

В. М. КРАВЧЕНКО

ИДЕАЛЬНЫЙ ТИП ДИАГРАММЫ ДВУХКОМПОНЕНТНОГО ПРОСТОГО НЕПРЕРЫВНОГО ТВЕРДОГО РАСТВОРА

(Представлено академиком Г. Г. Уразовым 24 V 1951)

§ 1. В представлении об идеальной диаграмме в физико-химическом анализе своеобразно скрещиваются интересы и топологии, и учения о причинной связи типа диаграммы со свойствами компонентов, и, в конечном итоге, метрики равновесных систем. Идеальная диаграмма равновесия температура T , состав X фаз является геометрическим отображением свойств (признаков) идеальной системы. Признаки «идеальности системы» меняются в зависимости от типа фазовых равновесий; они различны, в частности, для систем эвтектического типа, систем с химическими соединениями и для твердорастворных систем. Идеальная диаграмма в физико-химическом анализе может быть столь же полезна, как представление об идеальном газе при работе с реальными газами.

Одним из главных видов фазовых равновесий являются равновесия жидких фаз с твердыми растворами. В начальный период исследования отдельные авторы (Костер, 1890) ⁽¹⁾ ошибочно считали, что результаты эксперимента для такого рода равновесий всегда должны выражаться прямолинейной диаграммой, соединяющей точки плавления компонентов, так как якобы жидкая и твердая фазы при эксперименте в реальных условиях (нагрев или охлаждение) успевают выравнять свой состав. Позже Розебом ⁽²⁾ методом термодинамического потенциала вывел пять форм диаграмм T, X (T — температура равновесия фаз, X — состав) систем с твердыми растворами: три — для случаев неограниченной взаимной растворимости компонентов и две — для твердых растворов с разрывом сплошности. Все эти диаграммы содержат две основные линии — начала и конца кристаллизации. Ван-Лаар ⁽³⁾, исходя из определения идеального непрерывного твердого раствора как такого, в котором «теплота смещения компонентов равна нулю», предложил уравнение для расчета координат начала (ликвидус) и конца (солидус) кристаллизации. Зельц ⁽⁴⁾ для расчета тех же координат усложнил уравнения, учитывая учение об активностях.

Однако каков же идеальный тип диаграммы T, X для простейших систем с твердыми растворами? Обсуждения этого вопроса в названных, а также и в других работах по физико-химическому анализу мы не встречали.

§ 2. Для получения ответа на поставленный вопрос топологически рассмотрим ряд диаграмм X, T с учетом причинной связи между формами диаграмм и структурой и свойствами компонентов систем. В качестве объектов для сопоставления избираем двойные органические системы, изученные при $p = \text{const}$. Они позволяют удобно проследить за изменением формы диаграммы жидкость — кристаллы (рис. 1) в связи с влиянием гетероатомов ($-O-$, $-N-$, $-S-$, ...), гомологической разницы ($-CH_2-$) и асимметрического углерода в молекулах компонентов систем.

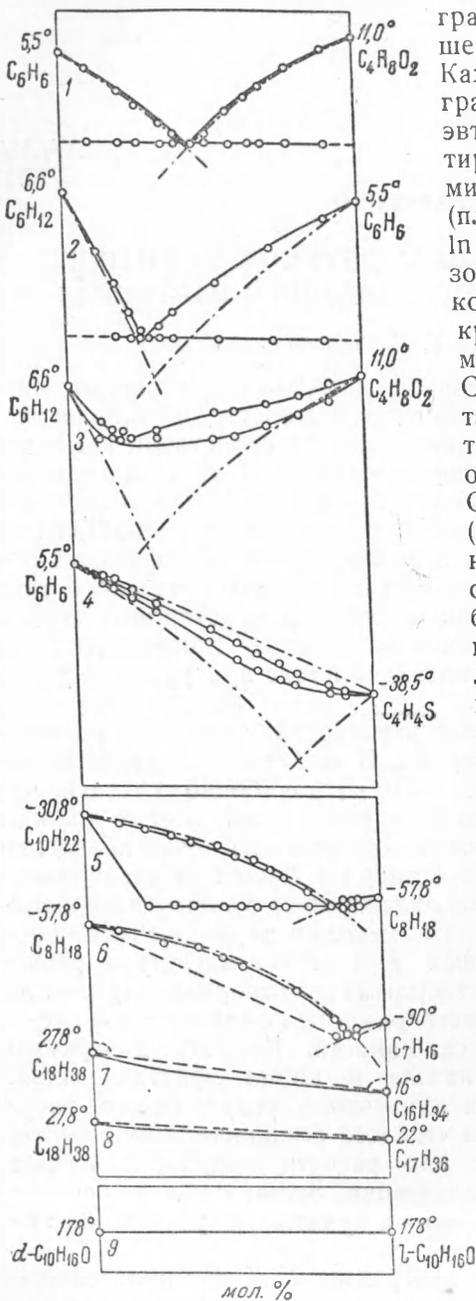


Рис. 1. Сопоставление диаграмм T, X жидкость — кристаллы двойных систем органических веществ в связи с различием молекул компонентов на гетероатомы ($-\text{O}-$, $-\text{N}-$, $-\text{S}-$, ...) (1—4), гомологическую разность ($-\text{CH}_2-$) (5—8) и асимметрический углерод (9): 1 — бензол — диоксан, 2 — циклогексан — бензол, 3 — циклогексан — диоксан, 4 — бензол — тиофен, 5 — декан — октан, 6 — октан — гептан, 7 — октадекан — гексадекан, 8 — октадекан — гептадекан, 9 — правая камфора — левая камфора

На рис. 1, 1—4 показаны диаграммы (^{5,6}) систем, образованных шести- (и пяти-) членными циклами. Каждая экспериментальная диаграмма сопоставлена с идеальной эвтектической диаграммой (точка — тире), образованной двумя логарифмическими кривыми кристаллизации (плавкости) И. Ф. Шредера (⁷): $\ln x = Q(1/T - 1/T_s)/R$. Система бензол — 1,4-диоксан (1) — эвтектического типа; опытные данные для кривых ликвидуса практически совмещаются с идеальной диаграммой. Система бензол — циклогексан (2) также эвтектическая, но результаты опытов значительно отклоняются от идеальной диаграммы, $\Delta t_{\text{макс}} \sim 15^\circ$. Система циклогексан — 1,4-диоксан (3) — твердорастворимого типа с минимумом, удаленным на $\Delta t_{\text{макс}} \approx 40^\circ$ от идеальной эвтектики. Система бензол — тиофен (4) — простого типа непрерывных твердых растворов; линия начала кристаллизации немного ($\Delta t_{\text{макс}} \sim 5^\circ$) выгнута по отношению к прямой, соединяющей точки плавления компонентов. Наибольшая разница температур начала и конца кристаллизации также $\sim 4-5^\circ$.

Диаграммы четырех систем, образованных компонентами цепочной структуры, представлены на рис. 1, 5—8. На диаграммах систем n -декан — n -октан (5) и n -октан — n -гептан (6) (⁸) экспериментальные линии начала кристаллизации практически совмещаются с идеальными диаграммами, но на диаграмме (6) видно сужение зоны ограниченных твердых растворов сравнительно с диаграммой (5). Диаграммы систем n -октадекан — n -гексадекан (7) (¹¹) и n -октадекан — n -гептадекан (8) (¹²), образованные устойчивыми модификациями, — простого твердорастворного типа.

Наибольшая разница между температурами начала и конца кристаллизации в системе $\text{C}_{18}\text{H}_{38} - \text{C}_{16}\text{H}_{34}$ порядка 3° , а в системе $\text{C}_{18}\text{H}_{38} - \text{C}_{17}\text{H}_{36}$ около $0,5^\circ$; в обеих диаграммах видно, что линии начала кристаллизации слегка вогнуты, соответственно, на $\sim 2^\circ$ и $\approx 1^\circ$ относительно прямых, соединяющих точки плавления углеводородов (пунктир).

На рис. 1, 9 нанесена диаграмма кристаллизации (плавкости) систем двух оптических изомеров *d*-камфора — *l*-камфора, изученная Н. Н. Ефремовым (9), где линии начала и конца кристаллизации слиты в одну прямую, соединяющую точки плавления компонентов.

Сопоставление диаграмм всех систем, представленных на рис. 1, с учетом изменения структуры и свойств компонентов систем, наглядно выявляет последовательность перехода от эвтектики к непрерывному твердорастворному типу систем. В общем виде ступени перехода от эвтектики к непрерывному простейшему твердому раствору показаны на рис. 2.

Рассмотрение узкой группы диаграмм систем твердорастворного типа замещения 4, 6 и 7 показывает, что с ростом структурно-силового сходства молекул компонентов систем: а) линия начала кристаллизации постепенно выпрямляется, б) температурный интервал начала и конца кристаллизации уменьшается.

1-й вывод. Эвтектический тип и простейший без минимума (или максимума) непрерывно-твердорастворный тип систем следует относить к основным типам равновесий конденсированных фаз; ограниченная растворимость в твердом состоянии и твердые растворы с минимумом, не связанным с образованием соединения, — промежуточные типы равновесий.

2-й вывод. Идеальным типом диаграммы двухкомпонентного непрерывного твердого раствора является прямая линия, связывающая температуры кристаллизации (плавления) компонентов.

Твердорастворная система сравнительно с эвтектической системой является качественно новым состоянием вещества, обусловленным качественным ростом структурно-силового сходства молекул (атомов, ионов) компонентов системы.

В определении идеального твердого раствора по Ван-Лаару (3) (см. выше) используется единственный критерий (теплота смешения, переносимый по аналогии от идеального жидкого раствора к идеальному твердому раствору. Этот критерий правилен, но такая аналогия недостаточна, так как недоучитывает качественного различия твердого и жидкого растворов. Принимая во внимание это отличие, можно предложить следующее определение. Идеальным непрерывным твердым раствором замещения является однородный кристаллический комплекс, образованный различными атомами, ионами или молекулами, кристаллизующийся (плавящийся) при постоянной температуре.

Прямолинейная диаграмма для идеального непрерывного твердого раствора не противоречит правилу фаз, так как, по второму правилу Гиббса—Розебома, точкам на линии здесь будут отвечать одинаковые составы жидкости и кристаллов.

Обзор нескольких тысяч изученных диаграмм показывает, что лишь немногие приближаются к идеальному типу. Единичные примеры, помимо органических, имеются среди металлических и неорганических систем.

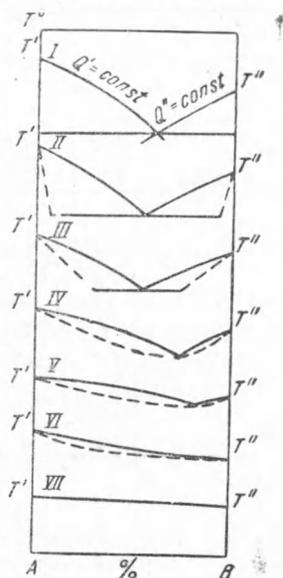


Рис. 2. Изменение формы диаграмм T, X равновесий жидкость — кристаллы в двойных системах при переходе от идеального эвтектического типа (I) к идеальному простейшему непрерывно-твердорастворному типу (VII); промежуточные формы диаграмм: II и III — эвтектики ограниченных твердых растворов, IV и V — твердые растворы с минимумом, VI — твердый раствор, близкий к идеальному

§ 3. Диаграмма T, X простейшего вида непрерывных твердых растворов была выведена Розебомом⁽²⁾ с помощью термодинамического потенциала ζ . В двухкомпонентной системе равновесие двух фаз существует, когда $(d\zeta/dx)_{PT} = (d\zeta''/dx)_{PT}$. Геометрически эта зависимость изображается путем проведения двойной касательной к кривым ζ - и ζ'' -потенциалов обеих фаз при определенных равновесных концентрациях этих фаз. Составы фаз определяют по двум точкам соприкосновения касательной с ζ -кривыми (рис. 3, а)⁽¹⁰⁾.

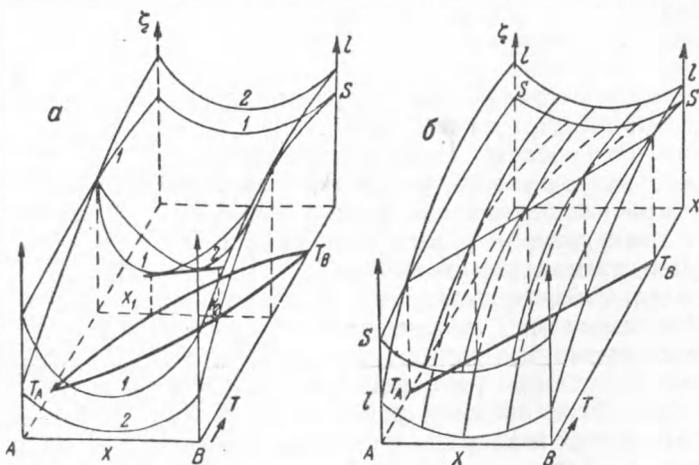


Рис. 3. Связь диаграмм ζ, T, X и T, X простых непрерывных твердых растворов: а — при наличии интервала температур начала и конца кристаллизации, б — идеальный твердый раствор

Нас интересует вопрос: как отразится сближение пограничных кривых T, X двух фаз на форме линий ζ -потенциала и какова обратная зависимость ζ -кривых и T, X -кривых. Геометрический анализ показывает, что при сближении кривых T, X расстояния между точками касания двойной касательной уменьшаются, точки касания стремятся к слиянию в одну точку, т. е. в пределе каждому значению температуры отвечают не две точки пересечения ζ -поверхностей обеих фаз, а одна точка. Бесконечное число таких точек в пространстве в координатах ζ, T, X опишут линию, проекция которой на плоскость T, X изобразится отрезком прямой. Таким образом, из пространственной диаграммы ζ, T, X определяется связь между значениями T и X для плоскостной идеальной диаграммы двухкомпонентных непрерывных твердых растворов, что графически представлено на рис. 3, б.

Из рис. 3, б следует тот же вывод, что и из рис. 1: прямолинейный тип идеальной диаграммы T, X непрерывных твердых растворов.

Донецкий индустриальный институт
им. Н. С. Хрущева

Поступило
23 V 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Цит. по Н. С. Курнакову и С. А. Погдину Изв. сектора физ.-хим. анализа, 16, в. 1, 7 (1943). ² В. Roozeboom, Zs. phys. Chem., 30, 385 (1899). ³ J. J. van Laar, Die Thermodynamik einheitlicher Stoffe und linearer Gemische, Gronningen, 1936. ⁴ Н. Seltz, Journ. Am. Chem. Soc., 56, 307 (1934). ⁵ В. М. Кравченко, ЖПХ, 23, № 3, 288 (1950). ⁶ В. М. Кравченко и А. И. Еременко, ЖПХ, 23, № 6, 613 (1950). ⁷ И. Ф. Шредер, Горн. журн., 12, 272 (1890). ⁸ В. М. Кравченко, ЖПХ, 22, № 5, 491 (1949). ⁹ Н. Н. Ефремов, Изв. Петрогр. политехн. ин-та, 23, 677 (1915). ¹⁰ Г. Тамман, Руководство по гетерогенным равновесиям, 1935. ¹¹ J. C. Smit, Journ. Chem. Soc., 737 (1932). ¹² W. F. Seyer and R. Fordyce, Journ. Am. Chem. Soc., 58, 2029 (1936).