Mühazirə -1

FİZİKİ-KİMYƏVİ ANALİZİN PREDMET VƏ VƏZİFƏLƏRİ

Fiziki-kimyəvi analiz ümumi kimyanın bir bölməsi olaraq tarazlıqda olan sistemin halı, onun xassələri, tərkib ilə xassə arasında əlaqəni müəyyənləşdirir və nəticədə tərkib-xassə diaqramlar qurulur.

Mahiyyəti. Təbiət qanunu hesab edilən kimyəvi elementlərin dövri qanununun D.İ.Mendeleyev tərəfindən kəşfi sayəsində kimyəvi elementlər sistemləşdirildi və onların atom kütləsi ilə xassələri arasında qarşılıqlı əlaqə olduğu müəyyən edildi. Məlum oldu ki, elementlərin fiziki xassələri onların atom kütləsi və daha doğrusu nüvənin yükündən dövri surətdə asılıdır. Bu asılılıq mürəkkəb maddələrdə də müşahidə edilmiş və bir sıra xassələrin tərkibdən asılı olduğu müəyyənləşdirilmişdir. Beləliklə, tərkib xassə məsələləri araşdırılmağa başladı. Tərkibdən asılı olaraq, xassənin dəyişməsi qanunauyğunluq müəyyənləşdirməklə onların biri məlum olduqda, digərini təyin etməyə imkan yaradır.

Klassik sintez üsulundan fərqli olaraq, yeni fiziki-kimyəvi analiz üsulu yarandı ki, onun da əsası 1913-cü ildə böyük rus alimi akademik N.G.Kurnakov tərəfindən qoyulmuş və elmə qəbul edilmişdir.

Fiziki-kimyəvi analizin <u>əsas məqsədi</u> kimyəvi tarazlıqda olan sistemdə tərkib, temperatur və təzyiqi dəyişdikdə baş verən prosesləri müəyyən etməkdir.

<u>FİZİKİ-KİMYƏVİ ANALİZİN ƏSAS VƏZİFƏLƏRİ</u>

1. Fiziki-kimyəvi analizin <u>əsas vəzifəsi</u> həndəsənin qanunlarına əsasən tərkib-xassə arasındakı asılılığı müəyyən təzyiq və temperatur şəraitində qrafiki olaraq hal diaqramı şəklində ifadə etməkdir. Diaqram sistemdə gedən dəyişiklikləri-mexaniki qarışıq, yeni birləşmə və ya faza keçidləri yaranan halları həndəsi formada əks etdirir. Fiziki-kimyəvi analizin əsas ifadə üsulu diaqramdır.

2. Tərkib-xassə diaqramlarının öyrənilməsinin yeni faza və birləşmələrin sintezində böyük rolu vardır. Onun əsasında birləşmələrin olduğu müəyyənləşdirilir və onlar fərdiləşdirilir. Bu yol ilə müəyyən xassəli metallik ərintilər, yarım və ifrat keçiricilər, keramik materiallar, mikroelektironikada və enerji dəyişdiricilərində işlədilən bir çox materiallar alınmışdır.

3. Hal diaqramlarını düzgün oxumaq və onları qurmaq, onların təsvirlərini aydınlaşdırmaq, eləcə də üzərində təcrübi məqsədli müxtəlif hesablamalar aparmağı bacarmaq, texnoloji proseslərin enerji və maddi balansını hesablamaq və s. fiziki-kimyəvi analizin vəzifələrinə aiddir.

Tarixi məlumat. Fiziki-kimyəvi analiz, xüsusilə onun heterogen tarazlığa aid hissəsi D.V.Gibbsin (1876-1884), V.B.Rozebomun (1888-1911), F.Q.Vant-Hoffun (1897), D.P.Konovalovun (1884) işlərinə əsaslanır. Lakin fiziki-kimyəvi analizin bir elm sahəsi kimi formalaşması N.S.Kurnakova aid edilməlidir.

Bir sıra fiziki-kimyəvi terminlərinin izahı

Əsas terminlərdən biri sistemdir.

1-ci sistem: Fəzanın bu və ya digər məqsədlə maddə və ya maddələr mövcud olan ayrılmış hissəsi sistem adlanır. Sistemlər iki qrupa ayrılır: termodinamik və fiziki-kimyəvi sistemlər.

1) Termodinamik sistem o sistemlərə deyilir ki, hissəciklər arasında müəyyən enerji mübadiləsi mövcud olsun.

2) Hissəciklər arasında eyni zamanda istilik və maddə mübadiləsi olarsa, belə sistemlərə *fiziki-kimyəvi sistem* deyilir.

Məsələn, fərz edək ki, A, B, C, D maddələrindən ibarət sistem verilmiş və bunların tərkibi a, b, c, d stexiometrik miqdarlarından ibarətdir. Əgər A ilə B, B ilə C, C ilə D arasıda istilik, maddə mübadiləsi gedirsə, bu bir vahid sistem hesab edilir.

Sistemə misal olaraq: dibində bərk duz fazası olan məhlulu və onun üzərindəki buxarı göstərmək olar. Burada bərk duzla məhlul arasında, məhlul

ilə onun üzərindəki buxar fazası arasında maddə mübadiləsi olduğundan onlar vahid sistem təşkil edirlər.

Sistemlərin aşağıdakı növləri vardır:

1. **Bağlı sistem.** Əgər sistem xarici mühitlə maddələr mübadiləsi etmirsə, belə sistem *bağlı sistem* adlamr

2. **Adiobatik sistem.** Əgər sistem xarici mühitlə istilik mübadiləsi edə bilmirsə, belə sistem *adiobatik sistem* adlanır. (bərk və ya açıq sistem)

3. **İzolə edilmiş və ya qapalı sistem**. Əgər sistem xarici mühitlə nə maddə, nə də islilik mübadiləsinə məruz qalmırsa, belə sistcm *izolə edilmiş* və ya *qapalı sistem* adlanır.

4. **Homogen və heterogen sistemlər.** Əgər sistemin daxilində sərhəd, ayrılma səthi yoxdursa o homogen, sərhəddlə müəyyən hissələrə ayırma və səthi olan sistemlərə isə *heterogen sistem* deyilir. Qabda məhlul (qab sistemin hissəsi hesab edilmir) homogen, dibində bərk faza olan duz məhlulu isə birlikdə heterogen sistemdir.

Sistemin halı. Sistemin iki halı məlumdur: stasionar və tarazlıq halları.

1) Əgər sistemin halı vaxtdan asılı olaraq dəyişmirsə, o stasionar sistemdir. 2) Əgər sistemin halı vaxtdan asılı olaraq dəyişmirsə, həm də bu dəyişməməzlik xarici təsirlərdən asılı dcyilsə, bu tarazlıqda olan sistemdir.

Beləliklə, tarazlıq halı stasionar halın xüsusi formasıdır. Stasionar ümumi, tarazlıq isə onun xüsusi halıdır.

Stasionar halda temperatur və təzyiq sabit qalırlar. Tarazlıq halında isə tcmperatur və təzyiq həm sabit kəmiyyətlərdir, həm də sistemin bütün nöqtələrində bərabərdirlər.

Sistcmin halının dəyişməsinə temperatur və təzyiqdən başqa qatılıq da tə'sir göstərir. Sistemin halını xarakterizə edən kəmiyyətlər - temperalur, təzyiq, qatılıq və digər xassələr hal parametrləri adlanır. Ümumi halda deyə bilərik ki, vaxtdan asılı olaraq sistemin bütün hal parametrlərinin sabitliyi halı tarazlıq halıdır.

Sistemin hal funksiyaları, termodinamiki potensiallar

Əvvəlcə hal funksiyalarını aydınlaşdıraq. Qiyməti tamamilə hal parametrləri ilə müəyyənləşdirilən funksiyalara-hal funksiyalarıdır.

Termodinamiki potensiallar elə funksiyalardır ki, həmin potensial, yaxud funksiya vasitəsilə sistemi tam səciyyələndirmək mümkün olsun.

Fiziki-kimya kursundan məlumdur ki, sistemin daxili enerjisi (U), sərbəst enerjisi (G,F), mütləq temperatur (T), entropiya (S) və entalpiya (H) arasında asılılıq

G=H+TS, (P=const, T=const) izobar izotermiki pot-al

F=U+TS (V=const, T=const) izoxar, izotermik pot-al

tənlikləri ilə müəyyənləşdirilir. Burada sərbəst enerji Δ6=ΔH-TΔS (6ibbs) (Helmholts) ΔF=ΔU-TΔS ifadələri ilə müəyyən edilir.

Burada daxili enerji-U, sərbəst enerji G,F, hal funksiyalarıdır.

Paylanma qanunu. Fiziki-kimyəvi analizin əsas prinsipləri

Paylanma qanunu. Fərz edək ki, hər hansı bir maddə iki faza arasında eyni zamanda hər ikisində həll olaraq paylanır. Sabit temperaturda sistem tarazlıqda olur. Bu zaman həmin maddənin kimyəvi potensialı, hər iki fazada bərabər olacaq:

$$\mu_{x\ddot{u}s}^{\mathrm{I}} = \mu_{x\ddot{u}s}^{\mathrm{II}}$$

(I, II üstlər fazaları göstərir)

$$\frac{C^{I}}{C^{II}} = K$$ Paylanma qanununun riyazi ifadəsidir.

Qanun bu şəkildə Bertlo və Yunfleyin tərəfindən maddənin iki maye fazada paylanmasını öyrənərkən kəşf edilmişdir.

Ardıcıllıq prinsipi. N.S.Kurnakov tərəfindən verilmiş bu prinsip belədir: Sistemin halını müəyyən edən parametrlərin ardıcıl, fasiləsiz

dəyişməsi zamanı onun ayrı-ayrı fazalarının xassələri arasıkəsilməz ardıcıl dəyişir.

Sistemin xassəsi də bütünlükdə fasiləsiz ardıcıl dəyişir. Mövcud olan fazaların saxlanması şərtilə, yəni yeni faza yaranmayan halda fasiləsiz prinsip ödənilir. Əgər fazaların sayı dəyişirsə, sistemin xassəsi də sıçrayışla dəyişir.

Ardıcıllıq prinsipi fiziki-kimyəvi analizin əsas prinsiplərindən olmaqla sistemin tarazlıq halı və onun dəyişməsi ilə əlaqədar bütün məsələlərin həllində geniş tətbiq edilir.

Uyğunluq prinsipi. Bu prinsipdə Kurnakov tərəfindən müəyyən edilmiş və ümumi şəkildə müəyyən edilmiş və belə ifadə edilir: sistemdə tarazlıqda olan hər bir faza kompleksinə diaqramda müəyyən həndəsi təsvir uyğun gəlir. Kimyəvi diaqram nöqtə, xətt, sahə və başqa həndəsi təsvirlərdən bir-biri ilə əlaqəlilik kompleksidir. Burada kompleks bütünlükdə sistemdir. Məsələn, suyun hal diaqramında nöqtəyə, 3 faza buz- su- buxar, xəttə isə 2 faza: su-buz, su-su buxarı, buz-su buxarı, sahəyə isə 1 faza- buz, su, su buxarı uyğun gəlir.

Nöqtə, xətt və sahə bir-biri ilə əlaqələndirildikdə, alınan kompleks, hal diaqramını əmələ gətirir.

Fazalar qaydası. Komponent, faza və sərbəstlik dərəcəsi

Fazalar qaydasının çıxarışını izah etməzdən əvvəl, komponent, faza, sərbəstlik dərəcəsi mövhumlarını təyinini müəyyən etmək lazımdır. Komponent sistemin əmələ gəlməsi üçün az miqdarı belə kifayət edən təmiz, fərdi maddələrdir. Başqa sözlə, komponent sistemin asılı olmayan tərkib hissəsidir. Məsələn, su və duzdan ibarət olan sistemin hər iki tərkib hissəsini komponent hesab etmək olar. Burada həm suyun, həm də duzun miqdarını istədiyimiz qədər dəyişə bilərik və onların hər ikisi sistem təşkil etmək üçün zəruridirlər.

Başqa bir halda CO_2, CaO və $CaCO_3$ ibarət sistem vardır. Bunlar arasındakı aşağıdakı tənlik üzrə kimyəvi reaksiya baş verə bilər.

$$CaO+CO_2 \Leftrightarrow CaCO_3$$

Bu halda bütünlüklə sistemin əmələ gəlməsi üçün CaO CO_2 kifayətdir. Deməli, 3 maddədən ikisini komponent hesab etməliyik. Çünki, $CaCO_3$ komponentini CaO və CO_2-dən almaq olar. Beləliklə, sistemdə komponentlərin sayı onun tərkib hissələrini əmələ gətirən maddələrin sayına bərabər və ya onlardan az ola bilər.

Əgər sistemdə kimyəvi reaksiya gedirsə, komponentlərin sayı tərkib hissələrini əmələ gətirən maddələrin sayından sistemdə gedən asılı olmayan

reaksiyaların sayını çıxmaqla komponentlərin sayını müəyyən edirlər. Belə sistem kimyəvi və ya ikinci sinif sistem adlanır.

Komponentlərin sayına görə sistemlər bir, iki, üç, və çox komponentli olurlar. Müvafiq olaraq onlar birkomponentli, ikikomponentli, üçkomponentli və çox komponentli sistemlər aldanırlar.

Faza öz aralarında tarazlıqda olan homogen (bircinsli) görünən, yaxud təsəvvürdə sərhədlənən maddi varlıqdır. Beləliklə, heterogen sistem bir neçə fazadan, homogen sistem eyni arqeqat halda mövcud olan fazalardan ibarətdir.

Məsələn, əgər buz, su və üzərində buxarla tarazlaşırsa, burada üç faza, yəni bərk-buz, maye-su və qaz-su buxarı fazaları tarazlıqdadır.

Sərbəstlik dərəcəsi. Sistemin halını xarakterizə edən parametrlər (P,T xüsusi həcm, qatılıq və s.) verilən hər hansı bir sistem üçün istənilən kimi dəyişə bilməz. Məsələn, su üzərində su buxarı olan sistemi götürsək, bu zaman əgər hər hansı təzyiq götürsək, ixtiyari tempraturu götürə bilərik, yəni hər bir təzyiqə müvafiq temperatur və ya əksinə hər bir temperatura uyğun təzyiq götürə bilərik. Deməli, su su buxarından ibarət sistemin tarazlıqda saxlamaq üçün ancaq bir parametri istənilən kimi dəyişə bilərik. Ancaq tək sudan ibarət sistemdə isə hər temperatur üçün müəyyən intervalda təzyiqi dəyişə bilər, yəni iki parametr dəyişilsə maye su sistemi tarazlıqda olacaqdır.

Beləliklə, bu və ya digər sistemi səciyyələndirən müəyyən parametrləri müəyyən intervalda dəyişmək olar.

Termodinamiki sərbəstlik dərəcəsi və ya sadəcə olaraq sərbəstlik dərəcəsi termodinamiki tarazlıqda olan sistemin elə asılı olmayan parametrlərinin sayıdır ki, onların sərbəst dəyişməklə müəyyən intervalda istənilən qiymət ala bilər və bu zaman fazaların sayı, sistemin halı yəni tarazlığı dəyişmir. Başqa sözlə sərbəstlik dərəcəsi sistemin asılı olmayan sərbəst dəyişən parametrlərinin sayıdır. Başqa parametrlər onun funksiyasıdır.

Fazalar qaydasının çıxarışı. Fərz edək ki, komponentlərinin sayı k, fazaların sayı φ olan sistemə baxılır. Şərti olaraq komponentlərin sayını indekslə-rəqəmlə aşağıda, fazaların sayını isə üstlü kəmiyyət kimi yuxarıda işarələyirlər. Əgər tarazlıq halında φ qədər faza iştirak edərsə, onda asılı olnayan qatılıqların sayı bütün fazalar üçün φ (k-1) qədər olur. Əgər sistem istilik tarazlığındadırsa onda temperatur, mexaniki tarazlıqda olduqda isə təzyiq də asılı olmayan parametr hesab edilir. Beləliklə, bütün sistemin asılı olmayan dəyişənlərin sayı φ (k-1) +2 qədər olur. Burada “2” təzyiq və temperatur parametrinin sayıdır. 1 (P) +1(T) =2

Bu asılı olmayan dəyişənləri əlaqələndirən tənliklərin sayını hesablayaq. Tarazlıq halının şərtlərindən biri də odur ki, maddə bir fazadan digərinə birtərəfli istiqamətdə keçməsin. Bu şərt o zaman ödənilir ki, hər bir komponentin potensialı müxtəlif fazalar üçün bərabər olsun.

$$\mu_I^I=\mu_I^{II}=\mu_I^{III}=\dots\ \mu_I^{(\varphi)}$$
$$\mu_2^I=\mu_2^{II}=\mu_2^{III}=\dots\ \mu_2^{(\varphi)}$$
$$\mu_3^I=\mu_3^{II}=\mu_3^{III}=\dots\ \mu_3^{(\varphi)}$$
$$\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots$$
$$\mu_k^I=\mu_k^{II}=\mu_k^{III}=\dots\ \mu_k^{(\varphi)}$$

Burada hər bir sətirdə $\varphi - 1$ qədər tənlik və sətirlərin sayı k olduğundan ümumi tənliklərin sayı k(φ-1) qədər olacaqdır.

Kimyəvi potensial temperatur təzyiq və qatılığın funksiyası olduğundan bu tənliklər sistemin halını müəyyənləşdirən asılı olmayan dəyişənləri əlaqələndirir. Beləliklə, φ(k-1)+2 asılı olmayan dəyişənləri k(φ-1) qədər tənliklər əlaqələndirir.

Cəbrdən məlumdur ki, əgər sistem tənliklərdən tənliklərin sayı məchulların sayından azdırsa, o zaman asılı olmayan dəyişənlərin sayı məchulların sayı ilə tənliklərin fərqinə bərabər olacaq. Əgər məchulların və tənliklərin sayı eyni olsa, bu zaman sistem tənliklərin ancaq bir həlli mövcud ola bilər. Əgər tənliklərin sayı məchulların sayından çoxdursa, dəyişənlərin elə bir qiymətləri yoxdur ki, tənliyin həlli ola bilsin. Beləliklə bu halda məchullar asılı olmayan dəyişənlər, yəni φ (k-1)+2-dir. Əgər bundan tənliklərin (φ)-1 k sayını çıxsaq

S= P-T burada, S-sərbəstlik dərəcəsi və ya sistemin variantlılığını, P-parametri, T-tənlikləri göstərir.

o zaman sistemin halını müəyyən edən asılı olmayanları, yəni sərbəstlik dərəcəsini alarıq, P = φ(k-1)+2 T= k (φ-1)

S= φ(k-1)+2-(φ-1)k=k φ- φ+2- φk+k=k- φ+2, 2(T, P dəyişən amillərdir, parametrlərdir):

Bunu φ+S=k+2 belə də göstərmək olar (1).

Alınmış (1) tənliyi *fazalar qaydası* adlanır. İzolə edilmiş sistemdə tarazlıqda olan fazaların sayı ilə sərbəstlik dərəcəsinin cəmi komponentlərinin sayı ilə dəyişən parametrlərinin cəminə bərabərdir.

Fazalar qaydası Gibbs tərəfindən çıxarılmış və özünün heterogen tarazlığa aid əsərlərində (1876-1878-ci illərdə dərc edilmişdir).

Əgər sistemi xarakterizə edən parametrlərdən biri sabit olsa, o zaman sərbəstlik dərəcəsi bir vahid azalır və fazalar qaydası

$$\varphi + S = k + 1$$

tənliyi ilə ifadə olunur.

Əksəriyyat hallarda komponentləri uçucu olmayan sistemlərdə buxar təzyiqi çox kiçik olduğundan təzyiq sabit götürülür. Belə sistemlər *kondensə edilmiş* sistemlər adlanır.

Bu zaman variantlıq şərti hesab olunur, çünki variantlıq təzyiqi sabit saxlamaq şərti ilə hesablanmışdır. Bu növ variantlıq şərti, monovariant, şərti divariant və s. adlandırılır.

Ümumi halda $S=k-\varphi+2$ tənliyindən görünür ki, sistemdə komponentlərin sayı fazaların sayına bərabər olduqda, S=2 yəni, sistem divariantıdır. Yəni 2 parametr dəyişdikdə tarazlıq pozulmur. Əgər komponentlərin sayı fazaların sayından bir vahid az olsa, sistemin variantlılığı S=1, yəni sistem monovariant olacaq. Tarazlıq qalmaq şərti ilə ancaq bir parametri istənilən kimi dəyişmək olar. Əgər komponentlərin sayı fazaların sayından 2 vahid az olsa, o zaman S=0 yəni sistemin tarazlığı nonovariant olacaq və heç bir xarici paarmetrləri dəyişmək olmaz ki, sistem tarazlıqda qalsın. Burada sərbəstlik dərəcəsi, yəni sərbəst dəyişə bilən parametr yoxdur. Bunları sudan ibarət sistemə tətbiq etsək, (k=1), o zaman bir faza olduqda, yəni maye (su), bərk (buz) və buxar olduqda <u>divariant</u> iki fazalı olduqda, yəni bərk+ maye, bərk+buxar, maye+buxar sistem <u>monovariant</u>, üç fazalı olduqda, yəni bərk+maye+buxar sistem nonvariant olur.

Başqa sözlə:

f= 1; k=1 olduqda S=2 (divariant)

f= 2; k=1 olduqda S=1 (monovariant)

f= 3; k=1 olduqda S=0 (nonvariant)

$$\left.\begin{array}{l} \text{bərk} \rightleftarrows \text{maye} \\ \text{bərk} \rightleftarrows \text{buxar} \\ \text{maye} \rightleftarrows \text{buxar} \end{array}\right\} S=1$$

$$\left.\begin{array}{l} \text{bərk} \rightleftarrows \text{maye} \\ \quad \rightleftarrows \quad \rightleftarrows \\ \quad \text{buxar} \end{array}\right\} S=0$$

$$\left.\begin{array}{l} \text{maye-faza} \\ \text{bərk-faza} \\ \text{buxar-faza} \end{array}\right\} S=2$$

İKİLİ SİSTEMLƏRDƏ SULU HƏLLOLMA DİAQRAMLARI

1.Su iştirakı ilə ikili həllolma diaqramları

İki komponentli sistemlərdə komponentlərdən biri adi halda maye olursa belə sistemlər şərti həllolma sistemləri adlanı.Həlledicinin buxar təzyiqi arasında asılılığı səthi diaqram şəklində ifadə etmək olar .İki komponentli həllolma sistemlərində də ikili kondensə olunmuş sistemlərin bütün elementləri mövcuddur.Yəni həllolma əyriləri ,evtetika və s. elementlər eyni olaraq müşahidə olunur.Qatılığın ifadəsi adətən kütlə, mol payları və ya onların faizlə ifadəsi ilə, həm də 100,1000q və ya mol həllediciyə düşən qramların və ya molların sayı ilə ; 1litr məhlulda olan qramların və ya molların sayı ilə ifadə olunur.Sulu məhlullarda molyal qatılıqda ,yəni 1000q yaxud 55,5 mol suda həll olan maddənin ifadəsi işlənilir.Bu diaqramların həndəsi təsviri iki oxlu koordinat sistemindən ibarətdir:absis oxunda temperatur,ordinat oxunda isə qatılıq ifadə edilir.Bəzən absis oxunda qatılığı və ordinat oxunda isə temperatur da götürülür.

Fərz edək ki,B maddəsi A həlledicidə-suda müəyyən temperaturda həll olaraq doymuş məhlul əmələ gətirir.Belə doymuş məhlulu soyutduqda bundan B maddəsi kristallaşacaqdır və hər bir aralıq temperatur üçün doymuş məhlul alınacaqdır.Əgər daha duru məhlulları soyutsaq , o zaman həlledicinin kristalları alınacaqdır.Buradan belə nəticəyə gəlmək olar ki,elə qatılıqda məhlul olmalıdır ki, soyuma zamanı oradan həm həlledci (A),həm də həll olan maddə (B)kristallaşsınlar,yəni evtetik qatılığa uyğun məhlulda proses sabit temperaturda getməlidir.Buzun duzla və ya onun hidratı ilə əmələ gələn evtetikaya kriohidrat adı verilmişdir.Burada temperatur sabit qaldığı üçün əvvəllər onu birləmə kimi təsəvvür edirdilər.Lakin dəqiq mikroskopik analiz onun mexaniki qarışıq olduğunu aşkar edir.

Həll olmaya aid real diaqramlar

a) $NaNO_3$-H_2O sisteminin hal diaqramı.Qatılıq şəkil 1-də kütlə faizlə verilmişdir.Həllolma diaqramlarından göründüyü kimi OE həlledicinin – H_2O doymuş məhlullarının,EA isə $NaNO_3$-ın doymuş məhlullarının əyriləridir.Bunlar evtektik nöqtə olan E-də görüşürlər.Bu nöqtənin koordinatları -18.5°C və 36.9kütlə faiz $NaNO_3$ qatılığına uyğun gəlir.Əgər fiqurativ nöqtəni verilən qatılıqdan kiçik qiymətlərə uyğun sahələrdətəsəvvür etsək.belə tərkibləri soyutduqda bu nöqtə OE

əyrisinə yaxınlaşar və məhluldan buz kristalları ayrılmağa başlayacaqdır.Diaqramdan göründüyü kimi qatılıq 36.9 kütlə faizi $NaNO_3$ çox olduqda bütün götürülmüş tərkibli məhlullardan $NaNO_3$ komponenti kristallaşacaqdır.OE və EA əyriləri kristallaşmanın başladığı əyrilər olduğu üçün onlar həllolma diaqramının likvidus əyriləri adlanır.OEA-dan sağdakı sahələr doymuş məhlullar sahəsidir.Belə qatılıqda temperatur arasındakı asılılığı təsvir edən həllolma diaqramları həllolma politermləri də adlanır.

45

30

15

-20 -10 0 10 20

Şəkil 1.$NaNO_3$-H_2O sisteminin həllolma politermi

b)NaCl-H_2O sisteminin həllolma izotermi şəkil 2-də verilmişdir.Göründüyü kimi likvidus üç əyridən ibarətdir.OE_1 buzun, E_1E_2 –NaCl ·H_2O və E_2G isə susuz NaCl-in doymuş məhlullarının əyriləridir.Bundan başqa sistemin həlloma diaqramınlarında qırıq xətlərlə verilmiş metastabil tarazlığı ifadə edən EE ifrat soyudulmuş susuz NaCl doymuş məhlulların əyriləridir.

Həllolma diaqramında 2 stabil şərti nonvariant E_1 ((buz +NaCl ·2H_2O +məhlul)(-21.2°C+ 23.3%)) və E_2 ((NaCl+NaCl·2H_2O+məhlul)(0.2°C +38.1%)) həm də bir metastabil nonvariant E_3 ((buz + NaCl +məhlul)(-25.2°C+36.04%)) nöqtələri vardır.

Şəkil2.NaCl-H_2O sisteminin həlloma politermi

Üçlü həllolma sistemlərin tərkibinin ifadə üsulları və diaqramının qrafik

təsviri

Belə sistemlərdə komponentlərin qatılığı kütlə,mol paylarıvə yaxud da müvafiq faizlə ifadə edilir.Kationu A,anionları isə X,Y ilə işarə edib,duzların eyni kationlu olması şərti qoyulursa.o zaman duzların molekulyar formulu AX və AY olacaqdır.

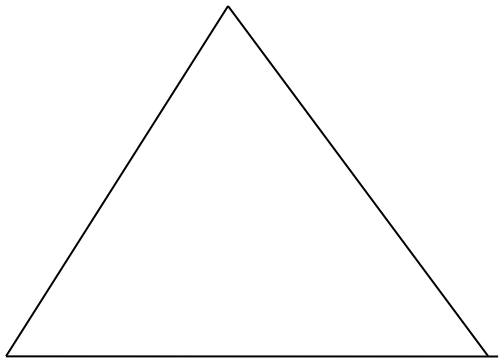
Fəza diaqramının,yəni tərkib-temperatur diaqramının üfuqi kəsiklərini götürərək ,üçlü sulu sistemlərin izotermik diaqramını müstəvi üzərində təsvir etmək olar.

Üçlü sistemin su və iki eyni kationlu duz olduğunu şərtləndirsək,sistemin AX-AY-H_2O ibarət olduğunu deyə bilərik.bu növ sistemlərin qrafik təsvirində Gibbs-Rozebom və Rozebomun I üsulundan,Skreynemakers və Yeneks üsullarından istifadə edilir.

Gibbs-Rozebom üsulu.Şəkil3-də AX-AY-H_2O sisteminin həllolma izoterminin diaqramı Gibbs-Rozebom üsulu ilə verilmişdir.Bu diaqramda 0°C-dən aşağıdakı izotermlər verilsə,o halda a^1b^1 (H_2O) ibarət buz sahəsi də əmələ gələcəkdir.

Həllolma diaqramının elementlərini nəzərdən keçirək:

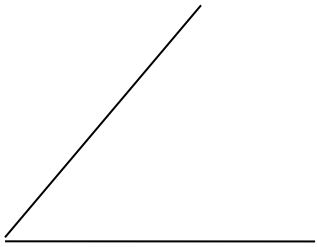
Üçbucağının yan tərəfi olan H_2O-AY sistemində AY duzunun suda həll olması,H_2O-AX sistemində AX duzunun suda həll olmasını AY-AX isə susuz duzların qarşılıqlı təsirini təsvir edir.(şəkil 3)



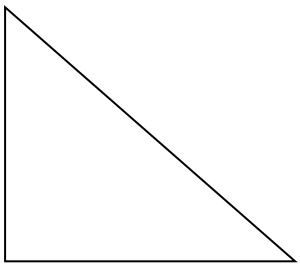
Şəkil3.Ümumi ionlu iki duzun həllolma izoterminin Hibbs-Rozebom diaqramı

H_2ObEa-doymamış məhlulların sahəsidir.bE-AY ilə doymuş məhlulların, aE isə AX ilə doymuş,AxaE isə AX ilə doymuş məhlulların sahəsidir,AYEAX isə hər iki duzla (AX və AY ilə) ifrat doymuş məhlullar sahəsidir.E nöqtəsi hər iki duzla doyan məhlulun tərkibini göstərir və **evtonika** adlanır,məhlulun özünə isə **evtonik məhlul** deyilir.Evtonik nöqtədə də dörd faza mövcuddur(iki bərk,maye və buxar) və o şərti nonvariantdır.(t=const)

Çox zaman bütün diaqramı yox,onun "su bucağını" verirlər(şəkil4)."Su bucağı" diaqramında müvafiq nöqtələr 3-cü şəkildə olan diaqrama uyğun hərflərlə işarə edilmiş,onların elementləri də eynidir.



Şəkil 4.Su bucağı(Hibbs-Rozebom üsulu ilə)

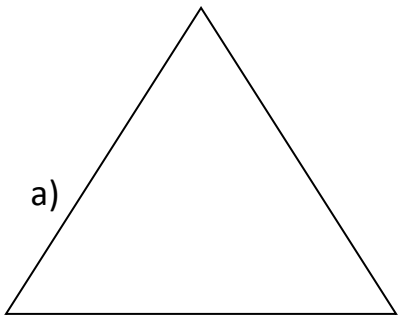


Şəkil 5.Su bucağı(Rozebomun birinci üsulu)

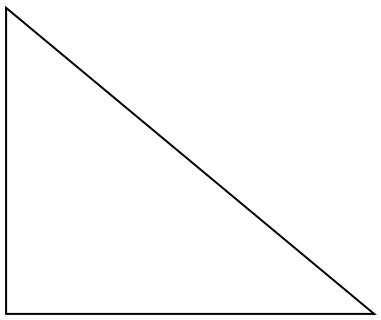
Əgər təcrübi olaraq bE əyrisini qurmaq tələb olunarsa, o zaman hər hansı verilmiş temperaturda AY duzunun doymuş məhlulu hazırlanır,ora müəyyən

miqdar az miqdarla AX əlavə edilir.Tarazlıq əldə edildikdən sonra maye fazanın tərkibi müəyyənləşdirilərək qrafikə köçürülür.Bu proses AX duzunun yeni nüməsini əlavə etməklə o vaxta qədər təkrar edilir ki,AY ilə birdə AX duzu da bərk fazaya keçsin.aE əyrisinə də eyni yolla qurmaq mümkündür.Beləliklə,iki tərəfdən E nöqtəsinə yaxınlaşırlar.

a)



b)



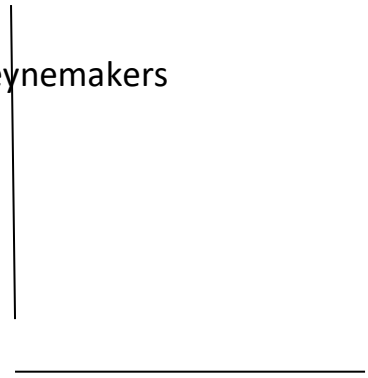
Şəkil 6.İki eyni ionlu duzun müxtəlif həllolma izotermlərinin diaqramları:a)Rozebomun I üsulu , b) Hibbs-Rozebom üsulu ilə

Rozebomun birinci üsulu adlanan üsulla həmin diaqramı təsvir etmək üçün su bucağını düzbucaqlı şəkildə təsvir etmək tələb olunur.Bu zaman diaqramın bütün elementləri Gibbs-Rozebom üsulunda olduğu kimi qalır,lakin onun ümumi görünüşü dəyişir.(şəkil6).

Düzgün üçbucaq və düzbucaqlı üçbucaq formalı diaqramında müxtəlif izotermləri ifadə etmək də mümkündür.(şəkil 6 a,6 b)

Skreynemakers üsulu ilə həllolma izotermlərinin növləri,şəkil 7-də təsvir edilmişdir.Belə izotermlərin dörd növü məlumdur.

Şəkil 7.İki eyni ionlu duzun Skreynemakers üsulu ilə həllolma izoterminin növləri



1.Duzların həllolmasına digər ikinci duz təsir etmir(1-ci əyri)
2.Duzlar bir-birinin həll olmasını artırır(2-ci əyri)
3.Duzlar bir-birinin həll olmasını azaldır.(3-cü əyri)
4.Bir duzun həll olması artır,digər duzun həll olması isə azalır(4-cü əyri)

Şəkil 8.Ümumi ionlu iki duzun Yeneke üsulu ilə həllolma izotermləri

Şəkil 9.Ümumi ionlu iki duzun Skreynemakers üsulu ilə həllolma izotermləri

Skreynemakers üsulunda qatılıq 100q,100 və yya 1000mol suya düşən buvə ya digər duzun qram və mollarla miqdarı ilə götürülür. AX-AY-H_2O ibarət sulu sistemin həllolma izotermi 8-ci şəkildə verilmişdir.Burada koordinat başlanğıcına su,təmiz duzların tərkibinə isə koordinat oxlarının sonsuzluğu uyğun gəlir.Diaqramın elementləri şəkil 3-də olduğu kimidir.Koordinat sisteminin başlanğıcı;yəni 0 nöqtəsi təmiz suyun tərkibinə uyğun gəlir.H_2O (0)-AX oxu üzrə AX_1 ,H_2O (0)-AY oxu üzrə isə AY duzlarının verilmiş hər hansı temperaturda həll olmaları təsvir edilir.Təmiz duzların AX və AY –in tərkibi nəhayət sonsuzluqda yerləşdiyindən həllolma şüaları paralel xətlərlə ifadə edilir.(şəkil 8). Burada aE və bE müvafiq olaraq,AX və AY duzlarının doymuş məhlullarının həllolma əyrisdir(şəkil 9).H_2ObEa doymamış məhlulların ,AYbE sahəsi AY ilə ifrat doymuş məhlulların,AxaE isə AX ilə ifrat doymuş məhlullarının sahəsini təsvir edirlər.Axırıncı iki sahələr arasında AY və AX komponentləri ilə ifrat doymuş məhlullar yerləşirlər. Skreynemakers üsuluna ling qaydasının tətbiqi mümkün olmur ki, bu da üsulun çatışmamazlığıdır.

Yeneke üsulu ilə həllolmanı 100 q və ya mol duzlar cəminə düşən suyun qram və ya mollarla miqdarı ilə ifadə edirlər.Təsvir üçün isə düzbucaqlı koordinat oxları götürülür(şəkil 9).Bu şəkildə Yeneke üsulu ilə AX-AY-H_2 O

sisteminin izotermi təsvir edilmişdir.Diaqramın elementlərini nəzərdən keçirək:aE və Eb müvafiq surətdə AX və AY duzlarının doymuş məhlullarının əyrilərdir.Bunlardan yuxarı sahə doymamış məhlullar sahəsidir.AXaE sahəsi AX duzu ilə AYbE sahəsində isə AY ifrat doymuş məhlulların sahəsinə uyğundur. AX- AY absis oxu susuz duzların qarşılıqlı təsirini ifadə edir. Bu üsulun çatışmazlığı ondan ibarətdir ki, suyun miqdarını birbaşa təyin etmək mümkün olmur.Ona görə də hal diaqramında suyun eyni miqdarına uyğun gələn nöqtələri birləşdirib ,izohidrid deyilən əyrilərin təsvir edilməsi tələb olunur.Yeneke diaqramının görünüşü Skreynemakers diaqramının əksi kimidir.Skreynemakers diaqramında isə eyni miqdarda duzlara uyğun nöqtələri birləşdirən əyrilər –izoqatılıqlı tərkib üzrə hesablamalar aparmağa imkan verir.

Konqruent əriyən birləşmə əmələ gələn üçlü sistemlər

Fərz edək ki, A – B – C üçlü sistemində A ilə B komponenti birləşərək konqruent əriyən ikili birləşmə əmələ gətirir. Tutaq ki, bu halda A – B – C sistemində maye halda tam həllolma baş verir, bərk halda isə həllolma baş vermir, birləşmə ərimə temperaturunda azacıq dissosiasiya edir. Bu halda kondensləşmiş sistemin diaqramında maye halda gedən dəyişikliklər nəzərə alınmır, təbəqələşmə olduqda isə bu diaqramda da əks etdirilməlidir.

Verilən şərtlərə əsasən qurulmuş hal diaqramı 1-ci şəkildə təsvir edilmişdir. Aydınlıq məqsədi ilə yan ikili sistemlərin hal diaqramları temperatur oxu bərpa edilərəkçəkilmişdir ki, buna da hal diaqramının açılışı deyilir.

A – B – C sistemində dörd birfazalı (A + B + C + S) sahə vardır ki, bunlar beş ikili kristallaşma əyriləri ilə sərhədlənirlər: e_1E_1 sərhəd əyrisi üzrə : A+S; e_3E üzrə C+B; e_4E_1 əyrisi üzrə A+C; E_2E_2 əyiris üzrə A+S; e_2E_2 əyrisi üzrə B+S birgə kristallaşırlar. Şəkildən göründüyü kimi A – B – C sistemində büş ikili sistemlər beş ikili evtektikaya uyğun gəlir A-S (e_1), S-B (e_2), C-A (e_4), C-B (e_3), C-S (e_5). Üçlü sistemdə iki üçlü evtektik nöqtədə üçüncü kristallaşma gedir; E_1 nöqtəsində A+S+C, E_2-də S+C+B kristallaşmaları baş verir.

Qəbul etdiyimiz şərtlər daxilində tərtib edilmiş üçlü sistem (şəkil 1) GS kəsiyi ilə iki tabeli üçlü sistemlərər bölünmüşdür. A – C – S və S – C – B.

1) C-komponentinin ilkin kristallaşma sahəsidir
2) A-nın ilkin kristallaşma sahəsidir
3) S-birləşməsinin ilkin

kristallaşma sahəsidir

4) B-komponentinin ilkin kristallaşma sahəsidir

Şəkil 1. İkili konqruent birləşmə əmələ gələn üçlü sistemin səthi diaqramının açılışı

Şəkil 1-dən göründüyü kimi SC kəsiyinə göstərdiyimiz tabeli üçlü sistemlərin ortaq bir yan tərəfi olmaqla ona ayrılıqda S – C ikili ssietmi kimi baxmaq olar. Ona görə də iki üçlü sistemlər, beş ikili sistemlərindən təşkil olunmuşdur. Burada beş ikili evtektika (e_1, e_2, e_3, e_4 və e_5) iki üçlü ektektika E_1 və E_2 nöqtələrində ikili kristallaşma sərhəd əyriləri ilə birləşirlər. Üçlü sistemlərin belə tərkib tabeli üçbucaqlara bölünməsini və ya birinci, əsas, sistemin iki dərəcəli (tabeli) sistelərə ayrılmasını N.S.Kurnakov trianqulyasiya adlandırmışdır. Beləliklə, C – S sistemi özünü ikili sistem kimi aparır, e_5 isə bu sistemin evtektika nöqtəsidir. C – S sistemi kvazibinar ikili sistem adlanır.

2-ci şəkildə e_5 nöqtəsinin vəziyyəti likvidus səthi diaqramda verilmişdir. Göründüyü kimi bu nöqtədə dörd əyi birləşir. Bu əyrilərin likvidus səthində vəziyyətini təsvir etdikdə məlum olur ki, Ce_5S-də e_5 nöqtəsindən başlayaraq iki sahə yuxarıya doğru əks istiqamətdə qalxır. $E_1e_5E_2$ birgə kristallaşma əyriləri isə e_5-dən əks istiqamətə doğru azalır. e_5 nöqtəsi Ce_5S əyrisi boyunca ən aşağı, $E_1e_5E_2$ əyrisi boyunca isə ən yuxarı nöqtədir. Belə nöqtələr keçid (aşırımlı) yəhərvari nöqtə və ya Van Reyn nöqtəsi adlanır. SC düz xətti birləşdirici düz xətt və ya sadəcə olaraq birləşdirici xətt adlanır, ona sinqulyar kəsən də deyilir.

Şəkil 2. Van Reynin yəhərvari nöqtəsinin üçlü sistemin kvazibinar kəsiyi üzrəində görünüşü

İnkonqruent birləşmə əmələ gətirən üçlü kondensləşmiş sistemlər

Əgər A – B – C üçlü sistemində A ilə B arasında kimyəvi qarşılıqlı təsir nəticəsində ikili inkonqruent əriyən birləşmə əmələ gələrsə, eyni zamanda üçlü sistemdə maye halda tam həllolma, bərk halda isə həllolma baş vermirsə, onda belə hal üçün diaqramın görünüşü şəkil 3-dəki kimi olacaqdır. Şəkildən göründüyü kimi ikili konqruent birləşmə əmələ gələn üçlü sistemin hal diaqramında olduğu kimi burada da dörd ilkin kristallaşma A, B, C və S

fazalarının sahələri mövcud olur. Eyni zamanda beş ikinci kristallaşma sərhəd əyrisi və iki üçlü nonvariant nöqtə mövcuddur. Bu nöqtələrin mövqelərini araşdırsaq, aşağıdakıları alarıq: Əvvəlki diaqramdan (şəkil 1) fərqli olaraq CS kəsiyi kvazibinar deyil və üçlü nonvariant nöqtə P onunla müvazinətdə olan CBS fazalarının əmələ əgitrdikləri üçbucağın daxilində deyil, ACS üçbucağınd yerləşir. Üçlü evtektikada C, A və S bərk fazaları M maye faza ilə M ↔ C + A + S tənliyi üzrə tarazlıqda olmaqda üçlü ektektik mayenin tərkibi üç bərk fazanın əmələ gətirdikləri tərkib üçbucağın daxilində yerləşir.

(E) M ↔ C + A + S
(P) M + B ↔ S + C

1) C-komponentinin kristallaşma sahəsi
2) A-nın kristallaşma sahəsi
3) S-in kristallaşma sahəsi
4) B-nin kristallaşma sahəsi

Şəkil 3. İnkonqruent ikili birləşmə əmələ gəldikə üçlü sistemin hal diaqramı

Nonvariant inkonqruent proses zamanı bəzi fazalar həll olub, digərləri isə kristallaşırsa, bu tarazlıq peritektik proses adlanır. Maye fazanın halını müəyyən edən nöqtə peritektik nöqtə və ya sadəcə olaraq, peritektika adlanır. Üç bərk faza ilə tarazlıqda olan məhlulu soyutduqda, bir faza həll olursa və iki faza bərk hala keçirsə, ona bikenetik məhlul deyilir. Əgər məhlulda iki faza həll olub, bir faza isə çökürsə bu halda məhlulu trikenetik adlanır.

Bikenetik məhlul ilə istilik mübadiləsi olduqda M + B ↔ S + C tənliyi üzrə P nöqtəsində nonvariant tarazlıq baş verir.

Şəkil 4. İkiqat yüksəklik nöqtəsi

Qızdırdıqda isə yuxarıdakıların əksinə V_1 və V_3 həll olacaq, eyni zamanda V_2 ayrılacaqdır. Beləliklə, M və konqruent fazaları deyil, inkonqruetn olurlar. Bu fazalar arasında baş verən proses isə inkonqruentdir.

Mühazirə 2

BİR KOMPONENTLİ SİSTEMLƏR.

Fazalar qaydasının bir komponentli sistemlərə tətbiqi.

Bir komponentli sistemlərə fazalar qaydasını tətbiq etdikdə $\varphi + \upsilon = k + 2$ düsturunda k=1 olduqda $\varphi + \upsilon = 1 + 2$ alınar.Burada

$$\upsilon = 3 - \varphi \qquad (2.1)$$

yəni bir komponentli sistemin sərbəstlik dərəcəsi 3 sabiti ilə fazalar sayının fərqinə bərabər olur.Həmin ifadəni (2.1) tətbiq etdikdə bir komponentli sistemin sərbəstlik dərəcəsi fazaların sayından asılı olaraq aşağıdakı kimi dəyişəcəkdir.

Fazalar sayı φ	Sərbəstlik dərəcəsi və ya variantlıq (υ)	Sistemdə tarazlığın növü
1	2	divariant
2	1	monovariant
3	0	nonvariant

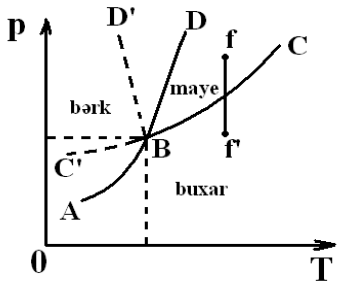
Beləliklə,bir komponentli sistemdə bir faza, yəni bərk, maye və ya qaz olduqda ikivariant və ya divariant tarazlıq, iki faza olduqda (bərk-maye, bərk-qaz, maye-qaz) monovariant , üç faza olduqda (bərk-maye-qaz) isə nonvariant tarazlıqlar adlanır. Sistemdə bir neçə müxtəlif bərk faza da mövcud ola bilər ki, bunların hər biri ayrıca faza hesab edilməlidir. Bu zaman bəzi optiki izomerlər

müstəsnalıq təşkil edirlər (fəsil 1.3). Belə olduqda nonvariant tarazlıq halı bərk-bərk-maye, bərk-bərk-qaz olduqda yaranır.

Bir komponentli sistemlərdə dörd və ondan çox faza tarazlıqda ola bilməz; onun tarazlıq halı təzyiq və temperaturla, yəni iki parametrlə müəyyən edilir.Məsələn, sudan ibarət sistemdə maye su və buxar 100^0C-də o zaman tarazlıqda olur ki,təzyiq 1 atm. bərabər olsun. Nonvariant tarazlıq, yəni su-buz-buxar o zaman birgə yaşaya bilər ki, temperatur $0{,}0098^0$C, təzyiq isə 4,6 mm. civə sütununa bərabər olsun.Bunlardan heç birini dəyişmək olmaz. Əgər azacıq belə dəyişilərsə, fazalardan biri yox olmalıdır.Bu zaman sistem iki fazalı monovariant tarazlıq halına keçəcəkdir.

Hal diaqramı və onun elementləri.

Bir komponentli sistemdə iki dəyişən hal parametri olduğundan iki oxlu koordinat sistemindən istifadə edilir.Absis oxunda temperaturu, ordinat oxunda isə təzyiqi ifadə etsək, bir komponentli sistemin hal diaqramını alırıq.Bu sistemin halının qrafiki təsviridir.Belə sistemin halı nöqtə ilə müəyyən edilir, çünki nöqtənin vəziyyəti absis və ordinatla (təzyiq və temperaturla) müəyyən edilir.Belə nöqtəyə *fiqurativ nöqtə* deyirlər (f).



Şəkil 1. bir komponentli sistemlərin hal diaqramı; qırıq xətlər su tipli birləşmələrin əyrilərinə uyğundur.

Şəkil 2.1-də də bir komponentli sistemin hal diaqramı verilmişdir. Orada nonvariant tarazlığa B nöqtəsi müvafiq gəlir ki, bunun üçün temperatur və təzyiqin qiyməti müəyyən olub, sabit saxlanmalıdır. Həmin nöqtəyə *üçlü nöqtə* deyirlər. Monovariant tarazlığa AB, BC, BD əyriləri uyğun gəlir, belə ki, onların üzərindəki hər bir nöqtəyə uyğun gələn təzyiq və ya temperaturun qiyməti məlumdursa, digər parametrləri çox asanlıqla təyin etmək mümkündür.

Divariant tarazlığa isə səthin müəyyən sahələri cavab verir. Burada ABC-dən solda bərk, BDC daxilində maye, ABC-dən sağda buxar fazaların sahələridir.

Göründüyü kimi hal diaqramında B nöqtəsinə üç faza, əyriyə- iki faza, səthə isə bir faza uyğun gəlir (uyğunluq prinsipi-fəsil 1.3).

Üç monovariant əyri B nöqtəsində birləşirlər.Buna əyrilərlə birlikdə ulduz deyirlər.Ulduzun zirvesi isə üçlü nöqtədir.Üçlü nöqtədə 3 faza-bərk, maye və buxar tarazlıqda olduğundan sərbəstlik dərəcəsi sıfra bərabərdir, yəni sistem nonvariantdır.İndi isə B nöqtəsində birləşən üç əyrinin xarakterini nəzərdən keçirək.

Sublimə əyrisi. Şəkil 2.1-də AB əyrisi üzrə iki faza-bərk və buxar fazaları olduğu üçün ona bərk maddənin *buxar təzyiqi əyrisi* və ya *sublimə əyrisi* deyilir.Sublimə və ya bərk maddənin buxar təzyiqi əyrisinin aşağı hüdudu mütləq sıfır, yuxarı hüdudu isə ərimə nöqtəsində qurtarır.Çünki, bərk maddəni ərimə nöqtəsindən yuxarı qızdırmaq olmaz.

Əgər biz $\frac{dp}{dT}$ qiymətini Klauzius-Klapeyron tənliyindən $q = T \cdot \frac{dp}{dT} \Delta \upsilon$ müəyyən etsək və q (bir fazadan başqa fazaya gizli keçidin istiliyini) sublimə prosesi üçün σ ilə əvəz etsək:

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{subl} = \frac{\sigma}{T(\Delta\upsilon)_{subl}} \qquad (2.3)$$

Burada σ -gizli sublimə istiliyidir.

Məlumdur ki, gizli sublimə istiliyi, iki prosesin, yəni xüsusi ərimə (λ) və gizli buxarlanma (ρ) istiliklərinin cəminə bərabərdir:

$$\sigma = \rho + \lambda \qquad (2.4)$$

Beləliklə, $\sigma > \rho$ olduğundan

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{subl} > \left(\frac{dp}{dT}\right)_{buxar} \qquad (2.5)$$

$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{buxarlanma} > \left(\frac{dp}{\Delta\upsilon}\right)_{buxar}$ tənliyindən və cəm dəyişikliyi $(\Delta\upsilon)$ sublimə və buxarlanma zamanı hər iki halda təxminən qaz fazasının həcminə bərabər olduğundan (2.5) tənliyinə əsasən deyə bilərik ki, sublimə təzyiqinin temperaturdan asılılığı əmsalından böyükdür.Buradan təyin edə bilərik ki, sublimə əyrisinin əyilmə bucağı daha kəskin olacaq.Doğrudan da hal diaqramından (şəkil 2.1-dən) göründüyü kimi buxarlanma əyrisinə nisbətən sublimə əyrisi kəskin dəyişir.

Buxarlanma prosesinin və ya doymuş buxar təzyiqinin temperaturdan asılılığı maye ilə buxarın tarazlıq halını əks etdirir və şəkil 2.1-də BC əyrisinə müvafiqdir.Doymuş buxar təzyiqi temperaturun artması ilə artır.Doymuş buxar təzyiqinin sonu böhran nöqtəsidir.Böhran nöqtəsində maye ilə buxar arasında fərq yox olur.Doymuş buxar təzyiqi əyrisini aşağıdan məhdudlandıran nöqtə yoxdur (ola bilsin ki, mütləq sıfır belə nöqtədir). Maye donma nöqtəsindən aşağıda mövcud ola bilir, ifrat doymuş mayenin buxarlanma əyrisi ümumi buxarlanma əyrisinin bir hissəsidir və şəkil 2.1-də qırıq xətlə BC' ilə işarə edilmişdir.Yuxarıda göstərilənlərdən belə nəticəyə gəlmək olur ki,buxarlanma əyrisi sublimə əyrisinə nisbətən absis oxundan kiçik bucaq altında aralanır.

Ərimə əyrisi. BD əyrisi ərimə temperaturu ilə təzyiq arasında asılılığı göstərir və ərimə əyrisi adlanır.Əgər Klauzius-Klapeyron tənliyindən $\frac{dT}{dp}$ nisbətini tapsaq,

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T\Delta\upsilon}{\rho} \qquad (2.6)$$

Burada ρ-gizli ərimə istiliyi, T-mütləq temperatur, p-təzyiq, $\Delta\upsilon$-maye halından bərk halına keçdikdə həcm dəyişikliyidir.

Buzun əriməsi halı üçün p=1 atm. olduqda

$$\Delta\upsilon = \upsilon_{maye} - \upsilon_{bərk} \qquad (2.7)$$

0^0C-də maye suyun xüsusi həcmi = 1,000, buzun isə 1,091 olduğundan $\Delta\upsilon = 1{,}000 - 1{,}091 = -0{,}091$ olur, $\rho = 80\,kal/q$. Bu qiymətləri (2.6) düsturunda yerinə yazsaq,

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

alırıq.Deməli, təzyiqin 1 atm. artması buzun ərimə temperaturunu 0,0075 dərəcə aşağı salacaqdır.

Göründüyü kimi bu halda təzyiq ərimə temperaturuna çox cüzi təsir edir.Ona görə də ərimə əyrisi ordinat oxuna demək olar ki,paralel olur.Suda olduğu kimi bismutun ərimə temperaturu təzyiq 1 atm. artdıqda 0,0036 dərəcə azalır.

Lakin bəzi məsələlər üçün təzyiq artdıqda ərimə temperaturu artır. Məsələn, təzyiq 1 atm. artdıqda qalayın əriməsi - 0,0033 dərəcə, qurğuşunun əriməsi - 0,0083 dərəcə azalır, benzolun əriməsi isə $+0{,}0285^0$ artmış olur.Buna görə də bərk maddələr iki qrupa ayrılır: təzyiqin artması ilə ərimə temperaturunun azalması (su, bismut, qalay və s.)-su tipli, qalanlar (kükürd,qalay, qurğuşun, benzol və s.) isə kükürd tipli maddələr adlanır. Ümumiyyətlə, aşağıdakı ayrı-ayrı üç xüsusi hal mümkündür: $dT/dp \geq 0$ şəklində BD əyrisi müsbət olduğu hal verilmiş ərimə temperaturu təzyiq artdıqca artmış olur və bu halda göstərilən əyri sağa meyl edir.O, kükürd tipli maddələrə aid edilməlidir.Əks halda, su tipli maddələr üçün $dT/dp > 0$ olub mənfi kəmiyyətdir.BD qırıq xətlə göstərilən həmin əyri oxuna doğru meyl edəcəkdir.Lakin burada bu meyl xeyli artırılmış şəkildə verilmişdir, əslində bir neçə yüz atm. təzyiqin artırılması zamanı BD düz xətt kimi yuxarı meyl edir, sonra isə təzyiq oxuna doğru əyilməyə başlayır.Ümumiyyətlə, təzyiq ərimə nöqtəsinə az təsir göstərdiyindən ərimə əyrisi perpendikulyar düz xəttə daha artıq bənzəyir.

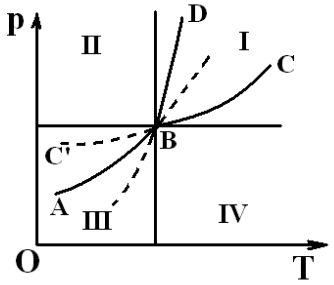
Təzyiq artdıqca ərimə nöqtəsinin azalması və ya çoxalmasını (2.7) tənliyində $\Delta\upsilon$-nin işarəsindən təyin edirlər.Əgər $\Delta\upsilon$-nin qiyməti mənfidirsə, təzyiq artdıqca ərimə temperaturu azalır, müsbətdirsə artır.Beləliklə, ərimə zamanı həcm azalırsa (su tipli), o zaman $\frac{dT}{dp}$-nin qiyməti mənfi olur.Əksinə, həcm çoxalırsa, (kükürd tipli), $\frac{dT}{dp}$-nin qiyməti müsbət kəmiyyətdir və təzyiqin artması ərimə nöqtəsini artırır.

Le-Şatelye prinsipi. Ərimə temperaturu ilə təzyiq arasındakı qanunauyğunluğu Le-Şatelye prinsipindən də müəyyən etmək olar.Bu prinsip aşağıdakı şəkildə məlumdur: tarazlıqda olan sistemə xaricdən yaranmış tarazlığı pozacaq təsir göstərsək, o zaman sistemdə yeni istiqamətli, yəni əvvəlki tarazlıqdan yenisinə keçmək elə prosesin köməyilə həyata keçirilir ki, xarici təsiri zəiflətmiş olsun.Bu prinsipə görə tarazlıqda olan sistemin temperaturunun artırılması elə prosesə səbəb olmalıdır ki, istilik udulsun. Əksinə, tarazlıqda olan sistemi soyutsaq, istilik ayrılması ilə gedən prosesin baş verməsi daha ehtimallı olur, və ya təzyiqin artması elə proses yaratmalıdır ki, həcmin kiçilməsi baş versin; təzyiqin azalması isə həcmin artması ilə əlaqədar prosesi doğurmalıdır.

Fərz edək ki, su və buz 0^0C-də sistem təşkil edir.Əgər bu sistemdə təzyiqi artırsaq, elə proses getməlidir ki, həcm azaısın.Bu zaman buz əriyəcək və həcm kiçiləcək, çünki buzun xüsusi həcmi suyun xüsusi həcmindən böyükdür.Buzun əriməsinin qarşısını almaq üçün sistemi soyutmalıyıq. Beləliklə, təzyiqi artırmaqla buzun ərimə temperaturunu aşağı salırıq. Asanlıqla sübut etmək olar ki, kükürd tipli maddələrdə əks hal daha çox səciyyəvidir.

Üçlü nöqtə. Buxarlanma, sublimə və ərimə əyriləri B nöqtəsində (şəkil 2.1) kəsişirlər. Bu nöqtə üç fazalı (bərk, maye, buxar) sistemdə qrafiki olaraq nonvariant tarazlığı əks etdirir. Beləliklə, bir komponentli üç fazalı sistemdə təzyiq və temperaturun ancaq müəyyən qiymətində tarazlıqda ola bilərlər. Məsələn, su üçün belə nöqtənin koordinatları +0,0098 dərəcə və 4,570 mm. civə sütununa bərabərdir. Buxarlanma, sublimə və ərimə əyriləri müvafiq monovariant tarazlığı ifadə edirlər. Bu əyrilər elə həndəsi yerləşdirilmişlər ki,hər birinin davamı iki əyrinin aralıq sahəsindən keçsin. Şəkil 2.2-də kükürd tipli maddələr üçün monovariant əyrilərin ümumi həndəsi mövqeyi verilmişdir.Monovariant əyrilərin su tipli maddələr üçün belə vəziyyətdə olmamasını sübut etmək olar.Üçlü nöqtə ətrafında olduğundan görüşmə nöqtəsi yaxınlığında sublimə əyrisi buxarlanma əyrisinə nisbətən daha böyük bucaq altında dəyişəcəkdir. Əgər B nöqtəsindən absis və ordinat oxuna paralel keçən xətlər çəksək, diaqramı 4 kvadrata bölmüş olarıq .I, II, III, IV.Burada I, III müsbət, II, IV mənfi işarəli kvadratlardır.

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{subl} > \left(\frac{dp}{dT}\right)_{buxarlanma}$$



Şəkil 2. Kükürd tipli maddələrin hal diaqramında monovariant əyrilər.

Klauzius-Klapeyron tənliyindən məlumdur ki, sublimə və buxarlanma zamanı tənliyin sağ tərəfindəki kəmiyyətlər müsbət olduğundan, bu əyrilər müsbət, yəni I və III kvadratlarında yerləşməlidirlər.Ərimə əyrisi isə BD su tipli maddələr üçün II kvadratda yerləşəcək və onun davamı isə IV kvadrata keçəcək, çünki təzyiq artdıqca buzun ərimə nöqtəsi aşağı düşür.

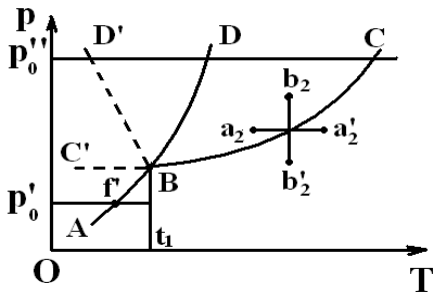
Kükürd tipli maddələr üçün isə təzyiq artdıqda ərimə nöqtəsi artdığı üçün ərimə əyrisi müsbət kvadratdan I-də yerləşir, davamı isə III kvadratdan keçəcəkdir.

Kükürd tipli maddələr üçün Klauzius-Klapeyron tənliyindən hesablanmış gizli buxarlanma, sublimə və ərimə istiliklərindən, xüsusi həcmlərin dəyişməsindən istifadə edərək, $\left(\frac{dp}{dT}\right)_{\text{ərimə}} > \left(\frac{dp}{dT}\right)_{\text{sublimə}} > \left(\frac{dp}{dT}\right)_{\text{buxarlanma}}$ ifadəsindən deyə bilərik ki, bunların hamısı müsbət kəmiyyət olduğundan üçlü nöqtəyə yaxınlıqda ən böyük bucaq altında ərimə temperaturunun təzyiqdən asılılığı,ən kiçik bucaq altında isə buxarlanma temperaturunun təzyiqdən asılılıq əyrisi dəyişəcəkdir. Monovariant əyrilərin hamısı müsbət kvadratlarda yerləşəcəkdirlər (şəkil 2.2). Buxarlanma və sublimə əyriləri arasında ərimə bucağı fərqi şəkildə göstərildiyi kimi çox da böyük deyildir.

Sahələr. Monovariant əyrilərin arasında yerləşən sahələr ikivariant (divariant) tarazlığı əks etdirir və burada bir faza mövcud olur. Məsələn (şəkil 2.2), ABC-qaz (buxar), DBC-maye, ABD-bərk fazalı sahələrdir.

2.3. Hal diaqramı üzərində çalışmalar.

Bir komponentli sistemlərin hal diaqramından istifadə etməklə bir çox təcrübi məsələləri araşdırmaq olar (şəkil 2.3).



Şəkil 3. Kükürd tipli maddələrin hal diaqramı.

Əvvəlcə izobarik prosesləri nəzərdən keçirək. Fərz edək ki, bizə buxar təzyiqi üçlü nöqtənin uyğun gəldiyi təzyiqdən aşağı olan bərk maddə verilmiş və sistemin halı a_1 nöqtəsi ilə müəyyənləşir; temperatur artdıqca təzyiq sabit qaldığından fiqurativ a_1 nöqtəsi a_1*a_1' xətti boyunca hərəkət edəcək və t_1 temperaturda f_1 nöqtəsində sublimə əyrisi ilə görüşdüyündən buxar fazası ilə bərk faza monovariant tarazlıqda olacaq; sonrakı temperaturun artımı bərk fazanın tamamilə buxara keçənədək və fiqurativ nöqtənin buxar fazası sahəsinə a_1' doğru hərəkətinə səbəb olacaqdır. Yəni divariant müvazinət başlayacaqdır. Əgər sistemin halı a_2 nöqtəsilə xarakterizə edilirsə, izobarik proses (p_2=const) zamanı temperatur artdıqca bu nöqtə a_2' xətti üzrə yenə buxar fazaya keçəcəkdir.

Fərz edək ki, sistemin halı maye fazada yerləşən b_2 fiqurativ nöqtə ilə müəyyən edilir.İzotermik olaraq (t_2=const) təzyiqi azaltsaq, fiqurativ nöqtə b_2-dən b_2' doğru təzyiqin azalması istiqamətində hərəkət edəcəkdir. Bu zaman f_2 nöqtəsində təzyiqin p_2 qiymətində buxar fazası da tarazlıqda olduğundan monovariant tarazlıq başlayacaqdır və bu o zamana qədər davam edəcəkdir ki, maye fazanın son damlası tam buxara çevrilmiş olsun. Təzyiqin sonrakı azalması buxar fazasını dəyişikliyə uğramır və fiqurativ nöqtə b_2 b_2' xətti üzrə dəyişərək , yenə buxar fazaya düşür.

Fərz edək ki, monovariant əyrilərdən birinin buxarlanma əyrisi üzərində f_2 nöqtəsi verilmişdir. Bu halda maye və buxar fazaları tarazlıqda olduqlarından sistemin sərbəstlik dərəcəsi vahiddir. Əgər təzyiqi izotermik olaraq dəyişsək: məsələn, azaltsaq fiqurativ nöqtə doymamış buxar sahəsində b_2 b_2' xətti üzrə hərəkət edərək, yenə buxar fazaya düşür. Burada ABC sahəyə doymamış buxar sahəsi də demək olar.

Birkomponentli sistemlərdə polimorfizm.

Polimorfizm mövcud olan halda bir komponentli sistemin hal diaqramında hər bir şəkildəyişmənin özünün müvafiq sahəsi olmalıdır. Fərz edək ki, polimorfizm bərk halda baş verir. O zaman birinci modifikasiyanı bərk faza -1(B-1) və ikinci isə bərk faza-2(B-2) ilə işarələsək, aşağıdakı monovariant əyriləri mövcud olmalıdır: 1) B-1 – B-2; 2) B-1 –maye ; 3) B-2 – maye; 4) B-1 –buxar; 5) B-2 –buxar ; 6)maye-buxar. Hal diaqramında 1) B-1 – B-2 – buxar ; 2) Bərk-1 – maye – buxar ; 3) B-2 – maye – buxar; 4) B-1 – B-2 – maye tarazlıqda olan nonvariant nöqtələrdə mövcuddur.

Məlumdur ki, monovariant əyrilərin hamısı, eləcə də nonvariant üçlü nöqtələr təkcə davamlı sahələrdə yerləşməyəcəklər.

Şəkil 2.4-də bərk fazada polimorfizm olan sistemin hal diaqramı verilmişdir. Burada davamlı hal üçün dörd sahə vardır. ABCD əyrisindən aşağıda doymamış buxar sahəsi, ABE 1 bərk, EBCF 2 bərk faza, FCD maye fazanın sahələridir.Sərbəstlik dərəcəsi iki olan (divariant) bir fazalı sahələri 5 monovariant əyri bir-birindən əyırır.AB B-1 ilə buxarın, BC B-2 ilə buxarın CD maye ilə buxarın, BE B-1 ilə B-2 ,FC isə B-2 ilə maye fazasının birgə monovariant tarazlığını əks etdirən əyrilərdir. Bu əyrilər üçlü nöqtədə bir-birilə görüşürlər: bunlardan B üçlü nonvariant nöqtədə B-1 ; B-2 və buxar , C üçlü nonvariant nöqtəsində isə B-2, maye və buxar, yəni üç fazanın tarazlıqda olduğunu göstərir.

2.4 şəkildəki diaqramda metastabil sahə qırıq xətlərlə davam etdirilmişdir: ABGH ordinat oxuna qədər hissə ifrat qızdırılmış B-1 ; HGCD ifrat soyudulmuş mayenin sahələridir.Əgər yüksək

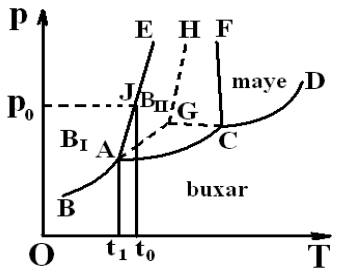
təzyiq olan sahələri davam etdirsək , monovariant əyrilər BE, GH və CF bir üçlü nöqtədə görüşməlidirlər ki, burada B-1, B-2 və maye fazalar nonvariant tarazlıqda olacaqlar.Bu üçlü nöqtədən sonrakı GH əyrisinin davamı B-1 ilə maye fazaların stabil monovariant tarazlıq əyrisidir. BE əyrisi sağa (şəkildə olduğu kimi) və sola meyl edə bilər. Bu meyl etmə ərimə əyrisinin meyli bərk faza ilə maye fazanın xüsusi həcmlərinin fərqinin işarəsindən asılı olduğu kimi B-1 ilə B-2-nin xüsusi həcmləri fərqindən də asılıdır.BE əyrisinə, modifikasiya keçidinin təzyiqi ilə temperaturu arasındakı asılılığı əks etdirdiyindən ona çevrilmə əyrisi deyilir.

Əgər biz 1 atm. təzyiqdə maddənin polimorf keçidi temperaturunu müəyyən etmək istəyiriksə, o zaman ordinat oxunda 1 atm-ə uyğun nöqtəni tapırıq. Fərz edək ki, bu nöqtə p 1 atm. qiymətinə uyğundur. Bu nöqtədən temperatur oxuna paralel xətt çəkək, həmin paralelin BE əyrisiylə kəsişdiyi (şəkil 2.4) a nöqtəsindən absis oxuna çəkilən perpendikulyar t_k temperaturu maddənin 1 atm. təzyiqdə modifikasiya keçid nöqtəsidir. Məsələn :

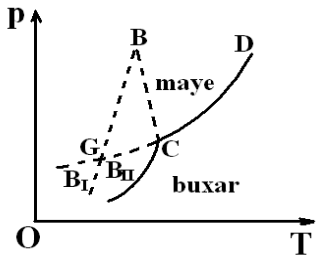
Maddə	Polimorf şəkildəyişmələrin xarakteri	Keçid nöqtəsi, ^{0}C (t-keçid)
Qalay	Ağ qalay (β)↔boz qalay	13,2 ÷ 0,1
Kükürd	Rombik ↔ monoklinik	95,5
$AgNO_3$	Rombik ↔ romboedrik	159,6
KNO_3	Rombik ↔ romboedrik	128

Şəkil 2.3-də göstərilən hal diaqramında üçlü çevrilmə nöqtəsi (B) ərimə əyrisindən (PC) aşağıda yerləşir. Bu növ çevrilmələr *enantiotrop* adlanırlar. Bu halda hər bir modifikasiyanın stabil mövcud sahəsi vardır.Diaqrama görə t_1 nöqtəsinə kimi B-1, ondan yuxarıda isə B-2 davamlıdır.Bu zaman nəzərdə tutulmalıdır ki, maddə öz məxsusi buxar təzyiqi altındadır.

Monotrop halı üçün isə üçlü keçid nöqtəsi (B) maddənin əriməsindən yuxarıda yerləşir. Bu zaman hal diaqramı şəkil 2.5-də olduğu kimi olacaqdır. Burada keçid nöqtəsi B birinci modifikasiyanın ərimə nöqtəsi G və ikincinin ərimə nöqtəsi C-dən yuxarıda yerləşir. Bərk maddəni ərimə nöqtəsindən yuxarı qızdırmaq mümkün olmadığından B nöqtəsi alına bilməz. Şəkildən göründüyü kimi , B-1 üzərindəki təzyiq B_{II} üzərindəki təzyiqdən bütün nöqtələrdə yüksək olduğu üçün B_I metastabildir. B – 1 -in B – 2 -yə keçidi dönməyən proses olduğu üçün stabil fazadan (B_I) onu (E_I) almaq olmaz.



Şəkil 4. Enantrop polimorfizm maddənin hal diaqramı.

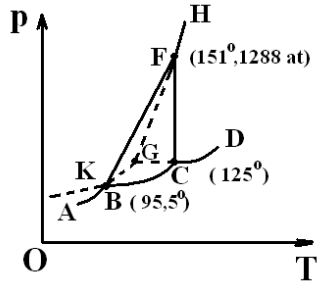


Şəkil 5. Monotrop iki çevrilməsi olan maddələrin hal diaqramı

.

Bir komponentli real sistemlərin hal diaqramı.

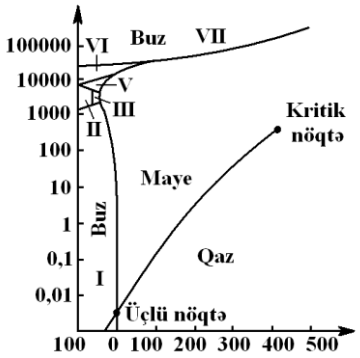
Kükürdün hal diaqramı. Şəkil 2.6-da kükürdün hal diaqramı verilmişdir. Stabil sahələrin sərhədi bütöv xətlərlə, metastabil isə qırıq xətlərlə verilmişdir. Məlumdur ki, bərk halda kükürdün bir enantrop çevrilməsi vardır. Yəni 95,5^{0}C-də rombik kükürd monoklinik kükürdə çevrilir. Öz buxar təzyiqi altında bu temperaturdan aşağı rombik , yuxarıda isə monoklinik kükürd davamlıdır.Diaqramda divariant tarazlığı əks etdirən aşağıdakı bir fazalı sahələr vardır : ABFH əyrisindən sola – rombik kükürdün, BCF – monoklinik kükürdün, HCD – maye kükürdün, ABCD əyrisindən aşağıda kükürd buxarının davamlı olduqları sahələridir. Bu bir fazalı sahələrdə AB rombikkükürdün buxar təzyiqinin temperaturdan asılılığı əyrisi, BC – monoklinik kükürdün buxarlanma əyrisi , CD maye kükürdün buxarlanma əyrisi, KB qırıq xıtti (rombik kükürdün monoklinik kükürdə çevrilmə əyrisi), CF- monoklinik kükürdün ərimə temperaturunun təzyiqdən asılılığı əyrisi və FH rombik kükürdün ərimə əyrisidir.Bu monovariant əyrilərin kəsişməsindən alınmış B, C, F nöqtələri üçlü nöqtələr olub, nonvariant prosesləri əks etdirirlər. B nöqtəsində rombik kükürd - monoklinik kükürd - buxar, C nöqtəsində monoklinik kükürd – buxar – maye kükürd, F nöqtəsində rombik kükürd – monoklinik kükürd – maye kükürd tarazlıqda mövcud olurlar.



Şəkil 6. Kükürdün hal diaqramı.

Sistemin metastabil sahəsi kükürdlü ifrat soyutmaqla və rombik kükürü keçid nöqtəsindən yuxarı qızdırmaqla alınır. Ona görə də BG, CG və FG xətlərlə BFC sahəsində nəhayətləndirərək, üç bir fazalı metastabil sahələr alınır: BGF – rombik kükürdün, CGF – maye kükürdün, BCG – kükürd buxarının mövcudluğu sahələridir. Bu sahələr aşağıdakı iki fazalı monovariant əyrilər əmələ gətirir:

BG – ifrat qızdırılmış rombik kükürdün buxar təzyiqi P= f(T) – nintemperaturdan asılılığı əyrisi, GC – ifrat soyudulmuş maye kükürdün əyrisi, FG – ifrat qızdırılmış rombik kükürdün ərimə əyrisidir. Monovariant əyrilər metastabil sahənin üçlü nonvariant nöqtəsi G – nöqtəsində birləşirlər ki, burada rombik kükürd – maye – buxar "S" nonvariant tarazlıqda olurlar.



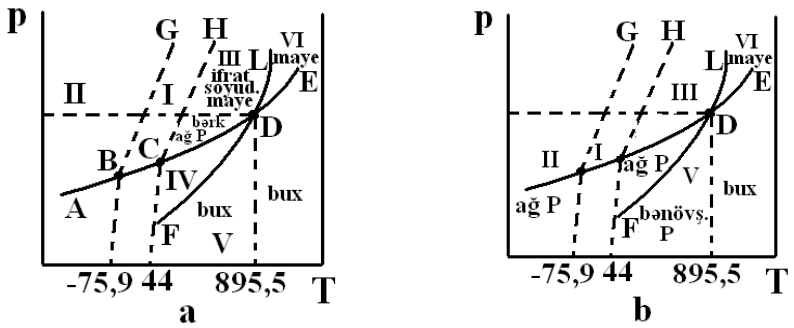
Şəkil 7. Suyun tam hal diaqramı.

Suyun hal diaqramı. Suyun hal diaqramı şəkil 2.7-də verilmişdir. Diaqramdan göründüyü kimi yüksək təzyiqdə suyun adi buz halından başqa müxtəlif modifikasiyaları da alınır. Diaqramda müxtəlif stabil buz modifikasiyalarının sahəsi rum rəqəmləri ilə göstərilmişdir. Qeyd etmək lazımdır ki, əvvəllər mövcudluğu fərz edilən IV modifikasiya son vaxtlar təsdiq olunmur. Hal diaqramında hər üç faza: buz+maye+buxar t=0,0076^{0}C və P= 4,579 mm.c.st. təzyiqdə üçlü nöqtədə nonvariant tarazlıqda olurlar.

Fosforun hal diaqramı. Fosforun hal diaqramı şəkil 2.8.a-da təsvir edilmişdir. Şəkil 2.8.b-də isə həmin diaqramın davamsız (metastabil) fazaların buxar təzyiqinin temperaturdan asılılığı əks etdirilmişdir.

D nöqtəsində üç stabil faza: maye fosfor (IV), bərk bənövşəyi fosfor buxarları (V) birgə mövcud olurlar. B və C nöqtələrində isə üç metastabil fazalar birgə mövcuddurlar. B nöqtəsində ağ fosforun iki modifikasiyası (I ; II) və buxarları (IV); C nöqtəsində isə ağ fosfor (I); ifrat soyudulmuş maye fosfor(III) və fosfor buxarları (IV) birgə mövcud olurlar.

Ümumiyyətlə, I, II, III və IV sahələr birlikdə stabil bərk bənövşəyi fosfora uyğundurlar.



Şəkil .8. Fosforun hal diaqramı a) Ümumi görünüşü, b) Metastabil hissələr.

Fosforun hal diaqramında bir tərəfdən ağ fosfor (I) bənövşəyi fosfora monotrop çevrilir, digər tərəfdən ağ fosforun I və III modifikasiyaları bir-birinə enantrop çevrilə bilərlər, baxmayaraq ki, onların hər ikisi metastabil modifikasiyalardır.

Üçlü nöqtələrin mövcudluq şərti hal diaqramından aşkar görünür. Qeyd etmək lazımdır ki, termıdinamiki mənada metastabil olan modifikasiyalar uzun müddət heç bir çevrilməyə uğramadan mövcud ola bilərlər.

Mühazirə 3

İKİ KOMPONENTLİ SİSTEMLƏR.

Fazalar qaydasının iki komponentli sistemlərə tətbiqi.

Fazalar qaydasını iki komponentli sistemlərə tətbiq etdikdə, $\varphi + \upsilon = k + 2$ və $k = 2$ olduqda $\upsilon = 4 - \varphi$ olur.

Deməli, iki komponentli sistemdə tarazlıqda dörddən artıq faza ola bilməz. Fazaların sayından asılı olaraq sistemin variantlığı aşağıdakı kimi dəyişir.

Fazalar sayı φ	Variantlıq (υ)	Tarazlıq
1	3	trivariant
2	2	divariant
3	1	monovariant
4	0	nonvariant

Əgər iki komponentli sistemdə dəyişən parametrlərdən hər hansı biri təzyiq və ya temperatur sabit götürülərsə, o zaman şərti tarazlıq halı üçün fazalar qaydası $\upsilon = 3 - \varphi$ olur. Şərti variantlıq dərəcəsi fazaların sayından asılı olaraq aşağıdakı kimi dəyişir.

Fazaların sayı	1	2	3
Şərti variantlıq	2	1	0

Deməli, dəyişən parametrlərdən biri sabit götürülmüşsə, maksimum üç faza tarazlıqda ola bilər. İki komponentli sistemlərdə təzyiq və temperaturdan başqa fazaların tərkibi də dəyişir. Buna görə də qatılığı da nəzərə almalıyıq. Bunun üçün qatılığın ifadə üsullarını nəzərdən keçirək.

Qatılığın ifadə üsulları.

Sistemin tərkibinə daxil olan hər hansı bir maddə kütləsinin bütün qarışığın kütləsinə nisbəti kütlə payı (kütlə nisbəti və ya kütlə hissəsi) adlanır. Kütlə payının yüzə vurma hasili kütlə faizi adlanır. Kütlə paylarının cəmi vahidə bərabər olduğu halda , kütlə faizlərinin cəmi yüzə bərabərdir. Hər hansı maddənin mollarının sayının qarışığın bütün mollarına olan nisbəti mol payı adlanır. Molekulyar payın yüzə hasili molekulyar faiz adlanır. Mol paylarının cəmi vahidə, mol faizinin cəmi isə yüzə bərabərdir. Molyar və ya həcmi molyar qatılıq hər hansı maddəninvahid həcmdə mövcud olan mollarının sayını qarışığın həcminə bölmək lazımdır. Bu zaman həcm vahidi 1 litr

götürülür. Bu növ qatılıq vahidindən, adətən qaz qarışıqlarının qatılığını ifadə etdikdə istifadə olunur.

Qatılığı, həlledicinin müəyyən miqdarında həll olan maddə miqdarı ilə də ifadə edirlər. Bu zaman maddə və həlledicinin miqdarını kütlə, həcm vahidləri və ya mollarla ifadə edirlər. Bəzən həlledicinin və maddənin miqdarını müxtəlif vahidlərlə ifadə edirlər. Məsələn, 1000 q və ya 1 litr həlledicidə həll olan molların sayı və s.

Qatılıq atom payı və ya atom faizi ilə ifadə edilir. Verilmiş maddənin qram – atomları sayının qarışığın ümumi qram – atomlarının sayına nisbəti atom payı adlanır. Atom payını yüzə vurma hasilinə isə atom faizi deyilir.

Fiziki – kimyəvi analizdə bu ifadə üsullarının hamısından istifadə edilir. Lakin əksəriyyət hallarda kütlə, atom, mol payı və kütlə, atom, mol faizindən istifadə edildiyindən kütlə payından, mol payına keçmə tənliyinin çıxarılışını nəzərdən keçirək.

Fərz edək ki, sistemdə A və B-dən ibarət komponentlər vardır, bunların kütlə payını x_A, x_B mol payını isə x_A və x_B ilə, molekul kütlələrini isə M_A və M_B ilə işarə etsək, A və B

$$\frac{x_A}{M_A} \quad \text{və} \quad \frac{x_B}{M_B}$$

-yə bərabər oacaqdır. O zaman A və B komponentlərinin qarışıqdakı mol payları:

$$x_A = \frac{\frac{x_A}{M_A}}{\frac{x_A}{M_A} + \frac{x_B}{M_B}}; \quad x_B = \frac{\frac{x_B}{M_B}}{\frac{x_A}{M_A} + \frac{x_B}{M_B}}; \quad (4.1)$$

olacaqdır.

Müəyyən çevrilmələrdən sonra alarıq :

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

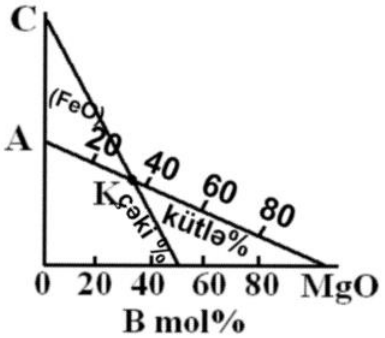
(4.2)

(4.1) və (4.2) düsturlarından istifadə edərək x_A və x_B təyin edə bilərik

$$x_A = \frac{M_A x_A}{M_B + (M_A - M_B)x_A} \quad (4.3) \qquad x_B = \frac{M_B x_B}{M_A + (M_B - M_A)x_B} \quad (4.4)$$

(4.1) – (4.4) tənliklərindən kütlə payından mol payına və əksinə çevrilmələr apardıqda istifadə edilir.

Bu tənliklərdən göründüyü kimi onların sağ tərəfləri xətti kəsrlərdir. Buna görə mol faizindən kütlə faizinə və əksinə keçid nöqtələri, mərkəzi proeksiya vasitəsilə tapıla bilər. Bunun üçün proeksiya mərkəzi olan nöqtəni tapmaq lazımdır. Mol faizdən kütlə faizinə keçidi aşağıdakı kimi aparmaq olar. Bunun üçün fərz edək ki, düzbucaqlı koordinat sistemi verilmişdir (şəkil 1).



Şəkil 1.FeO – MgO sistemində mol faizdən kütlə faizinə keçmək üçün çevriliş qrafiki.

Absis oxunda, məsələn FeO – MgO sisteminin tərkibi mol faizlə verilmişdir, oxun başlanğıcı 100 mol faiz FeO, sonu isə 100 mol MgO.

"0" nöqtəsindən perpendikulyar qaldıraraq və onun üzərində hər hansı bir istənilən A nöqtəsi götürüb, MgO tərkibi ilə düz xətlə birləşdirək. Bu düz xətti 10 bərabər hissəyə bölək və onun kütlə faizi ilə FeO – MgO sisteminin tərkibini ifadə edən xətt olduğunu fərz edək. Belə bir sistemin proeksiya mərkəzini tapmaq üçün ya iki qarışığın kütlə və mol faizilə qatılığını bilməliyik, ya da bir qarışığın və təmiz komponentin kütlə və mol faizilə qatılığını bilməliyik. Alınmış qatılıqları müvafiq surətdə mol və kütlə faiz xətləri üzərində tapıb və eyni qatılığa aid nöqtələrdən düz xətt keçirsək, oxların görüşdüyü nöqtə S nöqtəsi olacaqdır.

Fərz edək ki, 50 mol faiz FeO + 50 mol faiz MgO qarışıqda (A) 32, kütlə faiz MgO vardır. Bunların qiymətinin müvafiq qatılıq xətlərində yerini tapsaq, B və C nöqtələrini alırıq. Bu nöqtələrin birləşdirilib uzadılması axtardığımız birinci xətti əmələ gətirir. "0" nöqtəsindən çəkdiyimiz perpendikulyar üzərində MgO kütlə və mol faiz sıfra bərabər olduğu üçün o da (OA) ikinci düz xətt ola bilər.Birinci (BK) və ikinci (OA) düz xətləri uzatdıqda S nöqtəsində (simmetriya mərkəzi) birləşirlər.

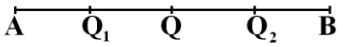
İstənilən mol faiz qatılıqda verilmiş tərkibi S nöqtəsində birləşdirsək, onun kütlə faizlə tərkibini MgO – A xətti üzərində tapa bilərik.

Bu yol ilə eyni qurma işləri aparsaq, kütlə faizdən mol faizinə keçmək olar. Başqa üsullarla da bir qatılıqdan başqa qatılığa keçmək olar.

Tərkibin həndəsi təsviri üsulları.Ling qaydası.

İki komponentli sistemi tərkibinin qatılıq ifadəsindən asılı olaraq, həndəsi təsvir etmək olar. Məsələn, qatılıq kütlə və ya mol paylarla ifadə edilibsə, vahidkütlə və mol faizlə ifadə edilibsə, yüz bərabər hissəyə bölünmüş düz xətlər götürmək olar.

Fərz edək ki, qatılıqları paylarla (kütlə və ya mol) ifadə edilmiş A və B-dən ibarət iki komponentli sistem verilmişdir. O zaman şəkil 4.2 tərkib oxu adlanan düz xətt götürüb, onun uzunluğunu vahid qəbul edirik. A nöqtəsi təmiz A komponentindən , B nöqtəsi isə təmiz B komponentindən ibarətdir. A-dan B-yə doğru getdikcə A komponentinin miqdarı azalır, B komponentinin miqdarı isə artır. B kütlə payını A-dan başlayaraq ifadə etsək Q nöqtəsi alırıq; Q nöqtəsi sistemin tərkibini ifadə edir. Bu tərkibə uyğun B komponentinin payı AQ, A komponentinin payı isə BQ kəsiklərinə qiymətcə bərabər olacaqdır. Əgər tərkib faizlə verilibsə, AB kəsiyi vahidə deyil, yüz hissəyə bölünməlidir.



Şəkil.2. İki komponentli sistemin tərkib oxu.

Q nöqtəsinin koordinatları ,iki kütlənin (A nöqtəsində yerləşən "a" kütləsinin və B nöqtəsində yerləşən "b" kütləsinə) koordinatları ağırlıq mərkəzləri kimi tapılır, a və b müvafiq surətdə A və B komponentlərinin payı və ya faiz miqdarlarıdır.Fərz edək ki, tərkibi Q_1 və Q_2 nöqtələri ilə ifadə olunan iki qarışıq verilmişdir ki, burada Q_1-də x_A^I , Q_2 nöqtəsində isə x_B^{II} qədər A komponentinin payı vardır. Q1-kütlə ölçüsü q_1, Q_1-kütlə ölçüsünü q_2 ilə işarə etsək, bunları qarışdırdıqda Q tərkibli sistem alınır ki, bu da q qədər kütləyə uyğun gəlir. Bu zaman

$$q = q_1 + q_2 \qquad (4.5)$$

Burada nə qədər A komponenti olduöunu bilmək üçün $q_1 \cdot x_A^1$ və $q_2 \cdot x_A^{II}$ hasillərini toplamalıyıq:

$$q_1 \cdot x_A^I + q_2 \cdot x_A^{II} = q \cdot x_A \qquad (4.6)$$

(4.5)-dən q qiymətini (4.6)-da yerinə yazsaq:

$$q_1 \cdot x_A^I + q_2 \cdot x_A^{II} = (q_1 + q_2) \cdot x_A \ ; q_1 \cdot x_A^I + q_2 \cdot x_A^{II} = q_1 x_A + q_2 x_A$$

q_1 və q_2 olan hədləri bərabərliyin müxtəlif tərəflərinə keçirsək

$$\left.\begin{aligned} q_1 \cdot x_A^I - q_1 \cdot x_A^{II} &= q_2 x_A - q_2 x_A^{II} \\ q_1\left(x_A^I - x_A\right) &= q_2\left(x_A - x_A^{II}\right) \end{aligned}\right\} \qquad \frac{q_1}{q_2} = \frac{x_A - x_A^{II}}{x_A^I - x_A}$$

şəkil 4.2-dən göründüyü kimi, əgər $x_A = BQ$; $x_A^{II} = BQ_2$ və $x_A^I = BQ$ olduğunu yerinə yazsaq o zaman

$$\frac{q_1}{q_2} = \frac{BQ - BQ_2}{BQ_1 - BQ} = \frac{QQ_2}{QQ_1} \qquad (4.7)$$

alarıq.

Buradan deyə bilər ki, Q qarışığın q_1 kütlə payı qədərini, Q_2 qarışığın q_2 kütlə payı qədəri ilə qarışdırsaq, o zaman alınmış yeni qarışığın tərkibi Q, Q_1Q_2 kəsiyini Q_1Q və Q_2Q olmaqla iki yerə bölür. Bu kəsiklərin nisbəti, götürülmüş qarışıqların miqdarı ilə tərs mütənasibdir. Buna kəsiklər qaydası, Ling qaydası və ya ağırlıq mərkəzi qaydası deyilir.

Fərz edək ki, Q_1Q_2 lingdir və uclarında q_1 və q_2 qüvvələri təsir edir. O zaman ağırlıq mərkəzi olmaqla sistemin müvazinətdə olması üçün 4.7-ci tənlikdəki şərt ödənilməlidir. Biz burada qatılığın ifadə vahidi olaraq kütlə payları götürmüşdük. Kütlə və mol faizi götürdüyümüz hal üçün də həmin sözləri deyə bilərik.

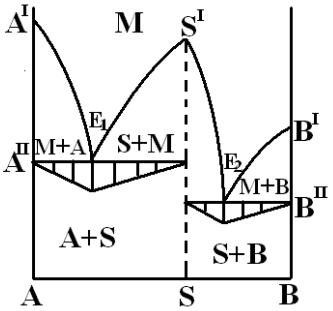
Konqruent əriyən ekzotermik birləşmə.

Əgər sistemdə əmələ gələn faza və ya birləşmə əridikdə onunla eyni tərkibli maye əmələ gəlirsə, konqruent ,bu şərt ödənilmirsə inkoqruent ərimə adlanır.

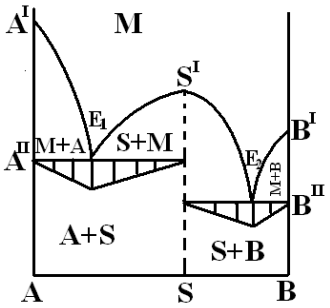
Fərz edək ki, A – B sistemində S koqruent əriyən birləşməsi əmələ gəlmişdir. Belə sistemin hal diaqramı 4.14 və 4.15-ci şəkillərdə təsvir edilir.

1.Əmələ gələn S birləşməsi dissosiasiya etmir (şəkil3).

2.S birləşməsi qismən dissosiasiya edir (şəkil 4).



Şəkil 3Dissosiasiya etmədən konqruent birləşmə əmələ gətirən ikili kondensləşmiş sistemin hal diaqramı.



Şəkil 4.Dissosiasiya edən konqruent birləşmə əmələ gətirən ikili kondensləşmiş sistemin hal diaqramı.

Diaqramdan (4.14) göründüyü kimi S birləşməsi S^1 nöqtəsində dissosiasiya etmir və soyutduqda bərk məhlul əmələ gətirmədən kristallaşır. Birləşmənin əmələ gəlməsini və konqruent əriməsi sinqulyar maksimum nöqtə ilə tam aşkarlanmış olur. S^1 nöqtəsi E_1S^1 və E_2S^1 kristallaşma əyrilərinin kəskin bucaq altında birləşməsi nəticəsində alınmışdır. Bu hal diaqramına iki ikili sistemin hal diaqramının kombinəsi kimi də baxmaq olar: A – S və S – B-nin ikili sistemləridir. Doğrudan da, A – B sistemi,iki ikinci dərəcəli və ya tabeli sistemlərdən: A – S və S – B sistemlərindən təşkil olunmuşdur. Lakin ikinci dərəcəli sistemləri sadəcə olaraq birləşdirib, A – B sisteminin hal diaqramını almaq mümkün deyildir, çünki A – S və S – B sistemlərinin ayrı-aryılıqda hər biri üçün miqyas 100 qəbul olunmuşdur. Onlardan A – B sisteminə keçmək üçün yenidən hesablama və çevrilmələr tələb olunur.

Şəkil 4.14-də verilmiş diaqram iki sadə evtektik sistemdən əmələ gəldiyi üçün burada diaqramın termodinamik çıxarılışı və təcrübi rəqəmlərə əsasən qurulmasını araşdırmaq artıq olardı. Bunun üçün sadə evtektik sistemləri şəkil 4.6 və 4.7-ni nəzərdən keçirmək kifayətdir. Diaqramda hal məkanları sərhəd əyriləri göstərilmişdir. Qeyd etmək lazımdır ki, birləşmənin tərkibini göstərən perpendikulyar SS^I xətti sərhəd xətti deyildir, bir fazalı S birləşməsinin hal məkanıdır. Burada S birləşməsinin ərimə nöqtəsində dissosiasiya etmədiyi diaqramdan göründüyü halda,onun daha yüksək temperaturlarda dissosiasiyası haqda heç bir məlumat vermir.

Şəkil 4.15-də verilmiş diaqramda əmələ gələn S birləşməsi isə ərimə zamanı qismən dissosiasiya edir. 4.14-dəki diaqramda göstərilən haldan fərqli olaraq burada birləşmənin tərkibini göstərən maksimum, bir kristallaşma əyrisinin E_1S^1, digərinə E_2S^1 ardıcıl keçidini göstərir, daha doğrusu əyrilər bucaq altında kəsişmirlər və bir ardıcıl $E_1S^1E_2$ əyrisini əmələ gətirirlər. Bu onunla izah olunur ki, əmələ gələn birləşmə ərimə nöqtəsində fərdi halda təmiz deyil, eyni zamanda A və B-nin qarışığından da ibarət olur. Ona görə də ərimə nöqtəsi nisbətən aşağı enir, $E_1S^1E_2$ əyrisi bir əyri şəklini alır. Baxdığımız hər iki halda birləşmənin əmələ gəlməsini diaqramda açıq maksimum

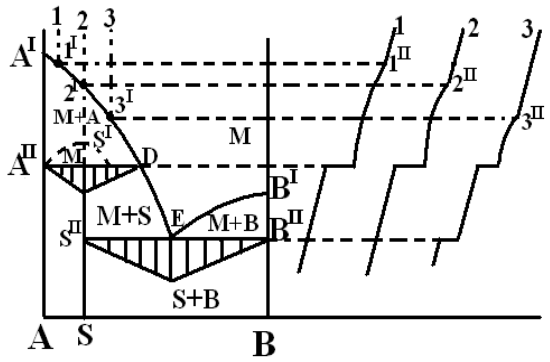
əks etdirir. Ona görə onların açıq maksimumlu diaqram adlandırırlar. Maksimum nöqtəsini isə distektik maksimum və ya sadəcə olaraq, distektika adlandırırlar. Dissosiasiya etməyən birləşmə olduqda, distektika sinqulyar maksimuma uyğun gəlir. Bu zaman E_1S^1 və E_2S^1 əyriləri ayrı-ayrılıqda bir fazanın $-S^1$ birləşməsinin kristallaşmasını əks etdirir, yəni uyğunluq prinsipi pozulur. Lakin Kurnakov göstərilmişdir ki, E_1S^1 və E_2S^1 əyriləri tərkib - xassə əyrilərindəki şəkil 4.4-də III hala uyğun olaraq , bir əyri kimi təsəvvür edilməlidir.

İnkonqruent əriyən ekzotermik birləşmə.

Əgər birləşmə inkonqruent əriyirsə, bu zaman elə maye faza alınır ki, onun tərkibi ərinmiş halın maddənin tərkibinə uyğun gəlmir. Bu o halda mümkün olur ki, bir maddə əriyəndə maye və ikinci başqa tərkibli bərk fazaəmələ gəlsin. Məsələn, qlauber duzunu Na_2SO_4 $10H_2O$ $33,38^0C$-yə kimi qızdırsaq, əriyərək eyni zamanda susuz Na_2SO_4 (tenardit) alınır. İnkonqruent birləşmə əmlə gəlmə halını təsvir edən hal diaqramı 4.16-cı şəkildə verilmişdir. Bu diaqramın termodinamik yolla çıxarılması və termiki analiz nəticələrinə görə qurulması prinsipcə sadə evtektik sistemlərdə olduğu kimi şərti qəbul edilir.

Hal diaqramında bütün stabil hallar bütöv əyrilərlə təsvir edilir; metastabil sahələr isı qırıq xətlərlə göstərilmişdir. Burada hər sahəyə uyğun fazaları və evtektikanın tərkibini tapmaq üçün istifadə edilən tamman Üçbucaqları verilmişdir. Bütün bunlar əvvəlki diaqramlarda olduğu kini izah olunur. Lakin diaqramda qırıq xətlə verilmiş və heç bir zaman təcrübi yol ilə alınmayan hissə, sistemdə S birləşməsinin konqruent əriməsi mümkün olsaydı, onda maksimum nöqtədə S birləşməsini parçalanmadan əriməyə məruz edilsə, onun təxmini olaraq ərimə nöqtəsi S^{II} olardı. Belə maksimum gizli maksimum adlanır.BEP əyriləri və ondan aşağıda yerləşən sahələrdəki ərintilərin kristallaşması sadə evtektik sistemdə olduğu kimi eyni yolla baş verəcəkdir. Burada PA^I-dən aşağıdakı sahədə ərintilərin kristallaşmasını nəzərdən keçirmək maraqlıdır.

Əgər 1-ci ərintini soyutsaq, I^1 nöqtəsinə çatanda A^1P əyrisiylə görüşdüyündən sistemdə A komponenti kristallaşmağa başlayacaq. Soyudulma əyrisində I^{II} sınma nöqtəsi bu prosesin başlanmasını göstərir. Sonrakı soyutma zamanı fiqurativ nöqtə ikifazalı sahədə hərəkət edəcəkdir. Bu zaman məhluldan A komponenti çökəcək və doymuş məhlulun tərkibi A^IPE əyrisi boyunca E nöqtəsinə doğru hərəkət edəcəkdir. Bu hal, $A^{II}P$ izotermik xəttə çatana kimi davam edəcəkdir. $A^{II}P$ xəttinə çatdıqda A həll olmağa başlayacaq və S birləşməsi kristallaşacaqdır, yəni $M + A \Leftrightarrow S$ tənliyi üzrə reaksiya gedəcəkdir. Deməli, inkonqruent proses başlayır. Burada P xətti boyunca iki bərk faza A və S maye ilə tarazlıqda olduğundan və kondenslənmiş sistem olduğundan təzyiq sabit saxlandığından sistem şərti olaraq nonvariant olur, yəni fazalar qaydasına əsasən sərbəstlik dərəcəsi $\upsilon = 0$ olur. Deməli, temperaturla yanaşı maye fazanın tərkibi də sabit olub P nöqtəsinə uyğundur. Belə inkonqruent proses peritektik nöqtə və ya sadəcə olaraq, peritektika adlanır. Şəkil 5-da I tərtiblərinin sonrakı soyudulması solidus sahəsində iki bərk fazanın A+S birgə kristallaşmasına səbəb olacaqdır, çünki birinci ərinti S-in tərkibindən solda yerləşdiyi üçün birləşmə əmələ gəldikdən sonra A maddəsi artıq qalacaqdır.



Şəkil 5. İnkonqruent birləşmə əmələ gətirən kondensləşmiş sistemin hal diaqramı.

Əgər üçüncü ərintinin soyuma əyrisini nəzərdən keçirsək , o PA^{II} izotermik xəttə kimi birinci ərinti kimi özünü aparacaq, inkonqruent proses başlayacaq. $A^{II}P$ izotermik xətti üzərində isə bu ərintilərin soyudulması zamanı A həll olacaq və S kristallaşacaq və fiqurativ nöqtə iki fazalı – M+S sahəsində ES^{II} izotermik xəttə doğru hərəkət edəcəkdir. Burada monovariant evtektik dayanma alınır. $M \Leftrightarrow S + B$ tarazlıqda olur. Sonrakı soyudulma zamanı maye faza bərkə çevrilərək qurtaracaq,

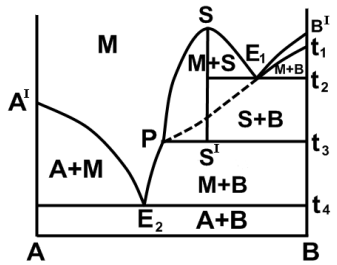
fiqurativ nöqtə iki fazalı S+B sahədə monovariant tarazlıq sahəsində solidusla hərəkət edəcəkdir. İkinci ərintini soyutduqda S^I nöqtəsinə kimi 1 və 3-cü ərintilərlə olduğu kimi M+A sahəsində sistem yerini dəyişəcəkdir, lakin S^I nöqtəsinə A və B –in miqdarı S birləşməsinin stexiometrik tərkibinə uyğun miqdarda olduğundan maye və A komponenti birdən tamamilə S-ə çevrilir və alınmış S birləşməsi təmiz halda kristallaşır. Fiqurativ nöqtə axıra kimi bir fazalı S birləşməsi SS^I perpendikulyarı üzərində hərəkət edir və burada SS^I xətti hal məkanıdır. Bu zaman maksimum vaxt sərf olunacaq. Soyudulma əyrisi üzərində ən uzun müddətli dayanma alınacaq. Tamman üçbucağının oturacağına endirilmiş ən böyük perpendikulyar əmələ gələcəkdir. Bəzən elə hal olur ki, inkonqruent birləşmənin S tərkibi peritektik nöqtənin üzərinə düşür. Bu halda ərintidən (mayedən) m- M birbaşa S birləşməsi kristallaşır. Bu diaqram Novikova görə distektik konqruent əriyən birləşmə əmələ gətirən diaqramla inkonqruent əriyən birləşmə əmələ gələn halların diaqramlarının aralıq halını təşkil edir. Belə birləşmələr " ötəri " birləşmə adlanır.

Şəkildə qırıq xətlərlə sistemin metastabil sahəsi göstərilmişdir.Əgər S birləşməsinin parçalanma nöqtəsindən yuxarı temperaturda qızdırmaq mümkün olsaydı, o zaman onun tərkibinə uyğun S^{II} maksimum nöqtəsi alınardı. Diaqramda bu hal RS^I qırıq xətti ilə metastabil hal kimi təsvir edilmişdir. Bu təcrübi olaraq alınmır.

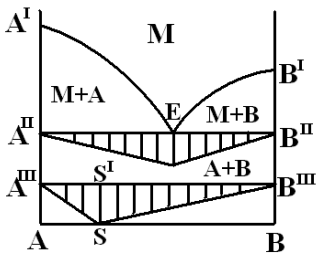
Endotermik birləşmə.

Əgər sistemdə endotermik birləşmə əmələ gəlirsə və birləşmə sistemin hal diaqramı distektik sistemlərin hal diaqramına uyğun olacaqdır. Lakin temperatur müəyyən qədər azaldıqca endotermik birləşmə Le-Şatelye prinsipinə uyğun olaraq parçalanmalıdır. Əgər sistemdə parçalanma maye fazanın içtirakı ilə başlayırsa, diaqram mürəkkəb şəkil alır və şəkil 6-də təsvir olunan hala uyğun gəlir. Burada S birləşməsi B ilə E_1 evtektikasını əmələ gətirir.

S birləşməsini soyutduqda t_3P temperaturunda əmələ gələn bu birləşmə tam parçalanaraq, B və M-ə çevrilir. Bu zaman S maye fazaya tam çevrilir. M sonrakı soyuma zamanı tarazlıqda E_2-ə uyğun maye və B bərk fazalar olacaqdır. Sistemin sonrakı soyudulması t_4 temperaturunda evtektik tarazlığa gətirib çıxarır. Bu diaqramın xüsusiyyəti ondan ibarətdir ki, E_1 evtektikası birləşmənin tərkibini göstərən SS^1 perpendikulyarına qədər davam edir.



hal diaqramı



Şəkil 6. Parçalanma nöqtəsi evtek- Şəkil 7. Endotermik birləşmə ev- tikadan yuxarıda olan endotermik tektikadan aşağıda əmələ gəldikdə birləşmə mövcud olduqda sistemin sistemin hal diaqramı.

Endotermik birləşmə bərk halda əmələ gəlirsə və evtektik temperaturdan aşağı temperaturda parçalanırsa, onun diaqramı 7-ci şəkildəki kimi olacaqdır.

Burada SS^1 birləşməsinin tərkibini, $A^{III}B^{III}$ izotermik xətti isə onun parçalanmasını əks etdirir. Diaqramın üst hissəsi sadə evtektik sistemlərdə mümkün hala uyğun olduğundan bu hissə burada araşdırılmır.

Mühazirə 4

Monokristalların yetişdirilməsi.

Bərk maddələr amorf və kristallik halda olurlar. Maddənin kristallik halı da polikristal və monokristal olmaqla fərqlənir. Yəni polikristallik brk maddə çox saylı kristallardan ibarətdir və bu kristallar bir-birinə nisbənən təsadüfi vəziyyətdə yerləşmişlər. Belə polikristallik maddələrin xassələri kristalliklərin ölçülərindən, onların istiqamətli düzülüşündən, sətlərinin sahəsindən və mükəmməliyindən, kristalliklər arası boşluqlardan, defektlərdən və bir sıra faktorlardan asılıdır. Ona görə də eyni bir maddənin eyni şəraitdə kristallaşdırılmasından alınan polikristalların belə xassələri çöx zaman fərqli olur. Bu isə materialşünasllıqda müəyyən problemlər yaradır.

Sünii yolla alınmış monokristallar hələ dünya müharibəsi vaxtında istifadə olunurdu. O zaman kvars və turmalin ultrasəs detektorlarında istifadə olunurdu. Bərk cisimlərin həqiqi xassələrini bilmək üçün onun monokristallarını tədqiq etmək lazımdır.

İstənilən verilmiş maddənin polikristallik formasından monokristalın alınması iki yolla həyata keçirilir.

1.tədricən böyümə və kristalın səthinin yerdəyişməsi.

2.verilmiş kristallik formanın tamamilə dağılması və arzu olunan monokristala keçməsi.

Birinci metod əvvəllər ikincili rekristallaşma zamanı alınan çox kiçik metal kristallarına tətbiq olunub.İkinci tip qeyri-metal birləşmələri üşün daha böyük əhəmiyyət kəsb edir.Burada hal dəyişikliyi aşağıdakı xarakterə malikdir:bərk faza-maye-bərk faza və ya bərk faza-buxar-bərk faza.

Kristalların yetişdirilməsinin bütün metodlarını 2 əsas qrupa ayırmaq olar.

A.Təmiz ərintidən yetişdirilmə

1.tigelin yerdəyişməsi (Bridcmen-Stokbarqera metodu)

2.kristalların yerdəyişməsi(Çoxralski metodu)

3.ayrılma səthinin yerdəyişməsi(Verneyl metodu)

Bu metodun üstünlüyü aşağıdakılardır:

-böyümənin yüksək sürəti

-aparatın sadəliyi

-böyük kristalların alınması

Bu metodun mənfi cəhəti aşağıdakılardır:

-kristalların keyfiyyəti aşağı ola bilər.

-böyük temperatur qradienti

-

-soyudulma

B.məhluldan yetişdirilmə

1.100 C-dən aşağı temperaturlu maye su(suda həllolan kristallar alınır)

2.100 C-dən yuxarı temperaturlu maye su (hidrotermal yetişdirilmə)

3.yüksək kritik su (temperatur > Tc)(hidrotermal yetişdirilmə)

4.Ərimiş oksid və ya duz(məhlulda ərintidən böyümə)

5.Buxar-daşıyıcılar(buxar fazadan böyümə)

Bu metodun üstünlüyü aşağıdakılardır:

-yetişdirilmənin izotermik mühiti

-yavaş böyümə,yüksək keyfiyyət

-kristallarda gərginliyin olmaması

Bu metodun mənfi cəhəti aşağıdakılardır:

-daşıyıcı mühit və ya qabların materialından kristalların çirklənmə imkanı

-sənaye istehsalı üçün böyümə sürətinin aşağı olması

Beləliklə, **A** metodunda böyümə fazanın tərkibi dəyişmədən və ya dəyişərək yüksək temperaturda gedir.B metodu isə aşağı temperaturlarda istifadə olunur.

Fazanın təbiətinə görə kristalların yetişdirilməsinin A metodu aşağıdakı kimi klassifikasiya olunur.

-monokristalların buxar fazadan böyüməsi

-monokristalların maye fazadan böyüməsi

-monokristalların bərk fazadan böyüməsi

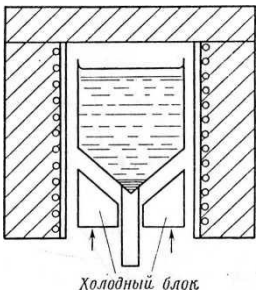
1.monokristalların buxar fazadan böyüməsi.

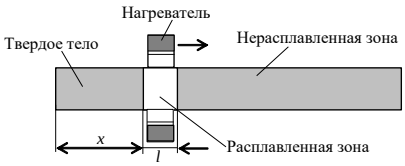
Bu metodun prinsipi olduqca sadədir və maddənin qovulmasına və sonradan toplayıcıda kondensasiyasına əsaslanır.Böyük buxar sərtliyinə malik birləşmələrə tətbiq olunur məs; CdS,ZnS,MoO3.Bu üsulla tinglərin alınması daha məqsədəuyğundur.

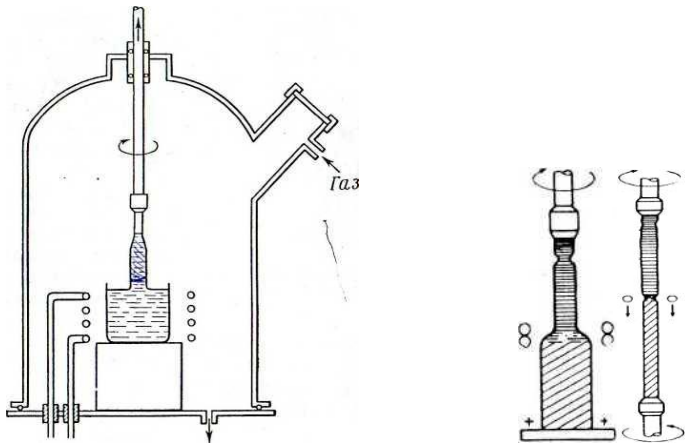
2.monokristalların maye fazadan böyüməsi.

Monokristalların yetişdirilmə sistemi dörd əsas komponentdən ibarətdir:götürülmüş maddə,maye,kristal və bərk cisim-maye ayrılma səthi.Kristalların həcmli böyüməsi ancaq dörd komponentdən birinin yerdəyişməsi zamanı mümkündür: a) kristal-maye ayrılma səthinin yerdəyişməsi.Metod müxtəlif adlarla məlumdur-Bridcmen metodu,Stoqbarger metodu və ya Kiropulos üsulu.

Ərinti temperaturda tigelə yerləşdirilir. Maye səthinə intensiv soyudulan fitil kristal yaxınlaşdırılır, hansı ki, səthin soyumasını həyata keçirir.Kristallaşma fitilin səthində başlayır və ərintinin dərinliyinə doğru gedir.Kristalın ölçüsü ilk növbədə peçdə temperaturun paylanmasına əsasən təyin edilir.Bu metod daha çox böyük kristalların hazırlanmasında istifadə olunur-qələvi metalların hallogenidləri.Böyümə sürəti ~1sm/saat təşkil edir.Alınan kristallar yaxşı optiki keyfiyyətlərə malikdir ancaq mükəmməl kristallar alınmır.







.4. Получение монокристаллов

Большое научное и практическое значение имеют монокристаллы. Монокристаллы отличаются минимальными структурными несовершенствами. Получение монокристаллов позволяет изучать свойства металлов, исключив влияние границ зерен. Применение в монокристаллическом состоянии германия и кремния высокой чистоты дает возможность использовать их полупроводниковые свойства и свести к минимуму неконтролируемые изменения электрических свойств.

Монокристаллы можно получить, если создать условия для роста кристалла только из одного центра кристаллизации. Существует несколько методов, в которых использован этот принцип. Важнейшими из них являются методы Бриджмена и Чохральского (рис. 2.8).

Метод Бриджмена (рис 2.8, *а)* состоит в следующем: металл, помещенный в тигель с коническим дном *3,* нагревается в вертикальной трубчатой печи / до температуры на 50-100°С выше температуры его плавления.

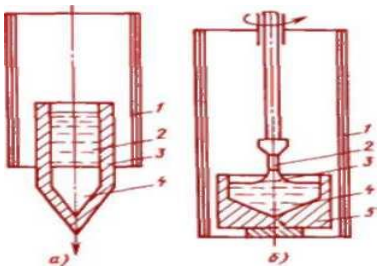


Рис. 2.8. Схемы установок для выращивания

Затем тигель с расплавленным металлом *2* медленно удаляется из печи. Охлаждение наступает в первую очередь в вершине конуса, где и появляются первые центры кристаллизации. Монокристалл *4* вырастает из того зародыша, у которого направление преимущественного роста совпадает с направлением перемещения тигля. При этом рост других зародышей подавляется. Для непрерывного роста монокристалла необходимо выдвигать тигель из печи со скоростью, не превышающей скорость кристаллизации данного металла.

Метод Чохральского (рис. 2.8,6) состоит в вытягивании монокристалла из расплава. Для этого используется готовая затравка 2-небольшой образец, вырезанный из монокристалла по возможности без структурных дефектов. Затравка вводится в поверхностный слой жидкого металла *4,* имеющего температуру чуть выше температуры плавления. Плоскость затравки, соприкасающаяся с поверхностью расплава, должна иметь кристаллографическую ориентацию, которую желательно получить в растущем монокристалле .? для обеспечения наибольших

значений тех или иных свойств. Затравку выдерживают в жидком металле для оплавлении и установления равновесия в системе жидкость кристалл. Затем затравку медленно, со скоростью, не превышающей скорости кристаллизации (~ 1-2 мм/мин), удаляют из расплава. Тянущийся за затравкой жидкий металл в области более низких температур над поверхностью ванны кристаллизуется, наследуя структуру затравки. Для получения симметричной формы растущего монокристалла и равномерного распределения примесей в нем ванна 5 с расплавом вращается со скоростью до 100 об/мин, а навстречу ей с меньшей скоростью вращается монокристалл.

Диаметр растущего монокристалла зависит от скорости выращивания и температуры расплава. Увеличение скорости выращивания ведет к выделению большей теплоты кристаллизации, перегреву расплава и уменьшению диаметра монокристалла, и, наоборот, уменьшение скорости выращивания приводит к уменьшению количества теплоты кристаллизации, понижению температуры расплава и увеличению диаметра монокристалла.

Очень перспективно выращивание монокристаллов в космосе, где удачно сочетаются глубокий вакуум и невесомость. Космиче
ский вакуум ло 10^{13} Па, практически недостижимый в земных условиях, способствует значительной очистке от примесей. Вследствие того, что в невесомости силы гравитации ничтожно малы, в расплавах практически не возникает конвекции, которая в земных условиях вызывает нестабильность параметров роста кристаллов. Нестабильность роста, в свою очередь, служит причиной появления несовершенств кристаллического строения, неоднородности химического состава и свойств кристаллов. Отсутствие конвекции не исключает образования микронеоднородностей, вызванных другими причинами. Однако монокристаллы, выращенные в космосе, совершеннее по структуре, распределению легирующих добавок (примесей) и лучше по свойствам, значительно больше по размерам.

Когда французский ученый О. Вернейль сконструировал свою специальную печь (рис. 7.1) с водородно-кислородной горелкой, все ранние способы получения синтетического рубина были оставлены и началась эра промышленного производства синтетических драгоценных камней. С тех пор и до настоящего времени метод Вернейля успешно применяется для получения не только рубина и различных по цвету сапфиров, но также для производства шпинели, рутила и титаната стронция, что будет описано ниже. Некоторые характерные признаки (изогнутые линии роста и газовые пузырьки), отличающие вернейлевские корунды от их природных аналогов, связаны со спецификой процесса их выращивания, поэтому мы считаем полезным привести его краткое описание.

Наиболее важное условие этого процесса — чистота шихты, а также кислорода и водорода, используемых в горелке. Окись алюминия, основную составляющую корунда, получают из алюмоаммиачных квасцов. Они представляют собой октаэдрические кристаллы двойного сульфата аммония и алюминия, содержащего кристаллизационную воду. Их подвергают перекристаллизации для повышения чистоты, а затем прокаливают в большом тигле при температуре 1100°С. Квасцы разлагаются с образованием аммиака, двуокиси серы и паров воды, которые улетучиваются. Остается осадок — чистая окись алюминия в виде неустойчивой гамма-модификации очень мелкого порошка. Если хотят получить рубин, то в квасцы перед прокаливанием вводят до 8% окиси хрома, вследствие чего прокаленный продукт приобретает бледно-зеленый цвет. Для получения синего сапфира в квасцы добавляют окислы железа или титана. Цвет желтого сапфира создается окисью никеля, александритоподобного корунда — окисью ванадия и т.д. Готовую шихту в виде порошка загружают в бункер, расположенный в верхней части печи. Дно бункера представляет собой сито. Горелка находится в кольцевой камере. Шихта под действием периодического постукивания механическим молоточком по бункеру начинает падать вниз, проходя через пламя; здесь порошок плавится. Расплавленная капля, пройдя через круглую камеру плавления, попадает на керамическую подложку, где сначала образуется большое количество мелких

кристалликов корунда, слагающих конус. Затем пламя в печи регулируют таким образом, чтобы в центре конуса начал расти небольшой стерженек, переходящий кверху в монокристалл. По мере подачи шихты он расширяется, образуя булю обычной формы — сужающийся книзу цилиндр диаметром около 19 мм. Вследствие больших внутренних напряжений буля корунда легко расщепляется по длине на две половинки, которые затем пускают в обработку для использования в ювелирном деле или в технике.

Этим же способом можно выращивать аналоги природной шпинели, используя в качестве шихты окислы алюминия и магния. Полученные кристаллы окрашивают окисью кобальта в синий цвет, окислами марганца — в бледнозеленый и окислами железа — в бледно-розовый цвет. При соотношении окислов алюминия и магния 1:1, как в природной шпинели, буля растет плохо. Самое благоприятное с технологической точки зрения соотношение: 3,5 части

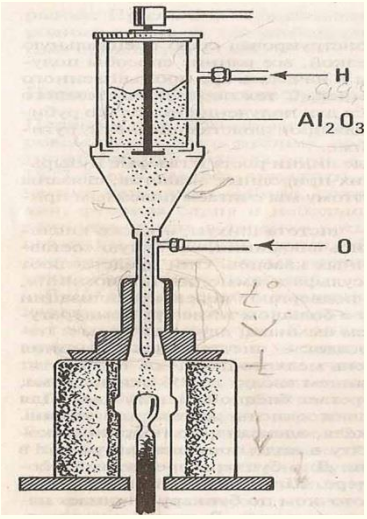


Рис. 7.1. Схема печи Вернейля.

окиси алюминия на 1 часть окиси магния. В результате получается материал, представляющий собой смесь кристаллов шпинели и гамма-модификации окиси алюминия, с которой она изоморфна. Тенденция кубической гамма-А1О к переходу в устойчивую тригональную альфа-А10 (корунд) приводит к возникновению внутренних напряжений в булях, поэтому були синтетической шпинели всегда имеют аномальное двупреломление, хорошо видное при исследовании их между скрещенными поляроидами.

Типичные образцы були корунда и шпинели приведены на рис. 7.2. Були корунда обычно не обладают кристаллической формой, шпинелевые були характеризуются несколько уплощенными гранями кубического кристалла. Верхняя площадка как тех, так и других булей имеет матовую поверхность, сложенную мелкими кристаллами, образующимися в результате ее быстрого охлаждения при выключении горелки. Структуры этой поверхности у булей двух типов легко различаются под лупой. Поверхность корундовой були состоит из мелких перекрывающихся ромбоэдрических чешуек,

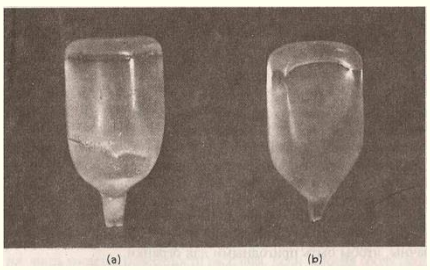
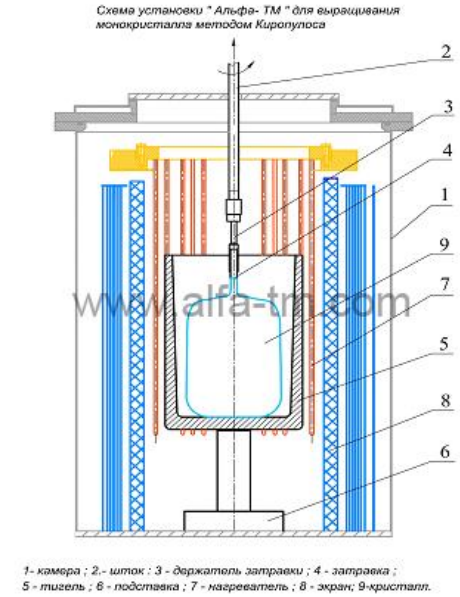


Рис. 7.2. Були корунда (а) и шпинели (Ь).

напоминающих черепицу на крыше, тогда как у шпинелевой були видны цепочки соединенных октаэдров, пересекающихся под углом 90°.
Сш1тетический звездчатый корунд.
В 1947 году появилась серия звездчатых сапфиров и рубинов, изготовленных в виде буль, содержащих, кроме обычно используемых окрашивающих реагентов, примесь титана. Отжиг материалов проводили в интервале температур от 1100 до 1500°С в течение периода времени от 2 до 72 часов. В процессе такой обработки окись титана кристаллизуется в виде коротких мелких кристаллов рутила, ориентированных под углами 120° согласно кристаллохимическим направлениям в решетке корунда.
В кабошонах, обработанных таким образом, чтобы их ось совпадала с оптической осью корунда, видна сверкающая звезда из шести лучей, создаваемая игрой отраженного света. Таким образом метод Вернейля вторгся в область, где природу, казалось бы, невозможно изменить.

В 1926 году С. Киропулос предложил способ по выращиванию крупных монокристаллов, используемых в оптических приборах. Метод Киропулоса относится к методам с неограниченным объемом расплава. Этот метод заключается в том, что выращивание монокристаллов осуществляется непосредственно в расплаве путем плавного снижения температуры. Основное преимущество метода Киропулоса заключается в его технической простоте и надежности. Он экономически выгоден, поскольку возможно очень эффективное экранирование источника нагрева, в нашем случае мы используем на установках «Альфа ТМ» керамические экраны.
Метод Киропулоса позволяет выращивать на наших установках высокосовершенные крупногабаритные монокристаллы лейкосапфира весом 30 кг, 60 кг, 85 кг.
ПРОЦЕСС



Термовакуумная установка «Альфа ТМ» закрывается специальной крышкой, со смотровыми окнами, для наблюдения за ростом монокристаллов. В процессе кристаллизации избыточное тепло отводится потоком воды.
Монокристаллическая затравка, закрепленная с помощью затравкодержателя, в водооохлаждаемом штоке, опускается в расплав находящийся в тигле. На затравке происходит постепенное нарастание кристалла. При этом кристалл как бы врастает в расплав.

Во время роста, шток с затравкодержателем и кристаллом непрерывно поднимается по заданной программе пока кристалл полностью не сформируется. Таким образом, при выращивании лейкосапфира методом Киропулоса диаметр выращенных кристаллов ограничивается лишь размером тигля.

2.5. Аморфное состояние металлов

При сверхвысоких скоростях охлаждения из жидкого состояния (>10^6°С/с) диффузионные процессы настолько замедляются, что подавляется образование зародышей и рост кристаллов. В этом случае при затвердевании образуется аморфная структура. Материалы с такой структурой получили название аморфные сплавы или металлические стекла.

Аморфное состояние обеспечивает металлическим материалам свойства, значительно отличающиеся от свойств соответствующих материалов с кристаллической структурой. Так, аморфные магнитомягкие материалы характеризуются прямоугольной петлей гистерезиса, высокой магнитной проницаемостью и очень малой коэрцитивной силой. При этом магнитные свойства материала малочувствительны к механическим воздействиям на него. Получены аморфные материалы и с высокой магнитной энергией. Удельное электрическое сопротивление аморфных металлических материалов в 2 — 3 раза выше, чем у аналогичных сплавов с кристаллической структурой. Аморфные металлические материалы удачно сочетают высокие прочность, твердость и износостойкость с хорошей пластичностью
и коррозионной стойкостью. Большое практическое значение имеет также и возможность получения аморфных металлов в виде ленты, проволоки диаметром несколько микрометров непосредственно при литье, минуя такие дорогостоящие операции, как ковка, прокатка, волочение, промежуточные отжиги, зачиегки, травление.

Затвердевание с образованием аморфной структуры принципиально возможно практически для всех металлов. В настоящее время аморфная структура получена у более чем 20 чистых металлов и полупроводниковых материалов и более 110 сплавов. Это сплавы легкоплавких (Ри, Sn, А1 и др.), редкоземельных и переходных (Fe, Co, Мп, Cr и др.) металлов. Для образования аморфной структуры переходных металлов к ним необходимо добавлять так называемые аморфообразующие элементы (С, Р, В, N, S и др.). При этом состав аморфного сплава должен отвечать формуле $M_{80}X_{20}$, где М один или несколько переходных металлов; Х-элементы, добавляемые для образования и стабилизации аморфной структуры. Так, известны аморфные сплавы, состав которых отвечает формулам $Fe_{80}P_{13}B_7$; $Fe_{70}Cr_{10}P_{15}B_5$; $Ni_{80}S_{20}$; $Fe_{40}Ni_{40}S_{14}B_6$ и др.

Сверхвысокие скорости охлаждения жидкого металла (>10^6°С/с) для получения аморфной структуры можно реализовать такими способами, как катапультирование капли на холодную пластину, центрифугирование капли или струи, распыление струи газом или жидкостью с высокой охлаждающей способностью и др. Наиболее эффективными способами получения лент, пригодных для практического применения, считают охлаждение жидкого металла на внешней или внутренней поверхностях вращающихся барабанов, изготовленных из материалов высокой теплопроводности, прокатку между холодными валками металла, подаваемого в виде струи.

Тонкий слой аморфного металла получают при расплавлении поверхности изделий лазерным лучом благодаря быстрому отводу теплоты при затвердевании массой основного металла.

Металлические материалы с аморфной структурой можно получить не только при затвердевании из жидкого состояния, но и путем сверхбыстрого охлаждения из газовой среды (парообразного или ионизированного состояния), электролизом и катодным распылением с высокими скоростями осаждения.