. Островский, Изв. АН СССР, сер. геол., № 5 (1950). ² H. W. B. Roozeboom, Die heterogenen Gleichgewichte, 1, N. 2, T. 1, 1904.