

Temat 2. Równowaga fazowa i diagramy fazowe

2.1. Reguła faz Gibbsa

Rozważmy układ złożony z C składników (*ang. components*) rozdzielonych pomiędzy P homogeniczne fazy (*ang. phases*). Układ jest w równowadze jeżeli spełnia następujące warunki:

$$\begin{aligned} T^{(1)} &= T^{(2)} = \dots = T^{(P)} \\ p^{(1)} &= p^{(2)} = \dots = p^{(P)} \\ \mu_1^{(1)} &= \mu_1^{(2)} = \dots = \mu_1^{(P)} \\ \mu_2^{(1)} &= \mu_2^{(2)} = \dots = \mu_2^{(P)} \\ &\dots \\ \mu_C^{(1)} &= \mu_C^{(2)} = \dots = \mu_C^{(P)} \end{aligned} \quad (2.1)$$

gdzie indeksy górne oznaczają numer fazy, a indeksy dolne numer składnika. Rozważmy liczbę zmiennych niezależnych opisujących dany układ

- Koncentracja C -tego składnika w jednej fazie wynika jednoznacznie z koncentracji pozostałych $C-1$ składników. Stąd skład wszystkich P faz jest opisany jednoznacznie przez $P(C-1)$ zmiennych niezależnych.
- Po uwzględnieniu temperatury i ciśnienia, otrzymujemy $P(C-1) + 2$ zmiennych niezależnych opisujących stan układu, który może nie być w równowadze.
- Układ (2.1) narzuca dodatkowo $(P-1)C$ związków pomiędzy potencjałami chemicznymi, pozostawiając $P(C-1) + 2 - (P-1)C$ zmiennych niezależnych.

Reguła faz Gibbsa

Liczba zmiennych niezależnych opisujących jednoznacznie stan układu w równowadze

$$f = C - P + 2. \quad (2.2a)$$

Liczba f nazywana jest liczbą stopni swobody, tzn. jest to liczba niezależnych intensywnych zmiennych stanu, które można zmieniać bez zmiany liczby faz.

Przykład 1

W układzie złożonym z samej wody w stanie ciekłym $f = 2$, co oznacza, że możemy niezależnie zmieniać np. P i T .

Przykład 2

W układzie jednoskładnikowym dwufazowym otrzymujemy $f = 1$. Wystarczy podać jedną z dwóch wielkości, ciśnienie albo temperaturę, żeby określić jednoznacznie stan układu.

Przykład 3

W układzie jednoskładnikowym trzyfazowym $f = 0$, co oznacza, że możliwy jest tylko jeden stabilny stan układu zwany „punktem potrójnym”. W tym stanie żadna zmienna nie może zostać zmieniona.

W przypadku możliwości zajścia reakcji chemicznych liczba składników C powinna zostać zmniejszona o liczbę R różnych reakcji możliwych pomiędzy składnikami obecnymi w układzie:

$$f = C - (P + R) + 2. \quad (2.2b)$$

Liczba R obejmuje tylko następujące reakcje:

- nie mogą być zapisane jako sekwencja innych możliwych reakcji,

➤ zachodzą z mierzalną szybkością w rozważanym czasie.

Przykłady będą podane jako zadania na ćwiczeniach.

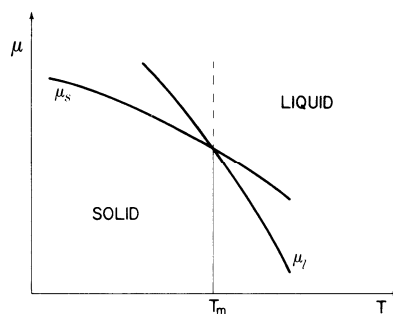
2.2. Przyczyny krystalizacji

Rozważmy układ zawierający jedną substancję w fazie ciekłej i stałej. Krystalizacja, według warunku $\mu_i^{(1)} < \mu_i^{(2)}$ (1.40), wymaga obniżenia potencjału fazy stałej poniżej potencjału fazy ciekłej. Z równania Gibbsa-Duhema (1.26)

$$d\mu = -s dT - x dY = -s dT + v dP - \mathbf{m} \cdot d\mathbf{H} - \mathbf{p} \cdot d\mathbf{E} - \dots \quad (2.3)$$

wynika, że obniżenie potencjału chemicznego można osiągnąć na różne sposoby:

- 1) Obniżenie temperatury - potencjały chemiczne cieczy i ciała stałego zależą od temperatury w inny sposób (Rys. 2.1)



Rys. 2.1. Temperaturowa zależność potencjału chemicznego fazy stałej μ_s (*ang.* solid) i ciekłej μ_l (*ang.* liquid). T_m (*ang.* melting) oznacza temperaturę równowagi.
Źródło: Fig. 3.1. [1].

- 2) Zmiana ciśnienia. Znak tej zmiany zależy od znaku zmiany objętości podczas zamrażania:
 - a) $v_l > v_s$ (większość substancji),
 - b) $v_l < v_s$ (H_2O , Bi, Si, Ge).
- 3) Równanie stanu, np. gazu doskonałego, zawiera 3 zmienne P , T , V z czego do opisu stanu wybrano dwie niezależne P i T . Kontrola trzeciej zależnej zmiennej V może być jednak także wykorzystana do spowodowania krystalizacji.
- 4) Poddanie układu ciecz-ciało stałe działaniu pola elektrycznego lub magnetycznego – zazwyczaj jednak zmiany potencjałów chemicznych wywołane w ten sposób są za małe.
- 5) W układach wieloskładnikowych pojawiają się nowe możliwości kontroli, np. potencjał chemiczny jednego składnika może zmienić się na skutek dodania innego składnika, który nie podlega krystalizacji.

2.3. Równanie Clausiusa-Clapeyrona

Rozważmy układ jednoskładnikowy dwufazowy. Równowaga w układzie podczas zmiany warunków zostanie zachowana gdy

$$d\mu^{(1)} = d\mu^{(2)}. \quad (2.4)$$

Jeżeli wszystkie inne intensywne zmienne stanu pozostają ustalone, to dla małych zmian ciśnienia P i temperatury T

$$\left(\frac{\partial\mu^{(1)}}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial\mu^{(1)}}{\partial P}\right)_T dP = \left(\frac{\partial\mu^{(2)}}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial\mu^{(2)}}{\partial P}\right)_T dP. \quad (2.5)$$

Stąd i z równania Gibbsa-Duhema dla 1 mola danej fazy

$$d\mu^{(i)} = -s^{(i)} dT + v^{(i)} dP \quad (2.6)$$

otrzymujemy

$$(s^{(2)} - s^{(1)}) dT = (v^{(2)} - v^{(1)}) dP, \quad (2.7)$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta s}{\Delta v}, \quad (2.8)$$

gdzie $\Delta s = s^{(2)} - s^{(1)}$ i $\Delta v = v^{(2)} - v^{(1)}$. Równanie (2.8) określa zmianę ciśnienia dP potrzebną do zachowania równowagi gdy zaszła zmiana temperatury lub odwrotnie.

Różnica molowych entropii Δs jest ciepłem utajonym L przejścia fazowego (ciepło wymieniane z otoczeniem w warunkach izotermicznych) podzielonym przez temperaturę przejścia T_{tr} (*ang.* transition). Równanie (2.8) można więc zapisać w postaci znanej jako równanie Clausiusa-Clapeyrona

$$\boxed{\frac{dT_{tr}}{dP} = \frac{T_{tr}}{L} (v^{(2)} - v^{(1)})}. \quad (2.9)$$

Przykład 1. Przy przejściu fazowym pomiędzy fazą ciekłą i stałą

$$v^{(2)} \approx v^{(1)}, \quad (2.10)$$

tak więc zgodnie z równaniem Clausiusa-Clapeyrona możemy oczekiwać małego wpływu ciśnienia na temperaturę topnienia. Ponadto znak $v^{(2)} - v^{(1)}$ jest różny dla różnych materiałów, co oznacza, że znak zmiany temperatury topnienia przy wzroście ciśnienia także zależy od materiału.

Przykład 2. Rozważmy przejście fazowe pomiędzy fazą skondensowaną (1) i parą (2), gdzie

$$v^{(2)} \gg v^{(1)}. \quad (2.11)$$

Możemy zaniedbać $v^{(1)}$ i wykorzystać równanie stanu gazu doskonałego $\Delta v \approx v^{(2)} = RT/P$, co przekształca wzór (2.9) do postaci

$$\frac{dP}{dT} = \frac{PL}{RT^2}. \quad (2.12)$$

Stąd, po rozdzieleniu zmiennych i całkowaniu stronami, otrzymujemy:

$$\boxed{\ln(P) = -\frac{L}{RT} + \text{const.}} \quad (2.13)$$

Dane doświadczalne dla ciśnienia pary P nad fazą skondensowaną wskazują na stałą wartość L dla szerokiego zakresu zmian P i V .

2.4. Klasyfikacja przemian fazowych

Równanie Clausiusa-Clapeyrona w formie podanej powyżej dotyczy wyłącznie przemian fazowych 1-go rodzaju. Według klasyfikacji Ehrenfesta, przemiany fazowe klasyfikuje się na podstawie molowego potencjału Gibbsa, który zależy wyłącznie od wielkości intensywnej $g(T, X)$. Przejście pomiędzy fazami (1) i (2) czystej substancji jest n -tego rodzaju jeżeli

$$\frac{\partial^k g^{(1)}}{\partial T^k} = \frac{\partial^k g^{(2)}}{\partial T^k} \quad \text{i} \quad \frac{\partial^k g^{(1)}}{\partial X^k} = \frac{\partial^k g^{(2)}}{\partial X^k} \quad \text{dla } k = 0, 1, \dots, (n-1) \quad (2.14)$$

oraz

$$\frac{\partial^n g^{(1)}}{\partial T^n} \neq \frac{\partial^n g^{(2)}}{\partial T^n} \quad \text{i} \quad \frac{\partial^n g^{(1)}}{\partial X^n} \neq \frac{\partial^n g^{(2)}}{\partial X^n} \quad \text{dla } k = n, \quad (2.15)$$

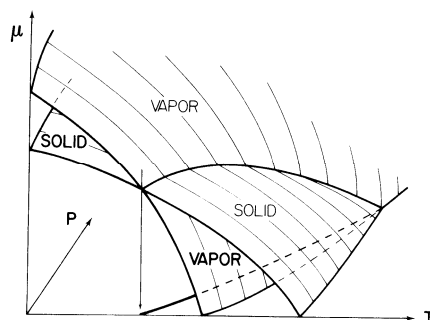
przy czym wystarczy, że spełniona jest tylko jedna z dwóch nierówności.

Wniosek 1: tylko w przejściu fazowym I rodzaju układ wydzielają lub pochłaniają ciepło w stałej temperaturze. W tych warunkach pojemność ciepła jest wielkością nieskończoną.

Wniosek 2: w przejściach fazowych II rodzaju pojemność cieplna zmienia się w sposób nieciągły ale przyjmuje tylko skończone wartości.

2.5. Układy jednoskładnikowe

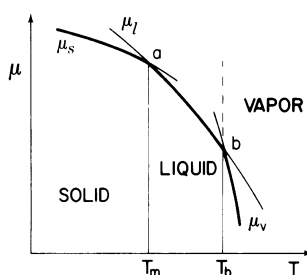
Układy jednoskładnikowe, to układy złożone z jednej czystej substancji. Stan takiego układu można opisać jednoznacznie dwoma zmiennymi, np. P i T . Każda z faz obecnych w układzie może być opisana jako μ -powierzchnia we współrzędnych μ - P - T . Ponieważ dla pary v oraz s przyjmują większe wartości niż dla fazy skondensowanej, z równania Gibbsa-Duhema (1.26) wynika, że μ pary ulega większym zmianom pod wpływem zmian P i T .



Rys. 2.2. Przekięcie μ -powierzchni potencjału chemicznego dla fazy stałej (*ang. solid*) i jej pary (*ang. vapor*) we współrzędnych μ - P - T . Źródło: Fig. 3.3. [1].

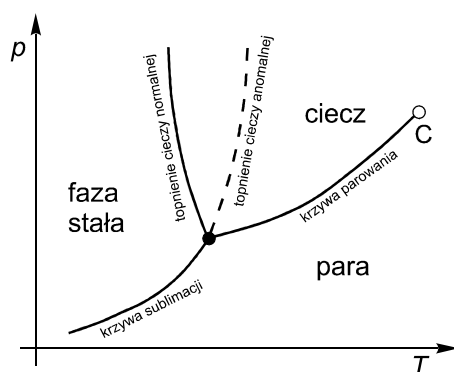
Linie przecięcia dwóch powierzchni na wykresie μ - P - T są krzywymi współistnienia/równowagi dwóch faz – wzdłuż takiej linii dwie fazy mają takie same potencjały chemiczne. Krzywe równowagi są niezależne od ilości substancji w układzie. Na rysunku 2.2 widoczna jest linia sublimacji.

Rozważmy przekięcie μ -powierzchni μ - P - T płaszczyzną $P = \text{const.}$, które przedstawiono na rys. 2.2. Cieńsze przedłużenia linii oznaczają składnik, który nie znajduje się w stanie o najmniejszej wartości μ - stan taki nazywamy metastabilnym. Przykładowo ciecz może zostać przegrzana jeśli ogrzewana jest powoli w gładkim naczyniu bez wstrząsów.



Rys. 2.3. Izobaryczne przekięcie μ -powierzchni przez przestrzeń μ - P - T dla fazy stałej, cieczy i pary. Źródło: Fig. 3.4.(a) [1].

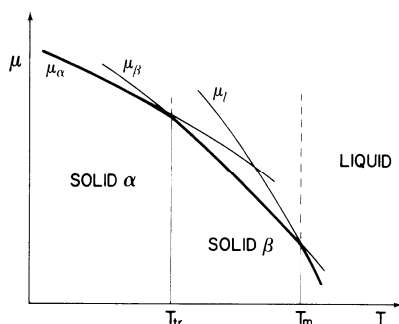
Rzut krzywych równowagi (takich jak np. na rys. 2.2) na płaszczyznę T - P prowadzi do dwuwymiarowego diagramu fazowego układu jednoskładnikowego (rys. 2.4). Krzywe sublimacji, topnienia i parowania przecinają się w punkcie potrójnym. Jeżeli nie zachodzą żadne dodatkowe przemiany fazowe, krzywa topnienia jest nieograniczona. Krzywa parowania kończy się w punkcie krytycznym C , gdzie ciecz i para przestają być odróżnialne.



Rys. 2.4. Typowy diagram fazowy we współrzędnych T - P dla układu jednoskładnikowego. Pominięto stany metastabilne.

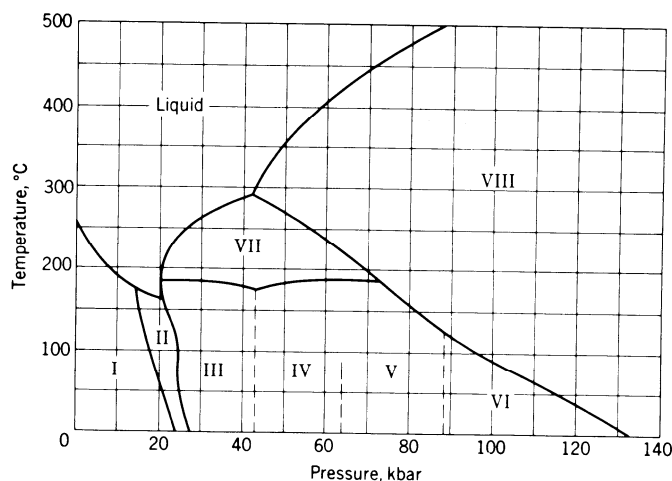
W czystym materiale może istnieć tylko jedna faza gazowa i tylko jedna faza ciekła, gdyż możliwe jest tylko jedno losowe uporządkowanie nieodróżnialnych cząsteczek. Możliwe są natomiast różne formy krystaliczne tej samej czystej substancji, zwane odmianami alotropowymi w przypadku pierwiastków lub odmianami polimorficznymi substancji chemicznej. **Uwaga:** niektóre pierwiastki mogą występować w fazie gazowej i/lub ciekłej w postaci cząsteczek złożonych z różnej liczby atomów, np. tlen o cząstkach O_2 i O_3 . Mieszanie takich cząstek nie możemy traktować jak układu jednoskładnikowego.

Przemiany polimorficzne mogą zachodzić jako rezultat zmian temperatury i ciśnienia. Warunkiem stabilnego współistnienia dwóch odmian polimorficznych jest, analogicznie jak w przypadku faz o różnym stanie skupienia, równość ich potencjałów chemicznych (rys. 2.5).



Rys. 2.5. Obszary stabilności dwóch stałych odmian polimorficznych we współrzędnych μ - T . Źródło: Fig. 3.6. [1].

Szczególnie skomplikowany diagram fazowy czystej substancji wykazuje bizmut (rys. 2.6).

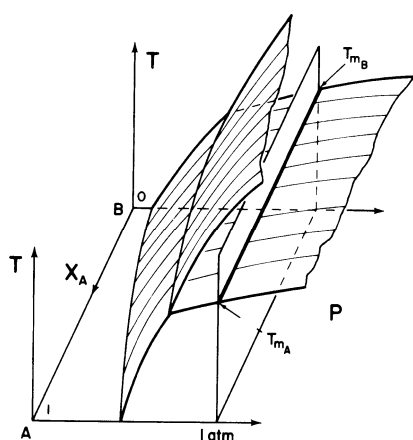


Rys. 2.6. Diagram fazowy bizmutu we współrzędnych T - P . Źródło: Fig. 3.8. [1].

Przykładem polimorfizmu/alotropowości o dużym znaczeniu przemysłowym jest przemiana ferromagnetycznego żelaza α w paramagnetyczne żelazo γ .

2.6. Układy dwuskładnikowe

Rozważmy układ dwóch składników, między którymi nie zachodzą reakcje chemiczne. Diagram fazowy układu binarnego można przedstawić w postaci powierzchni równowagi faz we współrzędnych X - T - P , gdzie X jest względną koncentracją jednego ze składników i przyjmuje wartości $0 \dots 1$. Takie podejście prowadzi jednak do skomplikowanej reprezentacji nawet dla szczególnie prostych przypadków (rys. 2.7). Znacznie prostsze są dwuwymiarowe wykresy fazowe, które powstają jako izobaryczne przecięcie przez wykres trójwymiarowy. Ponadto, na większości takich wykresów pokazywane są tylko obszary fazy stałej i ciekłej, gdzie zmiany ciśnienia mają znacznie mniejszy wpływ na wartości potencjałów chemicznych niż zmiany temperatury.



Rys. 2.7. Uproszczony trójwymiarowy diagram fazowy układu binarnego. Źródło: Fig. 3.9. [1].

W rzeczywistości potrzebne są dwie powierzchnie do opisu dwóch współistniejących faz (czego nie widać na rys. 2.7), gdzie obszar pomiędzy powierzchniami reprezentuje mieszaninę.

Mieszanie składników może zachodzić w trzech formach:

- 1) **mieszanina mechaniczna** (*ang. mechanical mixture*) – obszary jednolitej substancji są na tyle duże, że część atomów na granicy faz jest zanedbywalnie mała,
- 2) **roztwór** (*ang. solution*) – mieszanina składników w skali atomowej,
- 3) **mieszanina mechaniczna roztworów** – mieszanina obszarów znacznie większych od rozmiarów atomowych, które zbudowane są z różnych roztworów.

O tym która z form jest stabilna dla danego składu mieszaniny X oraz wartości P i T decyduje to, która forma ma najmniejszą wartość funkcji Gibbsa.

Molowa funkcja Gibbsa mieszaniny mechanicznej jest wielkością addytywną względem czystych składników

$$g^m = X_A h_A + X_B h_B - T(X_A s_A + X_B s_B) = X_A \mu_A^* + X_B \mu_B^*, \quad (2.16)$$

gdzie h_A i h_B są molowymi entalpiami składników A i B, s_A i s_B są molowymi entropiami, μ_A^* i μ_B^* reprezentują potencjały chemiczne czystych substancji, zaś X_A i X_B są ułamkami molowymi

$$X_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} \quad \text{i} \quad X_B = \frac{n_B}{n_A + n_B}. \quad (2.17)$$

W przypadku roztworów funkcja Gibbsa nie jest addytywna, gdyż rzeczywiste entalpie molowe, entropie molowe i potencjały chemiczne składników zależą od składu mieszaniny. Ponadto mieszanie składników A i B w roztworze prowadzi do pojawienia się *entropii konfiguracyjnej* mieszania.

2.6.1. Roztwór doskonały

Roztwór doskonały (*ang.* ideal solution) to taki roztwór, przy powstawaniu którego:

- nie występuje zmiana entalpii (tzn. h_i jak w substancji czystej),
- nie jest pobierane ani oddawane ciepło (tzn. s_i jak w substancji czystej),
- nie ma zmiany objętości.

Oznacza to, że z roztworem doskonałym mamy do czynienia wtedy, gdy oddziaływania pomiędzy cząstkami rozpuszczalnika są podobne do oddziaływań substancji rozpuszczanej (izotopy). Roztwór idealny stosuje się do prawa Raoult'a.

Prawo Raoult'a

Prężność pary nasyconej i -tego składnika nad roztworem P^i jest równa prężności nad czystą substancją ciekłą P_i^0 pomnożoną przez ułamek molowy składnika w roztworze X_i

$$P_i = P_i^0 X_i. \quad (2.18)$$

Molowa funkcja Gibbsa dla roztworu idealnego

$$g^{\text{ids}} = g^{\text{m}} - T\Delta s_{\text{m}}, \quad (2.19)$$

gdzie g^{m} jest molową funkcją Gibbsa mieszaniny mechanicznej (2.16), Δs_{m} jest entropią mieszania (wyprowadzona na ćwiczeniach)

$$\Delta s_{\text{m}} = -R[X_A \ln(X_A) + X_B \ln(X_B)]. \quad (2.20)$$

Jeżeli wyrazimy molową funkcję Gibbsa poprzez potencjały chemiczne analogicznie jak we wzorze (2.16) dotyczącym mieszaniny

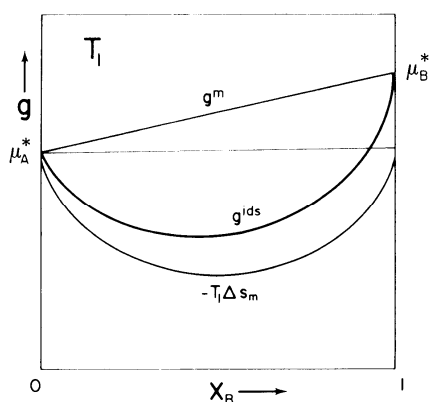
$$g^{\text{ids}} = X_A \mu_A + X_B \mu_B, \quad (2.21)$$

to, jak wynika ze wzorów (2.16a), (2.19) i (2.20), potencjały chemiczne μ_i substancji w mieszaninie zależą od ułamków molowych

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln(X_i). \quad (2.22)$$

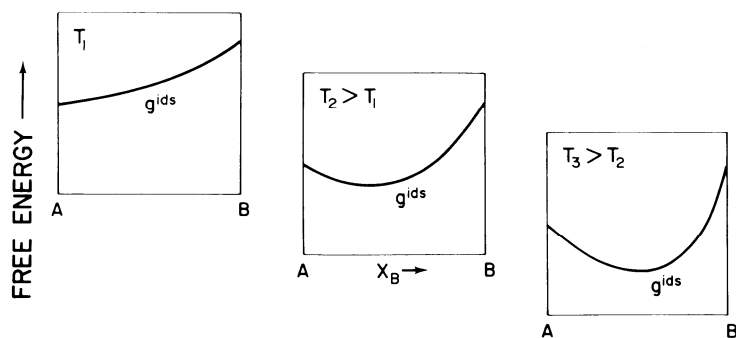
Wniosek

Entropia mieszania Δs_{m} (2.20) roztworu idealnego jest zawsze dodatnia dla dowolnego składu $X_i \in [0; 1]$. Stąd wynika, że $g^{\text{ids}} < g^{\text{m}}$, czyli roztwór doskonały jest zawsze stabilniejszy niż mieszanina mechaniczna (rys. 2.8).



Rys. 2.8. Molowa funkcja Gibbsa mieszaniny mechanicznej g^{m} i roztworu idealnego g^{ids} oraz entropia mieszania jako funkcja składu roztworu. Źródło: Fig. 3.10. [1].

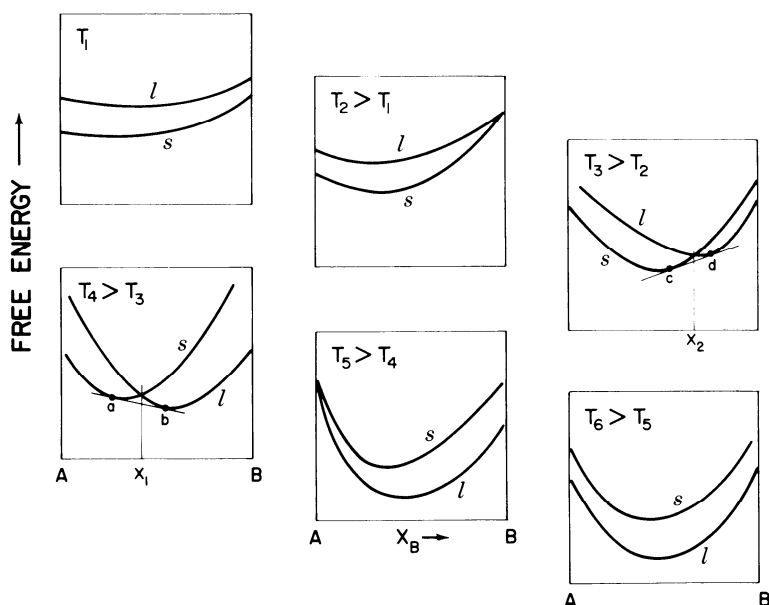
Dla ustalonego ciśnienia g^{m} zgodnie ze wzorem (2.16) maleje ze wzrostem temperatury, ponadto czynnik $T\Delta s_{\text{m}}$ we wzorze (2.19) powoduje, że zależność $g^{\text{ids}}(X_B)$ staje się coraz bardziej wygięta ze wzrostem T (rys. 2.9).



Rys. 2.9. Krzywe funkcji Gibbsa g^{ids} w zależności od składu roztworu idealnego dla różnych temperatur $T_1 < T_2 < T_3$. Źródło: Fig. 3.11. [1].

W układzie dwufazowym, gdzie zarówno faza ciekła jak i stała tworzą roztwory idealne, obie fazy mają krzywe funkcji Gibbsa o opisanych powyżej właściwościach. Przesunięcia krzywej w funkcji temperatury są jednak większe w przypadku fazy ciekłej, co wynika z większych wartości entropii s_A i s_B substancji w tej fazie. Rozważmy kolejno przypadki pokazane na rysunkach 2.10:

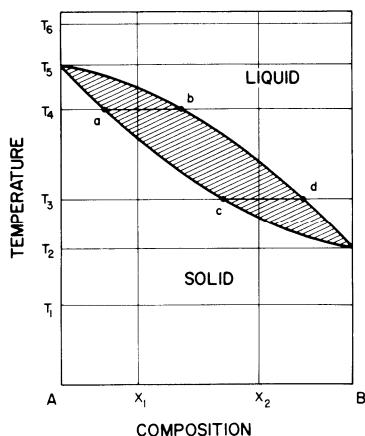
- W niskiej temperaturze T_1 energia swobodna fazy stałej jest mniejsza w całym zakresie składu i układ może składać się tylko z jednego roztworu stałego.
- W temperaturze T_2 tylko czysty składnik B może być w równowadze w fazie ciekłej i stałej.
- W wyższej temperaturze T_3 krzywe $g^{(s)}$ i $g^{(l)}$ (*ang. s-solid, l-liquid*) przecinają się w punkcie pośrednim X_2 . Punkty „c” i „d” na wykresie oznaczają punkty styczności krzywych $g^{(s)}(X_B)$ i $g^{(l)}(X_B)$ ze wspólną styczną. W zależności od ogólnego składu układu:
 - układ o składzie $X_B < X_c$ utworzy tylko roztwór stały o tym składzie,
 - w układzie o składzie $X_B \in [X_c; X_d]$ minimum g odpowiada mieszaninie roztworu stałego o składzie X_c i roztworu ciekłego o składzie X_d , a proporcje ilości fazy stałej i ciekłej zależą od ogólnego składu X_B (co będzie pokazane na ćwiczeniach),
 - układ o składzie $X_B > X_d$ utworzy tylko roztwór ciekły o tym składzie.
- W temp. T_5 tylko czysty składnik A może być w równowadze w fazie ciekłej i stałej.
- W wysokich temperaturach T_6 energia swobodna fazy ciekłej jest mniejsza w całym zakresie składu i układ może składać się tylko z jednego roztworu ciekłego.



Rys. 2.10. Krzywe funkcji Gibbsa dla fazy ciekłej (l) i stałej (s) w roztworze idealnym dla temperatur $T_1 < T_2 < \dots < T_6$. Źródło: Fig. 3.12. [1].

Powyższe rozważania pozwalają na skonstruowanie wykresu równowagi fazowej pokazanego na rys. 2.11. Obszar zakreskowany odpowiada współistnieniu fazy stałej i ciekłej, linia rozgraniczająca obszar współistnienia dwóch faz od samej cieczy nosi nazwę **likwidus**, natomiast linia rozgraniczająca obszar współistnienia faz od samej fazy stałej – **solidus**.

Przecięcie wykresu równowagi fazowej linią stałej temperatury (np. T_4) wyznacza skład roztworu stałego X_a na przecięciu z solidusem i skład roztworu ciekłego X_b na przecięciu z likwidusem. Wnętrze obszaru zakreskowanego reprezentuje jedynie możliwe składy uśrednione po obu fazach (np. X_1), natomiast nie jest możliwa równowaga pomiędzy fazą ciekłą i fazą stałą o składach w tym obszarze.



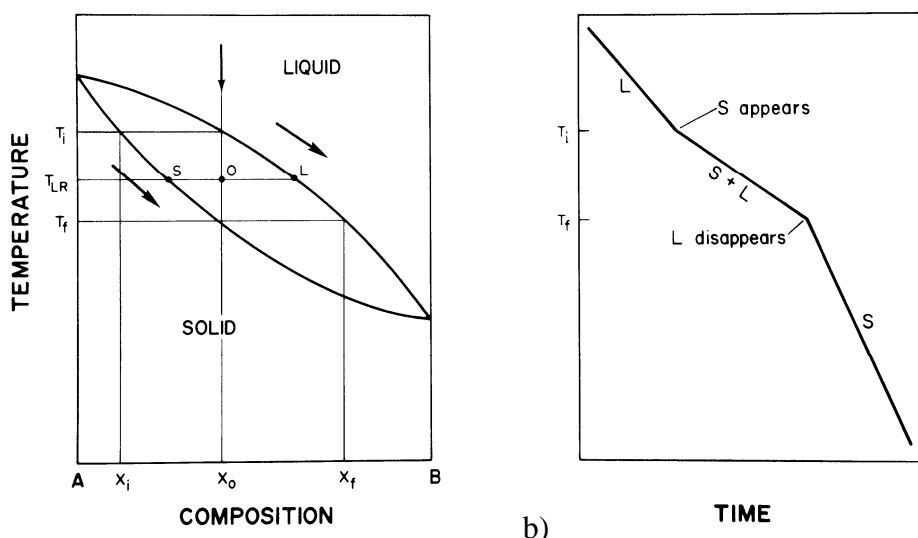
Rys. 2.11. Wykres równowagi fazowej pomiędzy idealnym roztworem ciekłym (liquid) i stałym (solid). Źródło: Fig. 3.13. [1].

Reguła dźwigni

Ilości faz współistniejących w stanie równowagi są odwrotnie proporcjonalne do ich „dystansu” na wykresie równowagi fazowej od średniego składu układu. Dla temperatury T_{LR} na rys. 2.12a

$$\frac{n_A^{(s)} + n_B^{(s)}}{n_A^{(l)} + n_B^{(l)}} = \frac{\overline{OL}}{\overline{OS}}, \quad (2.23)$$

gdzie $n_A^{(s)} + n_B^{(s)}$ oraz $n_A^{(l)} + n_B^{(l)}$ są łącznymi liczbami moli odpowiednio w fazie stałej (*ang.* solid) i ciekłej (*ang.* liquid).



Rys. 2.12. Równowagowe krzepnięcie idealnego roztworu dwuskładnikowego. a) Diagram fazowy. b) Krzywa chłodzenia dla stałego strumienia ciepła oddawanego przez układ. Źródło: Fig. 3.14. [1].

Wykres równowagi fazowej w kształcie soczewki został wyprowadzony teoretycznie przy założeniu doskonałości roztworu. Znane są jednak rzeczywiste układy dwuskładnikowe o bardzo podobnych diagramach fazowych, np. german-krzem, miedź-nikiel.

Rozważmy równowagowe krzepnięcie roztworu o składzie początkowym X_0 przy stałym strumieniu oddawanego ciepła. Po osiągnięciu temperatury T_i zaczyna powstawać kryształ o składzie początkowym X_i (rys. 2.12a), co odpowiada skokowej zmianie nachylenia krzywej chłodzenia (rys. 2.12b). W miarę krzepnięcia coraz większej części układu skład roztworu ciekłego przesuwa się w kierunku X_f , natomiast skład całej fazy stałej w kierunku X_0 . Po osiągnięciu temperatury T_f cała faza stała ulega zakrzepnięciu, co odpowiada kolejnej zmianie nachylenia krzywej chłodzenia.

Opisany proces odbywa się przy założeniu, że dyfuzja składnika B z fazy ciekłej do skryształizowanej już masy na bieżąco wyrównuje skład całej fazy stałej. Ponieważ dyfuzja w fazie stałej jest procesem powolnym, konieczna jest bardzo powolna krystalizacja żeby uniknąć gradientu koncentracji składników w fazie stałej. Gwałtowne schładzanie wykorzystuje się do rozdzielenia składników podczas krystalizacji.

Model roztworu doskonałego wyklucza topnienie kongruentne, tzn. topnienie zachodzące bez zmiany składu, z wyjątkiem przypadku topnienia jednego czystego składnika.

Digramy fazowe bardzo zbliżone do soczewkowego (jak na rys. 2.12a) posiadają np. układy Ge-Si oraz Cu-Ni.

2.6.2. Roztwór niedoskonały

Molowa funkcja Gibbsa dla roztworu niedoskonałego

$$g^s = g^m - T\Delta s_m + \Delta g^{XS}, \quad (2.24)$$

gdzie g^m jest molową funkcją Gibbsa binarnej mieszaniny mechanicznej (2.16), Δs_m jest entropią mieszania molekularnego w roztworze idealnym (2.20), oraz Δg^{XS} opisuje nadmiar energii swobodnej (*ang.* excess free energy) na skutek obecności drugiego składnika w roztworze

$$\Delta g^{XS} = \Delta h^{XS} - T\Delta s^{XS}. \quad (2.25)$$

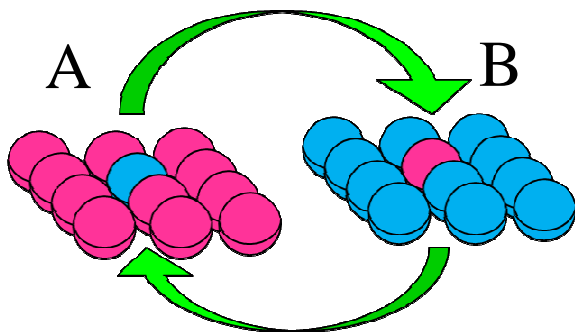
W roztworach idealnych $\Delta g^{XS} = 0$. Liczne rzeczywiste roztwory można zadowalająco opisać jako **roztwory regularne**, w których $\Delta s^{XS} = 0$ i wzór (2.24) redukuje się do postaci

$$g^s = g^m - T\Delta s_m + \Delta h^{XS}. \quad (2.26)$$

Dodatkowa zmiana entalpii przy mieszanii Δh^{XS} wynika z zamiany części wiązań między atomami w czystych substancjach A oraz B na nierównoważne wiązania typu AB i może być obliczana na różne sposoby. Zakładając ustaloną liczbę wiązań w całym roztworze, na każde utworzenie jednego wiązania typu AB przypada średnio 0,5 zerwanego wiązania AA i 0,5 zerwanego wiązania BB (rys. 2.13). Stąd dla 1 mola roztworu

$$\Delta h^{XS} = L_{AB} \left[H_{AB} - \frac{1}{2}(H_{AA} + H_{BB}) \right], \quad (2.27)$$

gdzie L_{AB} jest liczbą wiązań typu AB w 1 molu roztworu, H_{XY} są energiami 1 wiązania.



Rys. 2.13. Zamiana atomów pierwotnie wbudowanych w czyste substancje A i B. Powstaje 8 wiązań AB kosztem zerwania 4 wiązań AA i 4 wiązań BB.

Zakładając całkowicie losowe rozmieszczenie atomów typu A i B, co znane jest jako przybliżenie Bragga-Williamsa lub przybliżenie zerowego rzędu, możemy łatwo stwierdzić, że prawdopodobieństwo znalezienia atomu B w pewnym wybranym miejscu jest równe ułamkowi molowemu X_B , natomiast prawdopodobieństwo znalezienia na jednym wybranym sąsiednim miejscu atomu A wynosi $X_A = 1 - X_B$. Stąd liczba wiązań AB na 1 mol roztworu

$$L_{AB} = zN_A X_B(1 - X_B), \quad (2.28)$$

gdzie: z - liczba koordynacyjną, N_A - stała Avogadro. Ze wzorów (2.27) i (2.28) otrzymujemy zmianę entalpii mieszania w postaci

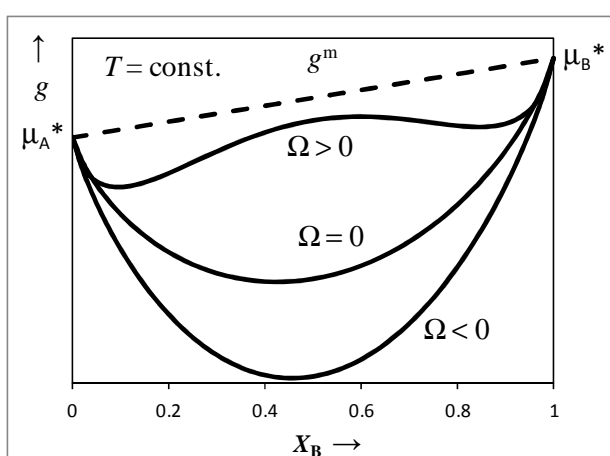
$$\Delta h^{XS} = X_B(1 - X_B)\Omega, \quad (2.29)$$

gdzie Ω jest parametrem oddziaływania stałym dla danych substancji A i B.

Podstawiając wzory (2.16), (2.20) i (2.29) do (2.26) i uwzględniając, że $X_A = 1 - X_B$ otrzymujemy ostatecznie

$$g^s = (1 - X_B)\mu_A^* + X_B\mu_B^* + X_B(1 - X_B)\Omega + TR[(1 - X_B)\ln(1 - X_B) + X_B \ln(X_B)]. \quad (2.30)$$

Zależność funkcji g^s danej wzorem (2.30) od X_B przedstawiono na rys. 2.14.



Rys. 2.14. Zależność molowej energii Gibbsa g^s danej wzorem (2.30) od składu roztworu X_B przy różnych wartościach parametru Ω .

2.6.3. Roztwór regularny, w którym $\Delta h^{XS} < 0$

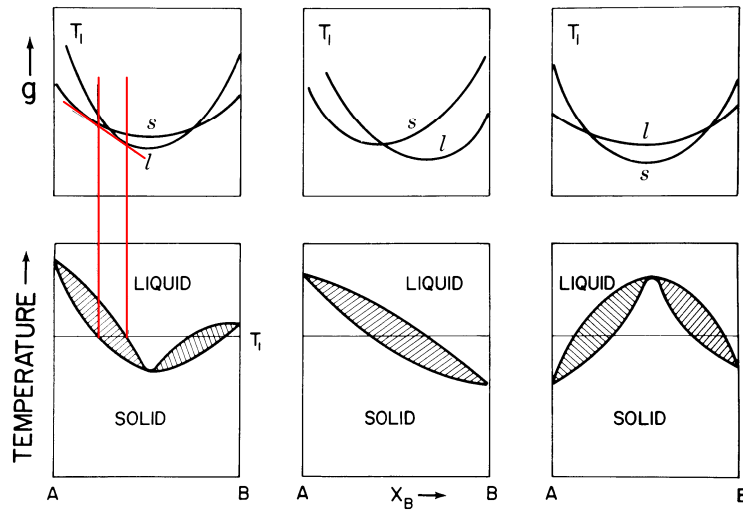
Rozważmy układ złożony z roztworu regularnego z fazy ciekłej oraz stałej, w którym entalpia mieszania Δh^{XS} jest ujemna dla obu faz. W tym przypadku zarówno entropia mieszania ΔS_m jak i entalpia mieszania Δh^{XS} powodują wygięcie zależności $g^s(X_B)$ w dół. Ponieważ jednak możliwe są różne relacje

$$\Delta h^{XS(l)} < \Delta h^{XS(s)}, \text{ albo } \Delta h^{XS(l)} = \Delta h^{XS(s)}, \text{ albo } \Delta h^{XS(l)} < \Delta h^{XS(s)} \quad (2.31)$$

możemy otrzymać trzy typy diagramów fazowych, które przedstawiono na rys. 2.15.

W roztworach regularnych, w których $\Delta h^{XS(l)} \neq \Delta h^{XS(s)}$, możliwe jest spełnienie równości $g^{(s)}(X_B) = g^{(l)}(X_B)$ także dla pośredniego składu roztworu. Równość ta odpowiada ekstremum linii solidusu i likwidusu na diagramie fazowym $T \sim X_B$ (rys. 2.15a i c). W punkcie ekstremum faza stała i ciekła o takim samym składzie mogą współistnieć w stanie równowagi. W przypadku gdy $\Delta h^{XS(l)} \approx \Delta h^{XS(s)}$ diagram fazowy dla roztworu regularnego ma kształt soczewkowaty (rys. 2.15b), podobny do kształtu diagramu dla roztworu idealnego.

Warto zauważyć, że w przypadku ujemnej entalpii mieszania Δh^{XS} nie występują obszary niemieszalności składników.



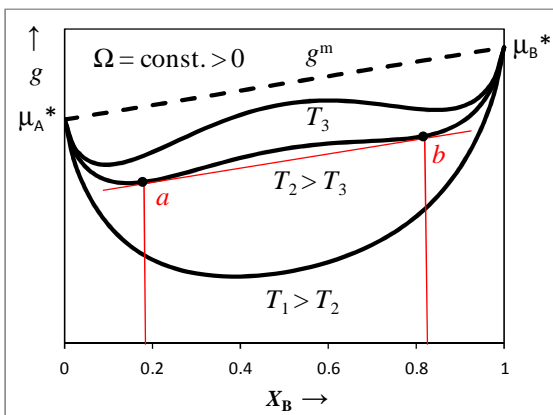
a) $\Delta h^{XS(l)} < \Delta h^{XS(s)}$, b) $\Delta h^{XS(l)} \approx \Delta h^{XS(s)}$, c) $\Delta h^{XS(l)} > \Delta h^{XS(s)}$,

Rys. 2.15. Schematyczne diagramy fazowe dla $\Delta h^{XS} < 0$. Źródło: Fig. 3.17. [1].

2.6.4. Roztwór regularny, w którym $\Delta h^{XS} > 0$

W przypadku gdy entalpia mieszania jest dodatnia (także parametr $\Omega > 0$), entalpia Δh^{XS} we wzorze (2.26) konkuruje z ujemnym wyrażeniem $-T\Delta s_m$. Wykres zależności $g^s(X_B)$ danej wzorem (2.30) może więc przyjmować różne kształty w zależności od temperatury:

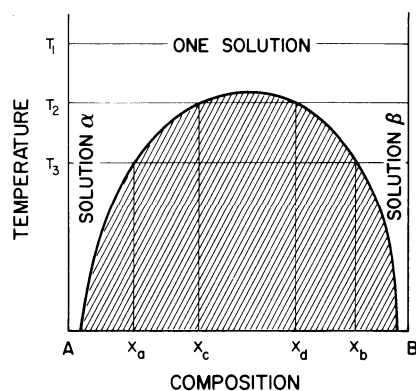
- w wysokich temperaturach, np. T_1 na rys. 2.16, wyraz $-T\Delta s_m$ jest dominujący i wykres zależności $g^s(X_B)$ jest wygięty w dół,
- wraz ze spadkiem temperatury konkurujące wyrazy stają się porównywalne i wykres zależności $g^s(X_B)$ staje się coraz silniej pofalowany (porównać T_2 i T_3 na rys. 2.16).



Rys. 2.16. Wpływ temperatury T na krzywe zależności $g^s(X_B)$ dla roztworu regularnego (jedna faza) przy $\Omega > 0$.

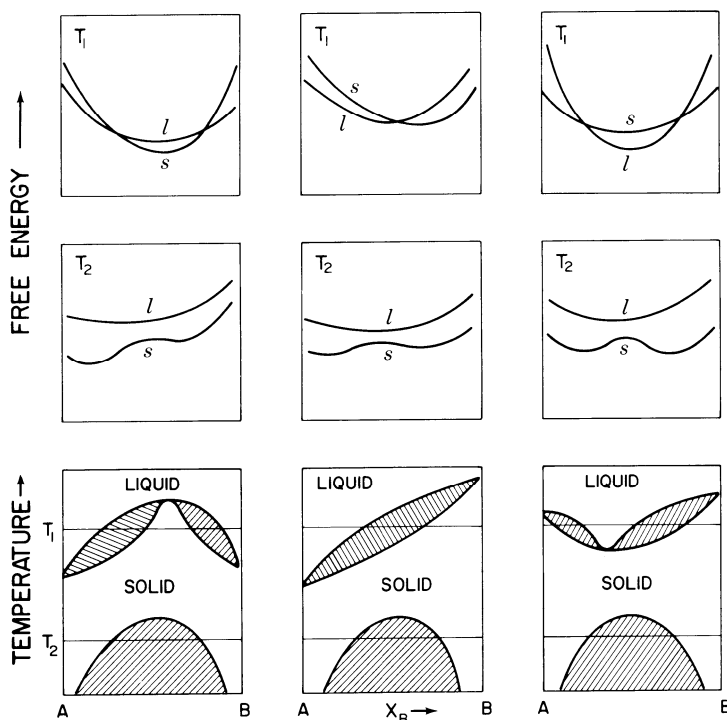
Jeżeli wykres zależności $g^s(X_B)$ leży powyżej stycznej do wykresu w dwóch punktach, np. punkty a i b dla temperatury T_3 na rys. 2.16, to stanem najkorzystniejszym energetycznie jest mieszanina mechaniczna dwóch roztworów o składach danych punktami styczności a i b . Rozważając cały przedział temperatur, w którym istnieje dana faza, można skonstruować diagram przedstawiony na rys. 2.17, na którym **solwus** rozgranicza obszar równowagowego istnienia jednego roztworu od obszaru współistnienia dwóch różnych roztworów w tej samej fazie. W tym drugim przypadku względne ilości roztworów mogą być wyznaczone przy użyciu reguły dźwigni (2.23).

Niemieszalność roztworów rzadko występuje w fazie ciekłej, dla której entropia mieszania jest zwykle wystarczająco duża by zapobiec wygięciu do góry wykresu zależności $g^s(X_B)$.



Rys. 2.17. Diagram obszaru niemieszalności (zakreskowana powierzchnia), $T_1 > T_2 > T_3$.
Źródło: Fig. 3.19. [1].

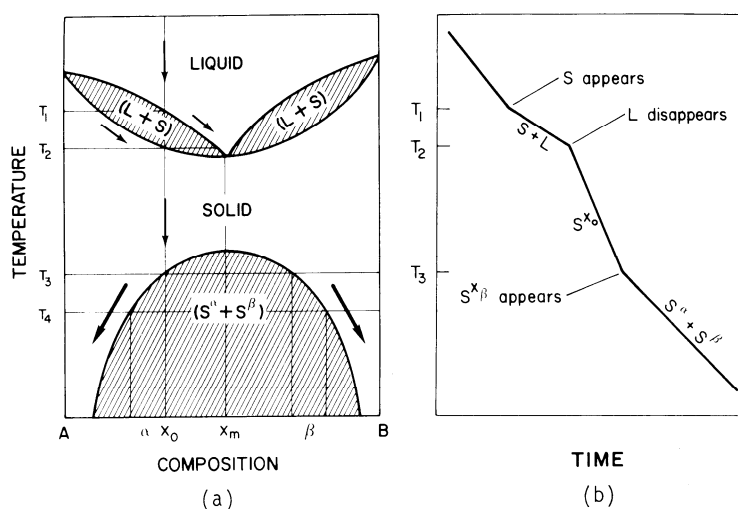
Kształt diagramu fazowego jest zdeterminowany przez relację entalpii mieszania $\Delta h^{XS(l)}$ i $\Delta h^{XS(s)}$, przy czym możliwe są trzy typy diagramów fazowych przedstawione na rys. 2.18.



a) $\Delta h^{XS(l)} > \Delta h^{XS(s)}$, b) $\Delta h^{XS(l)} \approx \Delta h^{XS(s)}$, c) $\Delta h^{XS(l)} < \Delta h^{XS(s)}$,

Rys. 2.18. Schematyczne diagramy fazowe dla $\Delta h^{XS} > 0$. *Źródło: Fig. 3.20. [1].*

Rozważmy krzepnięcie roztworu o składzie początkowym X_0 przy stałym strumieniu oddawanego ciepła w przypadku diagramu przedstawionego na rys. 2.18a, który został pokazany w powiększeniu na rys. 2.19a. Po osiągnięciu temperatury T_1 roztwór stały o składzie wyznaczonym przez przecięcie linii stałej temperatury T_1 z solidusem staje się nasycony. Po quasistatycznym ochłodzeniu do temperatury T_2 cały układ ulega zestaleniu zachowując homogeniczny skład X_0 . Następnie, po ochłodzeniu do temperatury T_3 roztwór stały zaczyna ulegać rozdzielaniu na fazy α i β o składach wyznaczonych przez przecięcie linii stałej temperatury z solwusem. Wymienione momenty pojawienia się lub zaniku fazy odpowiadają skokowym zmianom nachylenia krzywej chłodzenia na rys. 2.19b. W praktyce załamanie krzywej chłodzenia w temperaturze T_3 często nie jest wyraźnie widoczne z powodu powolności dyfuzji w fazie stałej.



Rys. 2.19. Krzepnięcie dwuskładnikowego roztworu regularnego, w którym $\Delta h^{XS(l)} > 0$, $\Delta h^{XS(s)} > 0$ i $\Delta h^{XS(l)} < \Delta h^{XS(s)}$. a) Ścieżka chłodzenia na diagramie fazowym. b) Krzywa chłodzenia dla stałego strumienia ciepła oddawanego przez układ. Źródło: Fig. 3.21. [1].

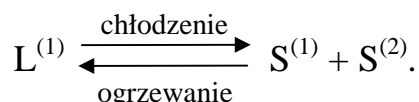
2.6.5. Punkt inwariantny

Jeżeli podczas przejścia fazowego ciecz-ciało stałe w układzie dwuskładnikowym skład poszczególnych faz zmienia się w sposób ciągły, to temperatura zmienia się także w sposób ciągły, a początek i koniec procesu na krzywej chłodzenia są widoczne jako punkty zmiany nachylenia. Zakładając, że ciśnienie $P = \text{const}$. układ podczas krzepnięcia ma $f = 1$ stopień swobody.

Możliwe są także przemiany, w których liczba stopni swobody $f = 0$, co odpowiada **punktowi inwariantnemu** na diagramie fazowym. Taka sytuacja zachodzi gdy:

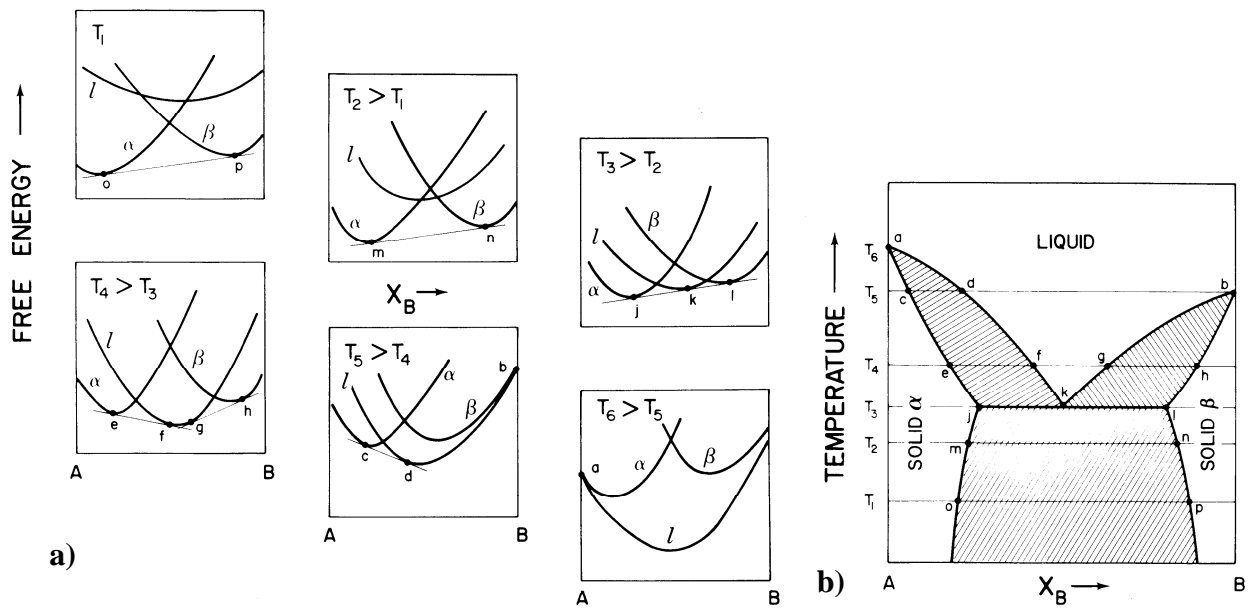
- 1) efektywna liczba składników zostanie zredukowana o jeden, np. gdy faza stała i ciekła mają ten sam skład (krzepnięcie/topnienie kongruentne).
- 2) liczba faz o różnych składach zostanie zwiększona o 1, np. z powodu reakcji między dwoma fazami, która prowadzi do pojawienia się trzeciej fazy, albo gdy jedna faza macierzysta rozdzieli się na dwie różne fazy.

W układach dwuskładnikowych szczególnie popularna jest **przemiana eutektyczna**, w której krzepnący roztwór ciekły $L^{(1)}$ rozdziela się na dwa roztwory stałe:

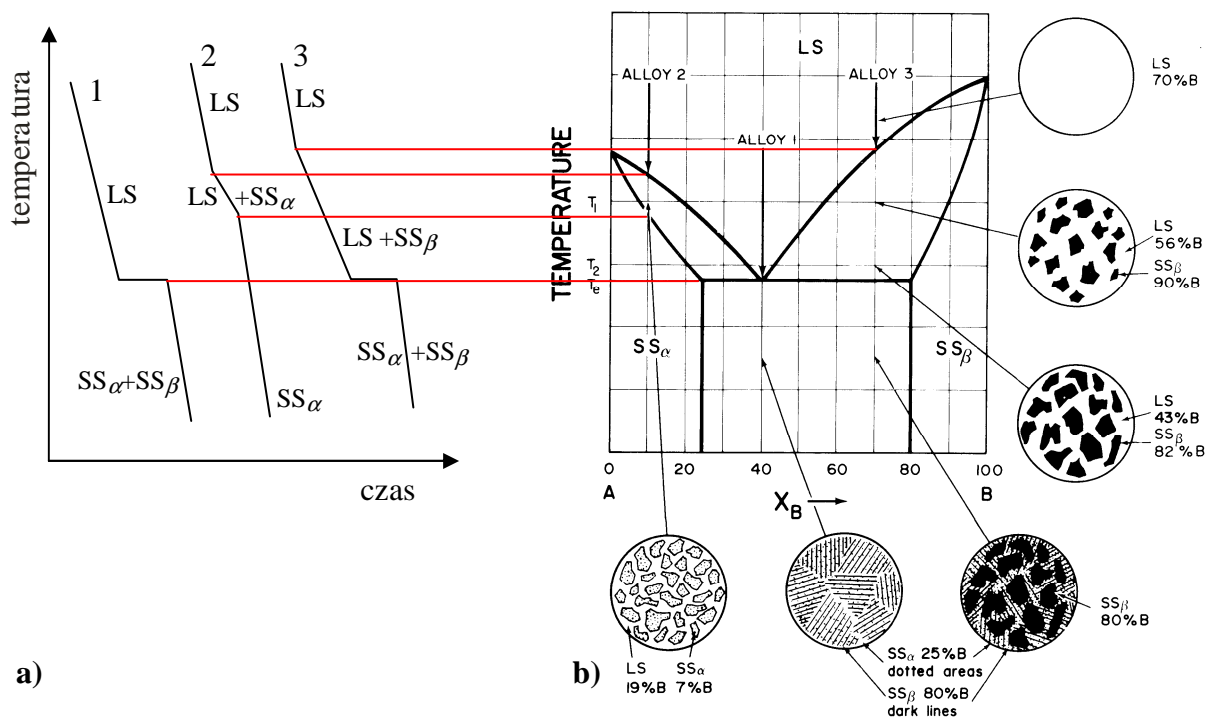


Zachodzenie przemiany eutektycznej możemy wyjaśnić posługując się modelem roztworu regularnego, w którym $\Delta h^{XS} > 0$ a ponadto $\Delta h^{XS(s)}$ jest znacznie większe niż $\Delta h^{XS(l)}$, gdzie (s) oznacza solid, (l)-liquid. Przemiana eutektyczna zachodzi przy pewnej ustalonej temperaturze, w której istnieje wspólna styczna do krzywej $g^{(l)}(X_B)$ oraz obu funkcji $g^{(\alpha)}(X_B)$ i $g^{(\beta)}(X_B)$ jak pokazano na rys. 2.20 dla temperatury T_3 . Skład eutektyczny wyznacza najniższą możliwą temperaturę topnienia/krzepnięcia układu.

Gdy podczas chłodzenia stopów o składach ALLOY 1 lub ALLOY 3 na rys. 2.21 zostanie osiągnięta pozioma linia reakcji eutektycznej, temperatura pozostaje stała dopóki współistnieją trzy fazy, skład powstających faz stałych wyznaczają punkty „j” oraz „l” na diagramie fazowym, a względne ilości faz α i β są określone przez regułę dźwigni.



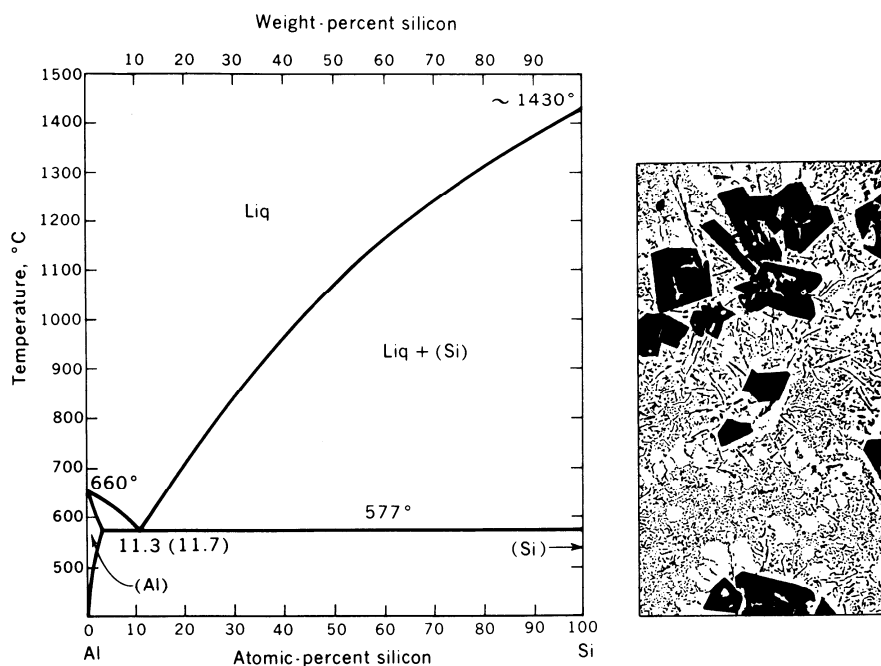
Rys. 2.20. Układ eutektyczny, $T_1 < T_2 < \dots < T_6$. **a)** Krzywe funkcji Gibbsa dla fazy ciekłej (l) i dwóch faz stałych (α) i (β). **b)** diagram fazowy. Źródło: Fig. 3.22. [1].



Rys. 2.21. Krzepnięcie układu eutektycznego dla trzech przykładowych składów. **a)** Krzywe chłodzenia. **b)** diagram fazowy z uproszczoną linią solwusu Źródło: Fig. 3.23. [1]. (LS – liquid solution, SS – solid solution).

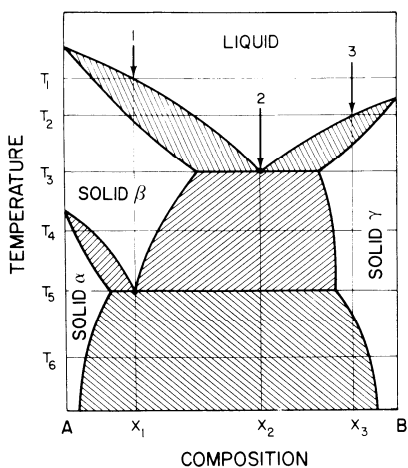
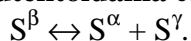
Linia solwusu na rysunku 2.21b została przybliżona prostokątem. W rzeczywistych układach linia ta może być nachylna, co prowadzi do zmian w składzie fazy stałej omówionych wcześniej na przykładzie rys. 2.19a.

Linia reakcji eutektycznej może sięgać na diagramie fazowym aż do składu odpowiadającego jednemu czystemu składnikowi (np. w układzie Al-Si, rys. 2.22) lub rozciągać się w całym zakresie składów 0...100%.



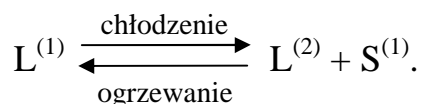
Rys. 2.22. Diagram fazowy układu Al-Si i przykładowa struktura fazy stałej zawierającej 80% Al i 20% Si (Si - większe czarne ziarna). Źródło: Fig. 3.25. [1].

Jeżeli w układzie eutektycznym jeden z czystych składników ma dwie odmiany alotropowe, np. składnik A na rys 2.23, to oprócz przemiany eutektycznej $L \leftrightarrow S^{\beta} + S^{\gamma}$ w temperaturze T_3 , możliwa jest także analogiczna **przemiana eutektoidalna** całkowicie w fazie:



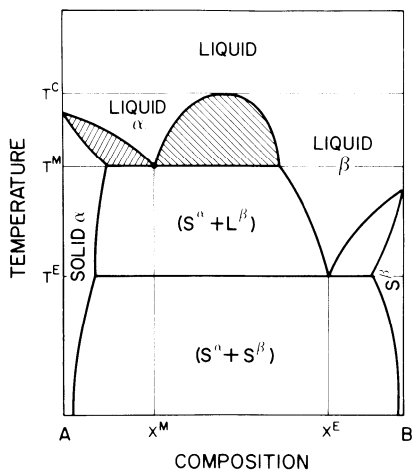
Rys. 2.23. Diagram fazowy z przemianą eutektyczną w temp. T_3 i przemianą eutektoidalną w temp. T_5 . Źródło: Fig. 3.26. [1].

W układach, w których występuje niemieszalność w fazie ciekłej, zachodzi **przemiana monotektyczna**



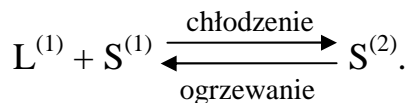
W układach, w których występuje przemiana monotektyczna, zazwyczaj możliwe są także inne przemiany inwariantne, jak pokazano na rys. 2.24. W zakresie temperatur $T^M \dots T^C$ dwie cieczy α i β tworzą osobne warstwy, natomiast w temperaturach $T > T^C$ ciecz te tworzą jeden roztwór.

Podczas chłodzenia składu monotektycznego X^M w temperaturze T^M następuje rozdzielenie fazy ciekłej L^α na L^β i S^α . Dalsze chłodzenie przesuwa skład fazy L^β w kierunku większego udziału składnika A oraz skład fazy S^α w kierunku większego udziału składnika B. W momencie osiągnięcia temperatury eutektycznej T^E skład ostatnich kropli fazy L^β wynosi X^E .

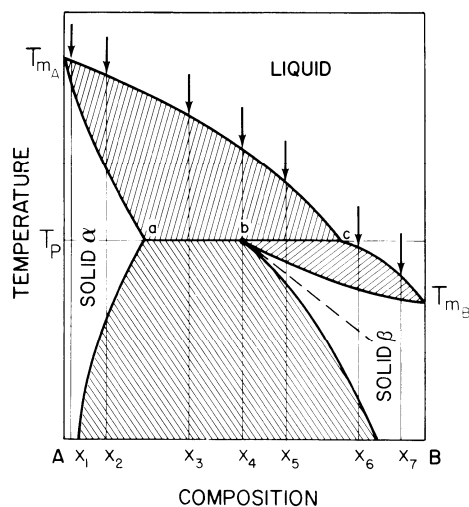


Rys. 2.24. Diagram fazowy z przemianą monotektyczną w temp. T^M i eutektyczną w temp. T^E . Źródło: Fig. 3.27. [1].

Kolejnym typem trójfazowej przemiany inwariantnej jest **przemiana perytektyczna**



Układy perytektyczne powstają przy dużej różnicy temperatur topnienia dwóch czystych składników, np. MnO o temp topnienia $T_{mA} = 1785^\circ\text{C}$ i FeO $T_{mB} = 1365^\circ\text{C}$ (rys. 2.25). W układzie perytektycznym minimum krzywej funkcji Gibbisa $g(X_B)$ dla fazy ciekłej L przypada na osi X_B poza minimami dla dwóch faz stałych α i β (dla porównania: w układzie eutektycznym minimum dla fazy ciekłej leży pomiędzy minimami dla dwóch faz stałych – rys. 2.20).



Rys. 2.25. Diagram fazowy z przemianą perytektyczną w temp. T_p . Źródło: Fig. 3.28. [1].

Rozważmy teraz równowagowe chłodzenie stopów o różnych składach X_i oznaczonych na 2.25:

- Chłodzenie stopów X_1 oraz X_7 przebiega w typowy sposób ze zmianami składu fazy ciekłej i stałej podczas krzepnięcia. Gdy układ składa się już z samej fazy stałej dalsze chłodzenie nie wpływa na skład.
- W przypadku składów X_2 oraz X_6 występują dodatkowo zmiany składu w fazie stałej, co omówiono wcześniej na przykładzie rys. 2.19a.
- Ze stopu X_4 po przecięciu z linią likwidusu zaczyna wytrącać się faza stała $S^{(\alpha)}$ i proces ten trwa aż skład fazy ciekłej L zacznie odpowiadać punktowi c. Następnie w temperaturze T_p zachodzi przemiana perytektyczna $L + S^{(\alpha)} \rightarrow S^{(\beta)}$ trwająca aż do całkowitego zaniku obu faz L oraz $S^{(\alpha)}$. Dalsze chłodzenie prowadzi jednak do wydzielenia się pewnej ilości fazy $S^{(\alpha)}$ z $S^{(\beta)}$ zgodnie z linią solwusu.
- W przypadku stopu X_3 po zakończeniu przemiany perytektycznej pozostaje nadmiar fazy $S^{(\alpha)}$ natomiast faza L zanika całkowicie. Podczas dalszego chłodzenia faza $S^{(\alpha)}$ jest przesycona względem składnika B, co prowadzi do powstawania większych ilości $S^{(\beta)}$ zgodnie z linią solwusu.
- W przypadku stopu X_5 po zakończeniu reakcji perytektycznej pozostaje nadmiar fazy L, która podczas chłodzenia zamarza całkowicie wytwarzając $S^{(\beta)}$. Następnie na przecięciu z linią solwusu zaczyna się formowanie fazy $S^{(\alpha)}$ wewnątrz obszarów $S^{(\beta)}$.

2.6.6. Faza przejściowa

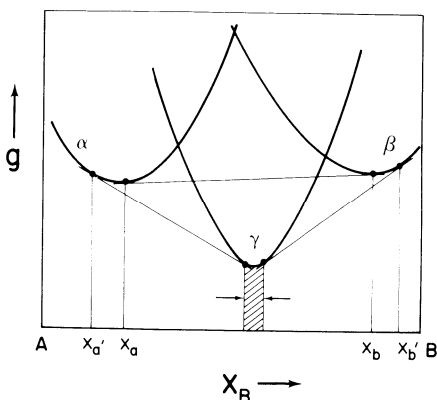
Powstawanie fazy przejściowej (*ang. intermediate phase*) jest możliwe w obu rozważonych wcześniej przypadkach $\Delta h^{XS} < 0$ i $\Delta h^{XS} > 0$. Faza przejściowa wykazuje odmienną mikrostrukturę, np. atomy substancji rozpuszczonej mogą zajmować tylko określone lokalizacje w sieci krystalicznej tworząc uporządkowaną podsić przenikającą sieć rozpuszczalnika.

Typowe przyczyny powstawania fazy przejściowej są następujące:

- większa energia wiązań pomiędzy atomami różnych rodzajów niż pomiędzy atomami tego samego rodzaju,
- znaczna różnica w strukturach krystalicznych czystych składników, tzn. różne typy sieci krystaliczne lub odmienne wartości stałych sieci.

Jeżeli substancje A i B różnią się znacznie pod względem struktury elektronowej i powstaje faza przejściowa γ , to można się spodziewać, że ostre minimum funkcji $g^{(\gamma)}(X_B)$ przypadnie dla prostych proporcji jak w związkach AB_2 , AB , A_2B , A_2B_3, \dots , co odpowiada maksimum liczby wiązań pomiędzy atomami odmiennego rodzaju (rys. 2.26).

W roztworach gdzie $\Delta h^{XS} > 0$ powstawanie fazy przejściowej ma wpływ na obszar niemieszalności składników (rys. 2.26): bez fazy przejściowej γ obszar niemieszalności faz α i β przypadałby dla składów $X_a \dots X_b$, natomiast powstanie fazy γ rozszerza ten obszar do $X_{a'} \dots X_{b'}$.

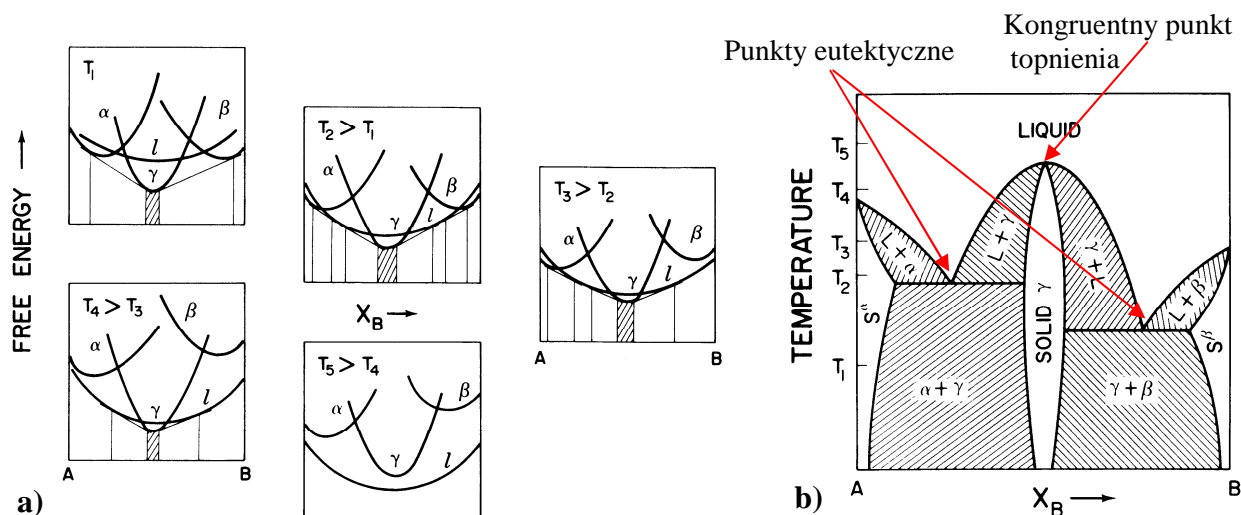


Rys. 2.26. Typowe zależności $g(X_B)$ w układzie gdzie $\Delta h^{XS} > 0$ i występuje duża różnica struktury elektronowej czystych składników A i B; γ oznacza fazę przejściową.
Źródło: Fig. 3.31. [1].

2.6.7. Topnienie kongruentne i niekongruentne

Faza stała i ciekła o tym samym składzie mogą współistnieć w równowadze, o czym wspomniano już wcześniej podczas omawiania diagramu na rys. 2.15. Obecnie uwzględnimy także powstawanie fazy przejściowej, która ma zasadnicze znaczenie dla **topnienia kongruentnego**, tzn. bez zmiany składu.

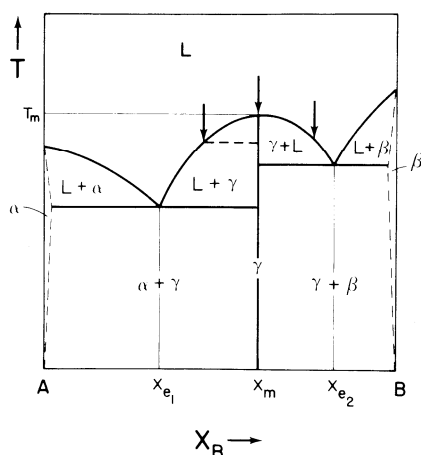
Przykładowo na rys. 2.27 przedstawiono krzywe $g(X_B)$ oraz diagram fazowy dla układu z dwoma przemianami eutektycznymi i fazą przejściową γ , która może powstawać bezpośrednio z roztopu o tym samym składzie. Diagram tego typu posiada np. układ Bi-Te tworzący fazę przejściową Bi_2Te_3 .



Rys. 2.27. Układ z fazą przejściową γ powstająca bezpośrednio z roztopu.

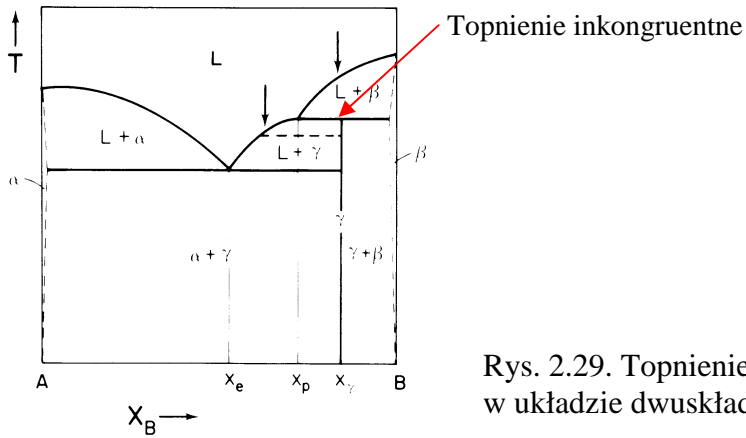
a) Krzywe $g(X_B)$. b) diagram fazowy. Źródło: Fig. 3.33. [1].

Ponieważ obszar stabilności fazy γ na rys. 2.27 jest względnie wąski, diagramy tego typu są często przedstawiane w literaturze w postaci prostoliniowej jak pokazano na rys. 2.28. Jak wynika z tego rysunku czystą fazę γ można otrzymać zarówno z roztopu o składzie X_m odpowiadającego składowi fazy γ , jak i z roztopu o dowolnym składzie pomiędzy dwoma punktami eutektycznymi X_{e1} i X_{e2} .



Rys. 2.28. Uproszczona prostoliniowa wersja diagramu z rysunku 2.27b. Źródło: Fig. 3.34. [1].

Topnienie niekongruentne lub **inkongruentne** oznacza, że faza stała topi się rozkładając na ciecz i fazę stałą o odmiennych składach niż substancja wyjściowa. Przykładowo faza stała γ według diagramu na rys. 2.29 rozdziela się na roztwór ciekły X_p i niemal czysty stały składnik B. Przemiana tego typu nosi nazwę **merytektycznej**.



Rys. 2.29. Topnienie inkongruentne fazy przejściowej γ w układzie dwuskładnikowym. Źródło: Fig. 3.35. [1].

Literatura do tematu 2

- [1] F. Rosenberger, "Fundamentals of Crystal Growth I" (Springer 1979).