

M.B.Babanlı, T.M.İlyası, F.M.Sadıqov, Y.Ə. Yusibov

FİZİKİ-KİMYƏVİ ANALİZİN ƏSASLARI

Universitetlərin kimya fakültələri üçün dərslik

Azərbaycan Respublikası Təhsil Nazirliyi tərəfindən
təsdiq edilmişdir

Bakı Univkersitetinin Nəşriyyatı – 2002

Müəlliflər:

Məhəmməd Baba oğlu Babanlı

Kimya elmləri doktoru, professor, Bakı Dövlət Universitetinin
Ümumi və Qeyri-üzvi kimya kafedrasının müdiri.

Teymur Məhəmməd oğlu İlyash

Kimya elmləri doktoru, Bakı Dövlət Universitetinin professoru

Fuad Mikayıl oğlu Sadıqov

Kimya elmləri doktoru, Bakı Dövlət Universitetinin professoru

Yusif Əmrəli oğlu Yusibov

Kimya elmləri doktoru, Bakı Dövlət Universitetinin professoru

Prof. M.B.Babanlının redaktəsi ilə

Rəyçilər

İmir İlyas oğlu Əliyev

Kimya elmləri doktoru, AMEA-nin Qeyri-üzvi və fiziki-kimya
institutunun laboratoriya müdiri

Mahmud Rüstəm oğlu Allazov

Kimya elmləri namizədi, Bakı Dövlət Universitetində "Qeyri-üzvi
materialşünaslıq" ETL-in müdiri

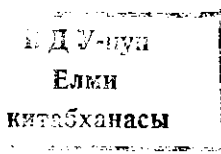
M.B.Babanlı, T.M.İlyash, F.M.Sadıqov, Y.Ə.Yusibov

**Fiziki-kimyəvi analizin əsasları. "Alt məktəblər üçün dərsliklər
və dərs vəsaitləri seriyasından". Bakı: Bakı Universitetinin
nəşriyyatı, 2002, 250 s.**

Dərslik 7 fəsildən ibarət olub ali məktəblərin bakalavri və magistr
təhsil proqramları əsasında tərtib olunmuşdur. Dərslik Universitetlərin
kimya, Neft Akademiyasının kimya texnologiya, Texniki Universitetin
metallurgiya fakültəsinin tələbələri üçün nəzərdə tutulmuşdur.

Dərslikdən aspirantlar, dissertantlar, doktorantlar və bu sahədə çalışan
digər mütəxəssislər də istifadə edə bilərlər.

B $\frac{2008400000}{658(07)-024}$ - 24 - 2002



© Bakı Universitetinin Nəşriyyatı – 2002

FİZİKİ-KİMYƏVİ ANALİZ

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

Bəzi hallarda fiziki-kimyəvi analizi analitik kimyada geniş inkişaf tapmış bölmə olan miqdari, vəsfi analizin fiziki-kimyəvi metodları ilə səhvən ümumiləşdirirlər. Ona görə də əvvəlcə fiziki-kimyəvi analizin mahiyyəti, məqsədi və onun qarşısında duran vəzifələrin araşdırılması zəruridir.

Mahiyyəti. Təbiət qanunu hesab edilən kimyəvi elementlərin dövrü 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 dövrü surətdə asılıdır. Bu asılılıq müəkkəb maddələrdə də müşahidə edilmiş və bir sıra xassələrin tərkibdən asılı olduğu müəyyənləşdirilmişdir. Beləliklə, tərkib-xassə məsələləri araşdırılmağa başladı. Tərkibdən asılı olaraq, xassənin dəyişməsi qanunaüğunluq müəyyənləşdirməklə onların biri məlum olduqda, digərini təyin etməyə imkan yaradır.

Klassik sintez üsulundan fərqli olaraq, yeni fiziki-kimyəvi analiz üsulu yarandı ki, onun banisi olan N.S.Kurnakova görə aşağıdakı təyinat verildi:

Fiziki-kimyəvi analiz ümumi kimyanın bir bölməsi olmaqla, o tarazlıqda olan sistemin tərkibi və xassələri arasında asılılığı təyin etməklə, tərkib-xassə diaqramlarının qrafiki təsvir etməyə imkan verir. Bundan sonra fiziki-kimyəvi analiz ilk dəfə elmə 1913-cü ildə akademik N.S.Kurnakov tərəfindən daxil edilmişdir.

Fiziki-kimyəvi analizin əsas məqsədi kimyəvi tarazlıqda olan sistemdə tərkib, temperatur və təzyiqli dəyişdikdə baş verən faza dəyişikliklərini-fazaları ayırmadan müəyyən etməkdir. Lakin bu və ya digər faza dəyişikliyinə səbəbini araşdırmaq üçün fiziki-kimyəvi analizin nəticələri kifayət deyildir. Bunun üçün digər elm

Fiziki-kimyəvi analiz

sahələrinin ümumi kimya və fizikanın quruluş və məhlullar nəzəriyyəsinin, bəzi hallarda analitik kimyanın və s. köməyinə müraciət etmək lazımdır.

1. Fiziki-kimyəvi analizin əsas vəzifəsi həndəsənin qanunlarına əsasən tərkib-xassə arasındakı asılılığı müəyyən təzyiqlə və temperatur şəraitində qrafik 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. Onunla fazaların sərhədi, birgə mövcudluğu müəyyənləşdirilir və maddə hissəcikləri arasında qarşılıqlı təsirin mahiyyəti aşkar olunur.

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

3. Qarışıqlar və məhlulların (bərk və maye) kimyada və texnikada özlərinə məxsus tətbiq sahələri olduqları üçün diaqramlarda onların sahələrinin müəyyənləşdirilməsi də vacib məsələdir.

4. Təbiətdə və texnikada fərdi birləşmələr adətən çox nadir hallarda davamlı olduğu üçün qarışıqların öyrənilməsi bir sıra təbii proseslərin və ya sənayedə gedən fiziki-kimyəvi çevrilmələrin öyrənilməsində zəruri olan informasiyalar verir.

5. Hal diaqramlarını düzgün oxumaq və onları qurmaq, onların təsvirlərini aydınlaşdırma, eləcə də üzərində təcrübə 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.Konovlovun (1884) işlərinə əsaslanır. Lakin fiziki-kimyəvi analizin bir elm sahəsi kimi formalaşması N.S.Kurnakova aid edilməlidir. O, tərkib-xassə diaqramlarının öyrənilməsində istifadə edilən üsulları ümumiləşdirərək, diaqramların həndəsi xüsusiyyətlərini

Giriş

lörinin analiz üsullarını vermişdir. N.S.Kurnakovun işləri kimyəvi maddə haqqındakı anlayışlara yenilik gətirməklə, fiziki-kimyəvi diaqramların öyrənilməsinə geniş yol açır.

Hər bir elm sahəsinin yarandığı kimi fiziki-kimyəvi analizdə fiziki-kimyayın, termodinamikanın, riyaziyyat, həndəsə, fizika və kimyanın ümumi qanunları əsasında ilk rüşeym kimi, onların daxilində inkişaf etməyə başlamışdır.

Məlumdur ki, XIX əsrin başlanğıcında artıq kimyaçıların əlində bir sıra ümumi qanunlarla yanaşı, məsələn, maddə kütləsinin və enerjisinin saxlanması qanunu (M.V.Lomonosov, L.vuazye, İ.V.Rixter), tərkibin sabitliyi qanunu (J.L.Prust, 1796-1806) həm də çoxlu miqdarda yeni maddələrin sintezi və xassələri haqqında məlumat var idi. Bunların əsasında bir sıra mühüm ümumiləşdirmələr yaranmağa başlandı. Məsələn, Avoqadro, Jerar, Kanissaronun (1858) atom-molekul nəzəriyyəsi, Butlerovun (1861) üzvi birləşmələrin kimyəvi quruluş nəzəriyyəsi, D.İ.Mendeleyevin (1869) dövrü qanunu XIX əsr məhsullarıdır.

Lakin hələ də bəzi məsələlərin tam öyrənilməsi səbəblərinin aydınlaşdırılması mümkün olmamışdır, belə ki, məhlulların təbiətini, dəyişən tərkibli birləşmələrin (silikatlar, şüşələr, çoxkomponentli orqanik birləşmələr) mahiyyətini, davamsız birləşmələrin olmasını və s. tərkibin sabitliyi qanunu izah edə bilmirdi.

Prust ilə Bertolenin (1802-2808) sabit və dəyişən tərkibli maddələr sahəsində mübahisəsi, D.İ.Mendeleyevin ondan əvvəllərdə mövcud olan nəzəriyyələrdən fərqli olaraq məhlullara kimyəvi birləşmə kimi baxması fikri aydınlaşdırılmamışdır.

Buna görə də kimyəvi birləşmə, məhlul, faza, qarışıqlı nüvə və s. məsələləri aydınlaşdırmaq üçün fiziki üsullardan istifadə edilməsi zərurəti meydana çıxır.

Hələ XVIII əsrdə Lomonosov kimya, fizikanın və həndəsənin sıx əlaqəsini tədqiq edərək söyləmişdir ki, kimyaçıları bu asılılıqlardan istifadə etsələr, belə nailiyyətlər əldə edə bilərlər.

1819-cu ildə Gey-Lüssak duzların suda həll olmasının temperatur asılılığını öyrənmiş və demək olar ki, müvafiq diaqramlara oxşar həll olma diaqramlarını müəyyən etmişdir.

D.İ. Mendeleyev (1865-1887) məhlulların sıxlığı və başqa fiziki xassələrini öyrənməklə məhlulların kimyəvi nəzəriyyəsini vermiş,

Fiziki-kimyəvi analiz

tərkib-xassə diaqramında səciyyəvi nöqtələrin olmasını göstərmişdir.

Fiziki-kimyəvi analizin inkişafının ikinci dövrü XIX əsrin axırı və XX əsrin əvvəllərində N.S.Kurnakovun və S.F.Jemçujinin (1900-1912) işləri ilə başlayır. Onlar bir sıra ikili maye sistemlərin tərkib-özlülük diaqramlarını öyrənmiş və orada səciyyəvi nöqtələrin olmasını göstərmişdirlər. Sistemdə bu nöqtələrdə faza dəyişikliyi olduğunu qabaqcadan müəyyən etmişlər. Metallardan ibarət sistemlərdə də tərkiblə bir sıra mexaniki xassələr – bərkliyin, kövrəkliyin və s. asılılığı ayrı-ayrılıqda sınıq-səciyyəvi (xüsusi) nöqtələri qeydə alınmış və burada (1910) faza çevrilişi olduğu göstərilmişdir.

Hələ 1898-ci ildə N.S.Kurnakov öz təcrübə işlərinə komponentləri metal olan sistemlərdə tərkib-ərimə temperaturu asılılığını, yəni ərimə diaqramlarını daxil etmişdir. Ərimə diaqramı temperatur-təzyiq-tərkib diaqramının xüsusi halı olmaqla, burada xassə-temperatur eyni zamanda tarazlıq amillərindən biridir. Tərkib-xassə diaqramındakı xassə tarazlıq amillərindən-temperatur və təzyiq olduqda alınan asılılıq hal diaqramı adlanır.

Lakin fiziki-kimyəvi analizi heterogen tarazlıq təlimindən fərqləndirən cəhət odur ki, o xassə olaraq temperatur və təzyiqdən digər amilləri mexaniki və s. xassələrin öyrənilməsi tələbini zəruri şərt kimi qəbul edir. N.S.Kurnakov göstərir ki, birləşmənin kimyəvi təbiətini tam səciyyələndirmək üçün hal diaqramı tərkib-xassə diaqramları ilə tamamlanır.

V.Ç.Roberts-Austen birinci olaraq yüksək temperaturda bərk məhlullar əmələ gətirən gümüş-mis sisteminin ərimə diaqramını nəşr etdirmişdir. Bir sıra duz sistemlərinin ərimə diaqramlarını və duz-su sistemlərini öyrənmiş Netri (1876-1884) birinci dəfə evtektika məfhumunu vermişdir. Ona görə evtektika sistemini ən aşağı temperaturda əriyən və nonvariant tarazlıqda olan qarışıq halıdır. XIX əsrin ikinci yarısında termodinamikanın, xüsusilə C.V.Gibbsin (1873-1876) əsərləri, faza, komponent, sərbəstlik dərəcəsi məfhumlarının aydınlaşdırılması və fazalar qaydasının kəşf edilməsi fiziki-kimyəvi analizin meydana çıxmasına bilavasitə zəmin olmuşdur.

Giriş

Kimyəvi və faza çevrilmələrinin mahiyyətini aydınlaşdırmaqda fazalar qaydasının həlledici əhəmiyyəti oldu. Rozebonun (1888-1911) nəzəri və təcrübə işləri, həm də $\text{CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3\text{-H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3\text{-HCl-H}_2\text{O}$ sistemlərinin hal diaqramlarının qurulmasının əhəmiyyəti xüsusilə qeyd edilməlidir.

1887-ci ildən başlayaraq Vant-Hoff və əməkdaşları çoxkomponentli sistemləri öyrənməklə Stassfurt yataqlarında duzların çökməsi prinsipini aydınlaşdırmışdır.

Rusiyada V.F.Alekseyev (1879) mayelərin həll olmalarını öyrənmək üsulunu vermiş, qarşılıqlı həllolma qanunauyğunluqlarını müəyyənləşdirmişdir. Bir az sonra D.P.Konovalev (1884) maye sistemlərin buxar təzyiqi qanunlarını kəşf etmiş, İ.F.Şreder (1890) həllolmanın temperaturdan asılılığının hesablanması üsulunu vermişdir.

Rus metallurqlarından P.A.Anosov (1931) birinci dəfə örüntülərin öyrənilməsində mikroskopdan istifadə etmiş, D.K.Çernov (1868) isə örüntülərin keyfiyyətinə termiki işləmənin təsirini göstərmişdir.

1890-ci illərdə Rusiyada yerli xammalın emalı, kimya sənayesinin və metallurgiyanın inkişafı fiziki-kimyəvi analiz sahəsində işlərin inkişafı ilə bir vaxta düşür.

Peterburq Dağ institutunda metallardan ibarət sistemlərin öyrənilməsi (1898) bir az sonra bu məsələlər sahəsində işlərin Peterburq politexnik institutunda (1903) və Elmlər Akademiyasında (1915) daha geniş elmi-tədqiqat istiqamətində inkişafı başlandı.

1903-cü ildə N.S.Kurnakov təcrübəyə temperatur istifadə qeydedicisi termiki rəqistratoru (pirometri) daxil etdi ki, bu cihaz da indiyə kimi təkmilləşərək fiziki-kimyəvi analizdə əsas tədqiqat cihazı kimi geniş tətbiq edilir.

Riqa politexnik institutunun professoru Tamman (1902) heterogen tarazlıq sahəsində nəzəri işlərə başlamış və faza dəyişikliklərinə temperatur ləngimələrinin maddənin miqdarından asılılığını müəyyənləşdirmişdir. Bu hal-hazırda "Tamman üçbucağı" adlanan məfhum kimi ərimə diaqramlarının qurulmasında geniş istifadə edilir.

B.N.Menşutkin (1908-1905) termiki analiz üsulu ilə bir sıra üzvi maddələr tədqiq etmiş və bir çox reaksiyaların mexanizmini

Fiziki-kimyəvi analiz

aydınlaşdırmışdır. Öldə edilmiş nəzəri və təcrübi nəticələri ilk dəfə N.S.Kurnakov (1914) ümumiləşdirərək "Kimyəvi birləşmə və inaid" əsərinin yazır. Orada müəyyən tərkibli birləşməni səciyələndirən sinqulyar və ya xüsusi nöqtələr, daltonid və bertollidlər haqqında anlayışları elmi ədəbiyyata daxil etmişdir.

N.S.Kurnakov və S.F.Jemçujny (1910) "Bərk cisimlərin bərkliyi və axıcılıq nəzəriyyəsi" əsərində fiziki-kimyəvi avnaliz məflumunun müəyyənəşdirərək yazırlar: "Nəzəriyyə və təcrübənin birgə və fasiləsiz əlaqəliliyi nəticəsində gözlərimiz qarşısında kimya elminin fizika ilə sərəhəddində kimyəvi xassələr arasındakı asılılıq əsasında bir və çoxkomponentli sistemlərin təbiəti aşkarlanır. Bu sahəni fiziki-kimyəvi analiz adlanımaq olar".

Sovet hakimiyyətinin ilk günlərindən (1918-ci il 11 may) akademiyanın nəzdində fiziki-kimyəvi analiz institutu (FKAI) yarandı. Burada metallardan ibarət sistemlərlə yanaşı bir sıra duz-su sistemləri öyrənilməyə başlandı. Nəticədə ölkənin duüz ehtiyatlarından SSRİ-nin ayrı-ayrı rayonlarında Kara-Boğaz-Göl körfəzinin, Krımın və Sibirin duz göllərinin, Solikamsk duz yataqlarından istifadə edilməsi yolları müəyyənəşdirildi.

"Dəniz sisteminin" tərkibinə daxil olan Na, Mg/Cl, SO₄-H₂O dördlü qarşılıqlı sistem öyrənildi və müəyyən edildi ki, hidratların və ikiqat duzların əmələ gəlməsi mübadilə reaksiyasının gətməsinə əsaslı dərəcədə təsir göstərir. Eyni zamanda, filizlər, boksitlər, dəmir və manqanın təbii birləşmələri öyrənilməyə başlandı.

P.Y.Saldau (1917-1952) ərintilərin kimyəvi təbiətini öyrənməkdə elektrik keçiriciliyi üsulundan istifadə etmişdir.

A.Q.Berqman 1920-ci ildən başlayaraq duz ərintilərindən və məhlullarından ibarət qarşılıqlı dönən sistemləri öyrənmiş və 1928-ci ildən onların fiziki-kimyəvi təsnifatını vermək təşəbbüsü göstərir.

N.İ.Stepanov (1924-1925) kimyəvi diaqramların riyazi üsulunu, yəni bu növ diaqramların (miqdarı tərəfini işləmiş, birinci əfə olaraq kimyəvi tarazlıq təlimi əsasında tərkib-xassə diaqramlarının analizindən tərkiblə kimyəvi davamlılıq arasında əlaqələri izah etmişdir.

Sonralar N.S.Kurnakov nəzəri və təcrübi işləri ümumiləşdirərək «fiziki-kimyəvi analizə giriş» kitabını yazıfr.

Giriş

1934-cü ildə FKAI ilə "Platin" institutu birləşdirilərək SSRİ EA Ümumi və Qeyri-üzvi kimya institutu adlandırıldı ki, hal-hazırda həmin institut N.S.Kurnakovun adı daşıyır.

Nəhayət, fiziki-kimyəvi analizin sonuncu inkişaf dövrünə onun müxtəlif elm sahələrinə daxil olmaqla elmi tədqiqat üsulu kimi istifadə eilməsini aid etmək olar:

1. Duz sənayesinin (qalurgiya) bütün sahələrində fiziki-kimyəvi analizin nəticələri təcrübi əhəmiyyətli məlumat kimi istifadə edilir.

2. Metallurgiyanın əsasını hal diaqramlarının nəticələri təşkil edir Fe-C sisteminin və Fe-Me (Me aşqar elementləri kimi) diaqramları polad, çuqun və bir sıra yeni növ poladların alınmasının elmi əsasını təşkil edir.

3. Yeni maddələrin və xüsusilə materialların sintezi təmizlənməsi texnologiyasının məsələn, ifrat və yarımkəçiricilər, örüntülər, bərk maddələr texnologiyasının elmi əsası fiziki-kimyəvi analizlə bağlıdır.

4. Bir sıra geoloji proseslərin izahı, maddələrin birgə mövcudluğu prinsipləri (qenezis), təcrübi geokimya və təbiətdə təsadüf edilən maddələr, onların mübadikəsi və qanunauyğunluqlarının meydana çıxmasında fiziki-kimyəvi analiz üsulundan geniş istifadə edilir.

TERMODİNAMİKA VƏ KİMYƏVİ TARAZLIQ TƏ'LİMİNİN ƏSASLARI**1.1. Bir sıra fiziki – kimyəvi analiz terminlərinin izahı**

Maddi sistem. Fəzanın bu və ya digər məqsədlə maddə və ya maddələr mövcud olan ayrılmış hissəsi *maddi sistem*, fəzanın özü isə *mühit* adlanır. Sistemlər iki qrupa ayrılır: termodinamik və fiziki – kimyəvi sistemlər.

Termodinamik sistem o sistemlərə deyilir ki, hissəciklər arasında müəyyən enerji mübadiləsi mövcud olsun. Lakin 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 maddi sistem verilmiş və bunların tərkibi a, b, c, d stexiometrik miqdarlarından ibarətdir. Əgər mübadilə A ilə B, B ilə C, C ilə D arasında gedirsə, bu bir vahid sistem hesab edilə bilər. Göründüyü kimi, burada A ilə C, B ilə D arasında bilavasitə maddələr mübadiləsinin olması vacib deyildir.

Lakin A ilə B və C ilə D arasında maddələr mübadiləsi olarsa, burada iki qarışıq sistem vardır: A – B və C – D sistemləri. Burada «-» sistemi göstərən şərti işarədir.

Maddi sistemə misal olaraq: dibində bərk buz fazası olan məhlulu və onun üzərindəki buxarı göstərmək olar. Burada bərk buzla məhlul arasında, məhlul ilə onun üzərindəki buxar fazası arasında maddə mübadiləsi olduğundan onlar vahid sistem təşkil edirlər. Qızılın civədə məhlulu, yaxud qızılın artıqlığını yuxarıdakı duz məhluluna daxil etsək, iki qarışıq sistem alırıq: birinci - bərk duzla məhlul; ikinci - qızılın artığı olan civədə qızılın məhlulu. Maddi sistemləri sadəlik üçün sistem adlandırırırlar və maddi sözünü ixtisar edirlər.

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

Termodinamika və kimyəvi tarazlıq təliminin əsasları

Adiabatik sistem. Əgər sistem xarici mühitlə istilik mübadiləsi edə bilmirsə, belə sistem *adiabatik sistem* adlanır.

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

Homogen və heterogen sistemlər. Əgər sistemin daxilində sərhəd ayrılma səthi yoxdursa, *homogen*, sərhəddə 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 mə'lumdur: stasionar və tarazlıq halları.

Əgər sistemin halı vaxtdan asılı olaraq dəyişmirsə, o stasionar sistemdir. Əgər sistemin halı vaxtdan asılı olaraq dəyişmirsə, həm də bu dəyişməməzlik xarici təsirlərdən asılı deyilsə, termodinamiki tarazlıq və ya sadəcə olaraq tarazlıqda olan sistem hesab olunur. Beləliklə, tarazlıq halı stasionar halın xüsusi formasıdır. Stasionar ümumi, tarazlıq isə onun xüsusi halıdır.

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

Məsələn, fərz edək ki, bir metal çubuq götürmüşük. Onun bir ucunu müəyyən bir temperatura qədər qızdırırıq, o biri ucunu isə müəyyən temperatura qədər soyuduruq. Müəyyən vaxt müddətində stasionar hal yaranır. Belə ki, çubuğun hər bir nöqtəsində xarici mühitin təsiri ilə parametrlər sabit saxlanılır, deməli, stasionar hal əldə edilmişdir. Bu tarazlıq halı sayıla bilməz, çünki, bütün nöqtələrdə temperatur eyni deyildir. Metal çubuğun hər bir nöqtəsində müəyyən olan və sabit olan sonsuz miqdarda temperaturlar bərabərləşərək, onun istilik halını xarakterizə edir.

Eyni qazla dolu iki tutumu boru ilə birləşdirib, nasos vasitəsilə hər bir rezervuarın üzərində bir – birindən fəqli sabit təzyiq yaradırıq. Bu zaman boru ilə qaz axını baş verəcəkdir.

Hər bir tutumda təzyiqin sabit qalması bu axın ilə təmin edilir. Lakin götürülmüş hər hansı aralıq halın bir nöqtəsində təzyiqin qiyməti sabit qalarsa, sonsuz sayda belə nöqtələr mövcud olacaqdır.

I Fəsil

Bu işə stasionar halın maliyyətinə uyğun gəlir. Lakin burada hər bir nöqtədə təzyiq sabit saxlandığı halda, həmin nöqtələr uyğun təzyiqlərin qiyməti sonsuz sayda müxtəlifdir. Deməli, burada tarazlıqdan deyil, stasionar haldan söhbət gədir.

Tarazlıq halında sistemin ayrı – ayrı nöqtələrində təzyiq və temperatur sabit qalmaqla onlar qiymətə bərabər olmalıdır. Beləliklə, stasionar hal sonsuz sayda tarazlıq hallarının toplusudur.

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

Dinamik tarazlıq. Eyni zamanda sistemdə bir – birinə əks gedən proseslərin sürəti biri digərinə bərabər olursa, yeni proseslərin sürətləri eyni sifra bərabər olursa, belə tarazlıq *dinamik tarazlıq* adlanır. Buna misal, dönmə kimyəvi reaksiyalar və ya mayenin üzərindəki buxarla əmələ gətirdiyi sistemdə yaranan tarazlıq ola bilər; bu zaman sistemin hal parametrləri sabit saxlanılmalıdır.

Proseslər: tarazlıq və dönmə, dönməyən proseslər. Fərz edək ki, şaquli vəziyyətdə silindrə doldurulmuş qaz porşenlə bağlanmış və qaz üzərindəki təzyiq hər hansı m qiymətli yüklə müəyyən halda saxlanılır. Əgər yükü qismən azaltsaq, qazın təzyiqi müvafiq sürətdə azalacaq və o genişlənəcək; nəhayət təzyiqin qiyməti xaricdən istiqamətlənən yükə bərabər olduqda sabitləşəcək.

Lakin bu baxımdan proses tarazlıq halı deyil, çünki burada tarazlıq qazın genişlənməyə başladığı və genişlənmənin qurtardığı vaxtlardan yaranır. Bütün tarazlıq halı işə tarazlıq halı deyildir. Lakin bu dönmə prosesi tarazlıq halına yaxınlaşdırmaq olar. Bunun üçün yükü sonsuz kiçik miqdarda azaltmaq lazımdır, porşenə təsir edən qüvvə nə qədər kiçik olsa, tarazlıq halı daha çox yaxınlaşmış olur. Beləliklə, tarazlıq prosesi zamanı sistemdə işin qiyməti maksimum olur. Ancaq tarazlıq prosesi zamanı düz və əks istiqamətli proseslər eyni hallardan keçir. Lakin biz porşendən yükü müəyyən miqdarda götürdükdə porşenə yaxın yerdə qazın sıxlığı kəskin azalacaq, ondan

Termodinamika və kimyəvi tarazlıq təliminin əsasları uzaq tərəfdə isə az dəyişəcək. Əvvəlki hala qayıtmaq üçün götürdüyümüz yükü geriye qaytarıb porşenin üzərinə qoyuruq. Porşen hərəkət edərək, qazı sıxacaqdır, bu zaman genişlənmədən fərqli olaraq porşenə yaxın hissədə qaz daha sıx olacaq, daxildə isə nisbətən seyrək olacaq və sıxlıq tədricən bərabərləşəcək. Deməli, əvvəlki hala qayıtdıqda, genişlənmədən fərqli hal baş verir. Belə proseslərə *dönən proseslər* deyilir. Lakin tarazlıqda olan proseslər zamanı düz və əks proseslər eyni hallarda dəyişmə yolları ilə getməlidir. Buna görə də tarazlıq proseslərini dönən proses adlandırmaq düzgün deyildir. Həqiqətdə bunlar bir - birindən fərqlənən proseslərdir.

Dönən proses dedikdə, biz nəzərdə tuturuq ki, son haldan əvvəlki hala qayıtma prosesi baş verir. Dönən prosesin şərti odur ki, onu yaradan ayrı - ayrı proseslər tarazlıqda olmalıdır. Bu aralıq, kiçik proseslərin biri belə qeyri - tarazlıq halında olsa, bu dönən proses olmur. Məsələn, boşluqda genişlənən qaz; bu dönməyən prosesdir. Ögər qaz tarazlıqda genişlənsə, biz bu zaman müəyyən iş alırıq, sonra həmin işi sorf etməklə əvvəlki hala qayıdırıq, bu dönən prosesdir.

1.2. Termodinamiki və kimyəvi potensial. Onların tarazlıq təliminə tətbiqi.

Əvvəlcə hal funksiyalarını aydınlaşdırıq. Qiyməti tamamilə hal parametrləri ilə müəyyənləşdirilən funksiyalar - hal funksiyalarıdır.

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

Fiziki - kimya kursundan mə'lumdur ki, sistemin daxili enerjisi (U), sərbəst enerjisi (G , F), mütləq temperatur (T), entropiya (S) və entalpiya (H) arasında asılılıq

$$U_p = H = G + TS, (P = \text{const}, T = \text{const})$$

$$Q_v = U = F + TS (V = \text{const}, T = \text{const})$$

tənlikləri ilə müəyyənləşdirilir. Buradan sərbəst enerji $F = U_p - TS$, yaxud $G = U_p - TS$ ifadələri ilə müəyyən edilir.

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

I Fəsil

$F + PV = G$ funksiyası izobar – izotermik və ya sadəcə olaraq izobar potensial, yaxud Gibbs enerjisi adlanır və G ilə işarə edilir. İzobar potensial G – də hal funksiyasıdır. Tarazlıqda olan sistem üçün onların qiyməti

$$\left. \begin{aligned} dU &= TdS - pdV \\ dF &= -pdV - SdT \\ dG &= Vdp - SdT \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

tənlilər sistemində hər hansı kiçik dəyişikliyə uyğun olaraq ifadə olunur. Bu funksiyaların differensiallarının termodinamikada ən böyük rolu olduğu halda, bu tənlilərə kütlə daxil olmadığından kimyəvi çevrilmələr baş verən hallarda onlardan istifadə etmək qeyri-mümkündür. Ögər sistemdə kimyəvi çevrilmələr gedirsə, o zaman kütlə dəyişmələrini də nəzərə almaq lazımdır.

(1) ifadələrə $\sum \mu dV$ əlavə edilərsə (2) ifadələri alınır:

$$\left. \begin{aligned} dU &= TdS - pdV + \sum \mu dV \\ dF &= -pdV - SdT + \sum \mu dm \\ dG &= Vdp - SdT + \sum \mu dm \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

Buradakı müənasiblik əmsalları kimyəvi potensialdır və μ ilə işarə edilir, m isə kütlədir, U, F, G hal funksiyaları olduğundan onlar tam differensialdır. Ona görə də (2) tənlilər sistemindən i –ci komponenti üçün μ_i – kimyəvi potensial aşağıdakı ifadələr ilə müəyyənləşdirilir:

$$\mu_i = \left(\frac{dU}{dm_i} \right) \Big|_{S, v, m_1, m_2, \dots, m_{i-1}, m_{i+1}, \dots, m_k}$$

$$\mu_i = \left(\frac{dF}{dm_i} \right) \Big|_{T, v, m_1, m_2, \dots, m_{i-1}, m_{i+1}, \dots, m_k}$$

$$\mu_i = \left(\frac{dG}{dm_i} \right) \Big|_{p, T, v, m_1, m_2, \dots, m_{i-1}, m_{i+1}, \dots, m_k}$$

Bu tənlilər yalnız indekslərin sabitliyi şəraitində ödənilmiş olur. Sabitlik isə [...] işarəsi ilə göstərilir.

Termodinamika və kimyəvi tarazlıq təliminin əsasları

i -ci komponentin dm_i qədər kütlə dəyişikliyi zamanı sistemin enerji dəyişiklikləri μ_i , dm_i ilə müəyyən olunur. Buna görə kimyəvi potensial μ_i , temperatur və təzyiqli kimi intensivlik amilidir, dm (ekvivalentlik) isə tutum amilidir.

Kimyəvi potensial sistemin hal funksiyası olmaqla müəyyən temperatur, təzyiqli və qatılıqda müəyyən qiymət alır.

Əgər kimyəvi tənlikdə formula övəzinə reaksiyada iştirak edən hər bir maddənin kimyəvi potensialının qiymətini yazsaq və bu zaman bərabər qiymət alsaq, deyə bilərik ki, müəyyən temperatur və təzyiqli (və ya həcmdə) sistem tarazlıqdadır. Beləliklə, tarazlıq şərtlərindən biri də kimyəvi potensialın bərabərliyi.

Əgər maddənin miqdarını qramlarla işarə etsək, xüsusi kimyəvi potensial $-\mu^{xüs}$, mollarla ifadə etsək, molyar kimyəvi potensial $-\mu^{mol}$ adlanır.

Əgər maddənin kütləsini m , molların sayını n ilə işarə etsək, o zaman $\mu^{xüs}dm = \mu^{mol}dn$ olur. Buradan

$$\frac{dm}{dn} = \frac{\mu^{mol}}{\mu^{xüs}} \quad (3)$$

$$\frac{dm_i}{dn_i} = M_i \text{ yə'ni } M_i \text{ maddənin molekullar kütləsi olduğundan} \quad (3)$$

tənliklər sistemindən $\frac{\mu_i^{mol}}{\mu_i^{xüs}} = M_i$ və ya $\mu_i^{mol} = \mu_i^{xüs} \cdot M_i$ (4) alınır.

Beləliklə i komponentin molyar kimyəvi potensialı, xüsusi kimyəvi potensialla molekullar kütləsinin hasilinə bərabərdir.

Kimyəvi potensial hal funksiyaları kimi eyni fiziki mə'nə daşıdığından onun vasitəsilə bir sıra mühüm məsələləri nəzəri olaraq hesablamaq mümkündür.

Sistemin istilik və mexaniki tarazlıqda olması üçün bütün fazalarda temperatur və təzyiqli qiyməti bərabər olmalıdır. Belə halda, bir fazadan başqasına maddə keçə bilər. Əgər sistemdə maddə mübadiləsi yoxdursa, o zaman xüsusi kimyəvi potensial sistemin tarazlıq halında bütün fazalarda bərabər olmalıdır. Deməli, kimyəvi

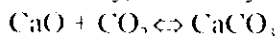
I Fəsil

potensialın intensivlik faktoru kimi, cəyniliyi də tarazlıq şərtlərindən biridir.

1.3. Fazalar qaydası. Komponent, faza və sərbəstlik dərəcəsi.

Fazalar qaydasının çıxarışını izah etməzdən əvvəl, komponent, faza, sərbəstlik dərəcəsi mövhumlarının tə'yinini 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 arasında aşağıdakı tənlik üzrə kimyəvi reaksiya baş verə bilər:



Bu halda bütünlüklə sistemin əmələ gəlməsi üçün CaO və 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 gətmirsə, komponentlərin sayı tərkib hissələrini əmələ gətirən maddələrin sayına bərabər olur. Lakin reaksiya gedirsə, maddələrindən 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 s. komponentli olurlar, müvafiq olaraq onlar birkomponentli (unar), ikikomponentli (ikili və ya binar), üçkomponentli (üçlü və ya ternar) və s. sistemlər adlanırlar.

Faza öz aralarında tarazlıqda olan homogen (bircinsli) görünən, yaxud təsəvvürdə sərhədlənən maddi varlıqdır. Beləliklə, heterogen sistem bir neçə fazadan, homogen sistem cəyni aqreqat halda mövcud olan fazalardan ibarətdir. Əgər sistemdə tərkib və termodinamiki

Termodinamika və kimyəvi tarazlıq təliminin əsasları
xassələrinə görə eyni olan bir neçə faza varsa, onların hamısı bir faza hesab olunur.

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

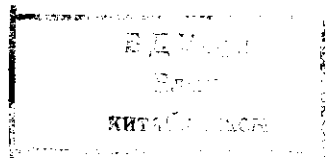
NaClO_3 –ün sağa və sola fırlanan optiki izomerlərinin kristalları bir fazalı hesab edilir, çünki burada termodinamik xassələr eynidir. Onların optiki xassələrindəki fərq kristalların quruluşu ilə əlaqədardır. Onların məhlulları polyarizasiya müstəvisini fırlatır, kristallaşanda isə izomerlərin qarışığı çökür.

Çaxır turşusunun sağa və sola fırlanan izomerləri isə iki komponent hesab edilir, çünki onların məhlulları polyarizasiya müstəvisini müxtəlif istiqamətdə fırladır, kristallaşma zamanı isə ilkin izomer çökür.

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 və üzərində su buxarı olan sistemi götürsək, bu zaman əgər hər hansı təzyiqliyi götürsək, ixtiyari temperaturu götürə bilmərik, yəni hər bir təzyiqliyi müvafiq temperatur və ya əksinə hər bir temperatura uyğun ancaq bir təzyiqliyi götürə bilərik. Deməli, su və su buxarından ibarət sistemi tarazlıqda saxlamaq üçün ancaq bir parametri istənilən kimi dəyişə bilərik. Ancaq tək sudan ibarət sistemdə isə hər temperatur üçün müəyyən intervalda təzyiqliyi dəyişə bilər, yəni iki parametr dəyişilsə, maye su sistemi tarazlıqda olaraq, saxlana bilər.

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

Termodinamik sərbəstlik dərəcəsi və ya sadəcə olaraq sərbəstlik dərəcəsi termodinamik tarazlıqda olan sistemin əl əsli olmayan parametrlərinin sayıdır ki, onları sərbəst dəyişməklə müəyyən intervalda istənilən qiymət ala bilər və bu zaman fazaların sayı, sistemin hali, yəni tarazlığı dəyişmişdir. Başqa sözlə, sərbəstlik dərəcəsi – sistemin əsli olmayan sərbəst dəyişən parametrlərinin sayıdır. Başqa parametrlər isə onun funksiyasıdır. Beləliklə, sərbəstlik dərəcəsinin sayı, sistemin tarazlıq halını sosiyyələndirən



I Fəsil

parametrlərdən neçəsinin faza tarazlığı dəyişikliyi baş vermədən sərbəst dəyişməsi mümkün olan kəmiyyətdir.

Fazalar qaydasının çıxarılması. Fərz edək ki, komponentlərin sayı k , fazaların sayı φ olan sistemə baxılır. Şərti olaraq komponentlərin sayını indekslə -- rəqəmlə aşağıda, fazaların sayını isə üstlü kəmiyyət kimi yuxarıda işarələyirlər.

Hər hansı fazada komponentlərin kütləsi $m_1, m_2, m_3, \dots, m_k$ olsa, bütün fazanın kütləsi $m_1 + m_2 + m_3 + \dots + m_k = \sum m$ olacaqdır. Onların çəki

payı x olsa, o zaman $x_1 = \frac{m_1}{\sum m}$; $x_2 = \frac{m_2}{\sum m}$; $x_3 = \frac{m_3}{\sum m}$, ... $x_k =$

$\frac{m_k}{\sum m}$. Bunların cəmi isə vahidə bərabər olacaq, yəni

$$x_1 + x_2 + x_3 + \dots + x_k = \frac{m_1}{\sum m} + \frac{m_2}{\sum m} + \frac{m_3}{\sum m} + \frac{m_k}{\sum m} = 1$$

Beləliklə, bütün çəki paylarını asılı olmayan dəyişən hesab etmək olmaz. Əgər biz $k - 1$ çəki paylarını bilsək, digər çəki payını təyin edə bilərik. Deməli, $k - 1$ qədər asılı olmayan dəyişənlər bir fazada sistemin halını təyin edə bilər. Əgər tarazlıq halında φ qədər faza iştirak edərsə, onda asılı olmayan qatılıqların sayı bütün fazalar üçün $\varphi(k-1)$ 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 $\varphi(k-1)+2$ qədər olur. Burada «2» təzyiq və temperatur parametrlərinin sayıdır: $I(P) + I(T) = 2$

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

Termodinamika və kimyəvi tarazlıq təliminin əsasları

$$\mu_1^I = \mu_1^{II} = \mu_1^{III} = \dots \mu_1^{(\varphi)}$$

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

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

.....

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

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

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

Cəbrdən məlumdur ki, əgər sistem tənliklərdə tənliklərin sayı məchulların sayından azdırsa, o zaman asılı olmayan dəyişənlərin sayı məchulların sayı ilə tənliklərin fərqiə 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 ehtimal qiyəmləri yoxdur ki, tənliyin həlli ola bilsin. Beləliklə bu halda məchullar asılı olmayan dəyişənlər, yəni $\varphi(k-1)+2$ -dir. Əgər bundan tənliklərin $(\varphi-1)k$ sayını çıxsaq, o zaman sistemin halını müəyyən edən asılı olmayanları, yəni sərbəstlik dərəcəsinə alırıq, onu variantlıqla ν ilə işarə etsək: $\nu = \varphi(k-1)+2 - (\varphi-1)k = k\varphi - \varphi + 2 - \varphi k + k = k - \varphi + 2$, $\nu = k - \varphi + 2$ (T, P dəyişən amillərdir, parametrlərdir); Buradan

$$\varphi + \nu = k + 2 \quad (1)$$

Alınmış (1) tənliyi *fazalar qaydası* adlanır. İzolo edilmiş sistemdə tarazlıqda olan fazaların sayı ilə sərbəstlik dərəcəsinin cəmi komponentlərin sayı ilə dəyişən parametrlərin cəminə bərabərdir.

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

Tarazlığın şərti kimyəvi potensialların fazalarda bərabərliyi olduğundan və onlar fazada maddənin kütləsindən asılı

I Fəsil

olmadığından sistemin tarazlığı fazanı əmələ gətirən maddənin kütləsindən asılı deyildir. Məsələn, 1 kq su və 0,1 kq buz olan sistemdə suyun və ya buzun miqdarını nə qədər dəyişiriksə, dəyişək, sistemin hali dəyişməyəcək. Eyni mühakiməni su və buzun kütləsi miqdarını artırıqda, həm də azaltdıqda yürütmək olar.

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

$$\varphi + \nu = k + 1$$

tənliyi ilə ifadə olunur.

Öksəriyyət 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 $\nu = k - \varphi + 2$ tənliyindən görünür ki, sistemdə komponentlərin sayı fazaların sayına bərabər olduqda, $\nu = 2$, yəni sistem divariantdır. Dəyişən parametrlərdən ikisini istənilən kimi dəyişsək, sistemin hali dəyişmir. Əgər fazaların sayından bir vahid artıq olsa, sistemin variantlığı $\nu = 1$, yəni sistem monovariant olacaq və tarazlıq olmaq şərti ilə ancaq bir parametri istənilən kimi dəyişmək olar. Əgər komponentlərin sayı fazaların sayından 2 vahid az olsa, o zaman $\nu = 0$, yəni sistem invariant və ya nonvariant olacaq və heç bir xarici parametrlərdən 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 və ya bərk – buz və ya maye – su buxarı olduqda, sistem divariant, iki fazalı olduqda, yəni su + buz, su + buxar, buz + buxar sistemləri monovariant, üç fazalı olduqda, yəni buz + su + buxar nonvariant olacaqdır.

Əgər sistemdə iki fazanın tərkibi eynidirsə, belə ikili sistem özünü bir komponentli kimi aparır. Məsələn, arası kəsilməz bərk məhlullarda maksimum və minimum nöqtələrində bərk faza ilə maye fazanın tərkibi eyni olduğundan sistem özünü bir komponentli kimi aparır.

Termodinamika və kimyəvi tarazlıq təliminin əsasları

Sistemin halını temperatur, təzyiq və tərkibdən başqa daha bir parametr də müəyyən edə bilər. Bu zaman fazalar qaydası necə olacaq? Fərz edək ki, fazalardan birinin ayrı - ayrı hissəcikləri o qədər kiçikdir ki, səthi enerjinin nəzərə alınması zəruridir. Bu zaman hissəciklərin səthinin enerjisi kəmiyyəti əlavə parametr hesab edilməlidir. Belə hal üçün fazalar qaydasının tənzimliyini $\varphi + \nu = k + 3$ kimi yazmaq tələb olunur; misal olaraq, dumanı göstərmək olar ki, burada su damcılarının diametri 0,1 mikrometrdir. Burada maye - su sistemindən fərqli hal yaranır.

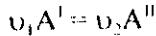
1.4. Paylanma qanunu. Fiziki - kimyəvi analizlərin əsas prinsipləri.

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:

$$\mu_{\text{süs}}^I = \mu_{\text{süs}}^{II}$$

(I, II üstlər fazaları göstərir)

Fərz edək ki, maddə I və II fazada müxtəlif molekulyar formalarda olur. Onun bir fazadan başqasına keçməsinə dönmə kimyəvi reaksiya ilə aşağıdakı kimi ifadə etmək olar:



Burada A^I və A^{II} maddənin kimyəvi formulu, ν_1 və ν_2 isə əmsallərdir. Bu halda misal olaraq, sirkə turşusunu göstərə bilərik, hansı ki, benzolda dimerləşmiş, suda isə monomer şəkildə olur:



Tarazlıq halında bir fazadan başqa bir fazaya maddə keçmirsə, kimyəvi potensialı xüsusi deyil, molyar qəbul edilməlidir, onda belə hal üçün ν_1 və ν_2 stexiometrik əmsalləri nəzərə alsaq,

$$\nu_1 \mu_{\text{mol}}^I = \nu_2 \mu_{\text{mol}}^{II} \quad (1.1)$$

münasibəti ödənilir. Əgər ideal qaz qanunu ideal duru məhlullara tətbiq edilsə, onda molyar kimyəvi potensial

$$\mu_{\text{mol}} = \mu_0 + RT \ln C$$

I Fəsil

ilə təyin edilir. Burada C – həcmi molyar qatılıq, μ_0 – temperaturdan asılı olan kimyəvi potensialların standart qiymətidir. μ - qiymətini (1)-də fazalara görə yerinə yazsaq, o zaman

$$v_1(\mu_0^I + RT \ln C^I) = v_2(\mu_0^{II} + RT \ln C)$$

alırıq. Bir sıra riyazi çevrilmələrdən sonra

$$\ln(C^{I v_1} / C^{II v_2}) = \frac{v_2 \mu_0^{II} - v_1 \mu_0^I}{RT}$$

ifadəsini alırıq. Burada sağ tərəfdəki kəmiyyətlər ancaq temperaturdan asılı olduğundan və temperatur da sabit olduğundan onları sabit götürə bilərik

$$\frac{C^{I v_1}}{C^{II v_2}} = K \quad (1.2)$$

Əgər bir fazadan başqa fazaya keçdikdə maddənin molekullar kütləsi dəyişmirsə, $v_1 = v_2 = 1$, o zaman

$$\frac{C^I}{C^{II}} = K \quad (1.3)$$

alırıq. Qanun bu şəkildə (2.2) Bertle və Yuntleyin tərəfindən maddənin iki maye fazada paylanması öyrənilən kəşf edilmişdir.

Paylanma qanunundan qazların mayelərdə həll olması üçün Henri qanununu da çıxarmaq mümkündür.

Ardıcılıq 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 şortilo, yəni yeni faza yaranmayan halda fasiləsiz prinsip ödənilir. Əgər fazaların sayı dəyişirsə, sistemin xassəsi də sıçrayışla dəyişir. Məsələn, y atm. təzyiqlik altında porşenin altında su götürüldükdə və onu 100°C -ə qədər qızdırıldıqda, həcmi temperaturdan asılılıq əyrisi ardıcıl dəyişəcək, lakin 100°C -də ikinci buxar fazanın əmələ gəlməsi ilə həcm sıçrayışla dəyişir, 100°C -dən sonra yenə də həcm - temperatur asılılığı fasiləsizliyi ardıcılıqla ifadə edəcəkdir. Bu isə 100°C -dən aşağı və yuxarıda

Termodinamika və kimyəvi tarazlıq təliminin əsasları
temperaturda sistem bir fazadan, 100°C-də isə iki fazadan ibarət olması ilə izah olunur.

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

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

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

**II FƏSİL
BİR KOMPONENTLİ SİSTEMLƏR**

2.1. Fazalar qaydasının bir komponentli sistemlərə tətbiqi.

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

$$\nu = 3 - \varphi \quad (2.1),$$

yə'ni bir komponentli sistemin sərbəstlik dərəcəsi 3 sabiti ilə fazalar sayının fərqi bərabər olur. Həmin ifadəni (2.1) tətbiq etdikdə bir komponentli sistemin sərbəstlik dərəcəsi fazaların sayından asılı olaraq aşağıdakı kimi dəyişəcəkdir,

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

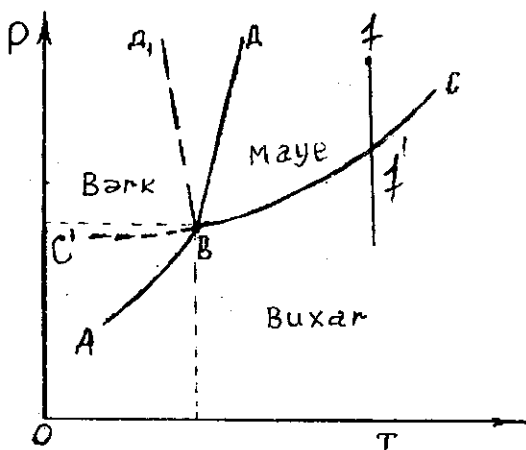
Beləliklə, bir komponentli sistemdə bir faza, yə'ni bərk, maye və ya qaz olduqda ikivariant və ya divariant tarazlıq, iki faza olduqda (bərk - maye, bərk - qaz, maye - qaz) monovariant, üç faza olduqda (bərk - maye - qaz) isə nonvariant tarazlıqlar adlanır. Sistemdə bir neçə müxtəlif bərk faza da mövcud ola bilər ki, bunların hər biri ayrıca faza hesab edilməlidir. Bu zaman bə'zi optiki izomerlər müstəsnaqlıq 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 təzyiqlə və temperaturla, yə'ni iki parametrlə müəyyən edilir. Məsələn, sudan ibarət sistemdə maye su və buxar 100°C -də o zaman tarazlıqda olur ki, təzyiqlə 1 atm. bərabər olsun. Nonvariant tarazlıq, yə'ni su - buz - buxar o zaman birgə yaşaya bilər ki, temperatur $0,0098^{\circ}\text{C}$, təzyiqlə isə 4,6 mm cıvə sütununa bərabər olsun. Bunlardan heç birini dəyişməklə olmaz. Əgər azacıq belə dəyişilsə, fazalardan biri yox olmalıdır. Bu zaman sistem iki fazalı monovariant tarazlıq halına keçəcəkdir.

Bir komponentli sistemlər

2.2. 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 təzyiqli 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 (1).



Şəkil 2.1. Bir komponentli sistemlərin hal diaqramı; qırıq xətlər su tipli birləşmələrin ayrılmasına 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 ayrılıqları 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 ABD-dən solda bərk, BDC' daxilində maye, ABC-dən sağda – buxar fazaların sahələridir.

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

Üç monovariant ayrı B nöqtəsində birləşirlər. Buna *əyrilərlə birlikdə ulduz* deyirlər. Ulduzun zirvəsi isə üçlü nöqtədir. Üçlü nöqtədə 3 faza – bərk, maye və buxar tarazlığında olduğundan

II Fəsil

sərbəstlik dərəcəsi sıfıra bərabərdir, yə'ni sistem nonvariantdır. İndi isə B nöqtəsində birləşən üç əyrinin xarakterini nəzərdən keçirək.

Süblimə əyrisi. Şəkil 2.1-də AB əyrisi üzrə iki faza -bərk və buxar fazaları olduğu üçün ona bərk maddənin *buxar təzyiqi əyrisi* və ya *süblimə əyrisi* deyilir. Süblimə 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.

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

$$\frac{dp}{dT}_{\text{süblimə}} = \frac{\sigma}{T(\Delta u)_{\text{süblimə}}} \quad (2.3)$$

Burada σ - gizli süblimə istiliyidir.

Mə'lumdur ki, gizli süblimə istiliyi, iki prosesin, yə'ni xüsusi ərimə (λ) və gizli buxarlanma (ρ) istiliklərinin cəminə bərabərdir:

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

Bekəliklə, $\sigma > \rho$ olduğundan

$$\frac{dp}{dT}_{\text{süblimə}} > \left(\frac{dp}{dT} \right)_{\text{buxar}} \quad (2.5)$$

$$\left(\frac{dp}{dT} \right)_{\text{buxarlanma}} > \left(\frac{p}{\Delta u} \right)_{\text{buxar}} \text{ tənliyindən və eyni dəyişikliyi } (\Delta u)$$

süblimə və buxarlanma zamanı hər iki halda təxminən qaz fazasının həcminə bərabər olduğundan (2.5) tənliyinə əsasən deyə bilərik ki, süblimə təzyiqinin temperaturdan asılılığı əmsali buxarlanmanın təzyiqinin temperaturdan asılılığı əmsalından böyükdür. Buradan təyin edə bilərik ki, süblimə əyrisinin əyilmə bucağı daha kəskin olacaq. Doğrudan da hal diaqramından (şəkil 2.1-dən) göründüyü kimi buxarlanma əyrisinə nisbətən süblimə 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

Bir komponentli sistemlər

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 bilər, 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 süblimə 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,

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T\Delta v}{\rho} \quad (2.6)$$

Burada ρ - gizli ərimə istiliyi, T - mütləq temperatur, P - təzyiq, Δv - maye halından bərk halma keçdikdə həcm dəyişikliyi.

Buzun əriməsi halı üçün P = 1 atm. olduqda

$$\Delta v = v_{\text{maye}} - v_{\text{bərk}} \quad (2.7)$$

0°C-də maye suyun xüsusi həcmi = 1,000, buzunku isə 1,091 olduğundan $\Delta v = 1,000 - 1,091 = -0,091$ 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 artdıqca ərimə temperaturu artır. Məsələn, təzyiq 1 atm., artdıqda qalayın əriməsi - 0,0033 dərəcə, qurğuşunununki, -0,0083 dərəcə azalırsa, benzolunki, +0,0285° artmış olur. Buna görə də bərk maddələr iki yerə - qrupa ayrılır: təzyiqin artması ilə ərimə temperaturunun azalması (su, bismut, qalay və s.) - su tipli, qalanlar (kükürd, qalay, qurğuşun,

II Fəsil

benzol və s.) isə kükürd tipli maddələr adlanır. Yə'ni ümumiyyətlə, aşağıdakı ayrı - ayrı üç xüsusi hal mümkündür: $dT/dP > 0$ şəklində BD əyrisi müsbət olduğu hal verilməmiş ərimə temperaturu təzyiqlə artdıqca artmış olur və bu halda göstərilən əyri sağa meyli 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 meyli edəcəkdir. Lakin burada bu meyli keyfi artırılmış şəkildə verilməmişdir, əslində bir neçə yüz atm. təzyiqlin artırılması zamanı BD düz xətt kimi yuxarı meyli edir, sonra isə təzyiqlə oxuna doğru əyilməyə başlayır. Ümumiyyətlə, təzyiqlə, ərimə nöqtəsinə az tə'sir göstərdiyindən ərimə əyrisi perpendikulyar düz xəttə daha artıq bənzəyir.

Təzyiqlə artdıqca ərimə nöqtəsinin azalması və ya çoxalmasını (2.7) tənliyində Δv -nin işarəsindən tə'yin edirlər. Əgər Δv -nin qiyməti mənfidirsə, təzyiqlə 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 təzyiqlin artması

ərimə nöqtəsinə artırır.

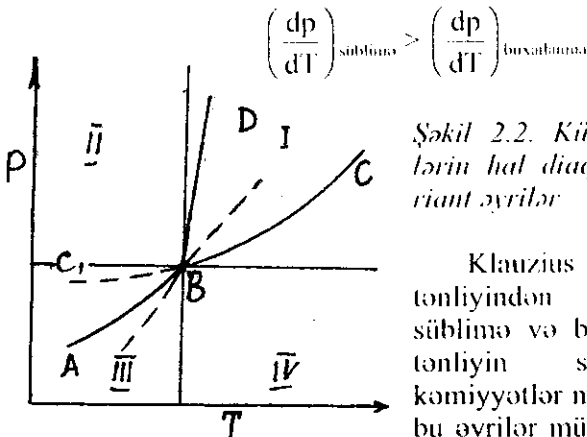
Le - Şatlye prinsipi. Ərimə temperaturu ilə təzyiqlə arasındakı qanunauyğunluğu Le - Şatlye prinsipindən də müəyyən etmək olar. Bu prinsip aşağıdakı şəkildə mə'lumdur: tarazlıqda olan sistemə xaricdən yaranmış tarazlıqlı pozacaq tə'sir göstərsək, o zaman sistemdə yeni istiqamətli, yə'ni əvvəlki tarazlıqdan yenisinə keçmək ehtimalı prosesin köməyiylə həyata keçirilir ki, xaricə tə'siri zəifləmiş olsun. Bu prinsipə görə tarazlıqda olan sistemin temperaturunun artırılması ehtimalı prosesə səbəb olmalıdır ki, istilik udulsun. Əksinə, tarazlıqda olan sistemi soyutsaq, istilik ayrılması ilə gedən prosesin baş verməsi daha ehtimallı olur. Və ya təzyiqlin artması ehtimalı proses yaratmalıdır ki, həcmə kiçilməsi baş versin; təzyiqlin azalması isə həcmə artması ilə əlaqədar prosesi doğurmalıdır.

Fərz edək ki, su və buz $0^{\circ}C$ -də sistem təşkil edir. Əgər bu sistemdə təzyiqlə artırısaq, ehtimalı proses getməlidir ki, həcm azalsın. Bu zaman buz əriyəcək və həcm kiçiləcək, çünki buzun xüsusi həcmi suyun xüsusi həcmindən böyükdür. Buzun əriməsinin qarşısını

Bir komponentli sistemlər

almaq üçün sistemi soyutmalıyıq. Beləliklə, tozyiği artırmaqla buzun ərimə temperaturunu aşağı salırıq. Asanlıqla sübut etmək olar ki, kükürd tipli maddələrdə oks hal daha çox səciyyəvidir.

Üçlü nöqtə. Buxarlanma, süblimə və ərimə ayrıları B nöqtəsində (şəkil 2.1) kəsisirlər. Bu nöqtə üç fazalı (bərk, maye, buxar) sistemdə qrafiki olaraq nonvariant tarazlığı oks etdirir. Beləliklə, bir komponentli üç fazalı sistemdə tozyiğ və temperaturun ancaq müəyyən qiymətində tarazlıqda ola bilərlər. Məsələn, su üçün belə nöqtənin koordinatları $+0,0098$ dərəcə və $4,579$ mm civə sütununa bərabərdir. Buxarlanma, süblimə və ərimə ayrıları müvafiq monovariant tarazlığı ifadə edirlər. Bu ayrılar ehtivaş hündəsi yerləşdirilmişlər ki, hər birinin davamı iki əyrinin aralıq sahəsindən keçsin. Şəkil 2.2 – də kükürd tipli maddələr üçün monovariant ayrıların ümumi hündəsi mövqeyi verilmişdir. Monovariant ayrıların su tipli maddələr üçün belə vəziyyətdə olmamasını sübut etmək olar. Üçlü nöqtə ətrafında olduğundan görüşmə nöqtəsi yaxınlığında süblimə əyrisi buxarlanma əyrisinə nisbətən daha böyük bucaq altında döyüşəcəkdir. 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.



Şəkil 2.2. Kükürd tipli maddələrin hal diaqramında monovariant ayrılar

Klauzius - Klapeyron tənliyindən məlumdur ki, süblimə və buxarlanma zamanı tənliyin sağ tərəfindəki kəmiyyətlər müsbət olduğundan, bu ayrılar müsbət, yəni I və III

kvadratlarda yerləşməlidirlər. Ərimə əyrisi isə BD su tipli maddələr üçün II kvadratda yerləşəcək və onun davamı isə IV kvadrata keçəcək, çünki tozyiğ artdıqca buzun ərimə nöqtəsi aşağı düşür.

II Fəsil

Kükürd tipli maddələr üçün isə təzyiq artdıqca 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, süblimə və ərimə istiliklərindən, xüsusi həcmlərin dəyişməsindən istifadə edərək, $\left(\frac{dp}{dT}\right)_{\text{ərimə}} >$

$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{\text{süblimə}} > \left(\frac{dp}{dT}\right)_{\text{buxarlanma}}$ 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 yerləşəcəklər (şəkil 2.2). Buxarlanma və süblimə əyriləri arasında ərimə bucağı fərqi şəkildə göstərildiyi kimi çox da böyük deyildir.

Sahələr. Monovariant əyrilərin arasında yerləşən sahələr ikivariant (divariant) tərzliyi əks etdirir və burada bir faza mövcud olur. Məsələn (şəkil 2.2), ABC – qaz (buxar), DBC – maye, ABD – sərk fəzalı sahələrdir.

2.3. Hal diaqramı üzərində çalışmalar

Birkomponentli sistemlərin hal diaqramından istifadə etməklə bir çox təcrübi məsələləri araşdırmaq olar (şəkil 2.3). Üvvəlcə izobarik prosesləri nəzərdən keçirək. Fərz edək ki, bizə buxar təzyiqi üçlü nöqtənin uyğun gəldiyi təzyiqdən aşağı olan sərk maddə verilmiş və sistemin hali a_1 nöqtəsi ilə müəyyənləşir; temperatur artdıqca təzyiq sabit qaldığından fiqurativ a_1 nöqtəsi a_1^1 xətti boyunca hərəkət edəcək və t_1 temperaturda T_1 nöqtəsində süblimə əyrisi ilə görüşdüyündən buxar fazası ilə sərk faza monovariant tərzliqda olacaq; sonrakı temperaturun artımı sərk fazanın tamamilə buxara keçənədək və fiqurativ nöqtənin buxar fazası sahəsinə a_1^1 doğru hərəkətinə səbəb olacaqdır. Yə'ni divariant müvazinət başlayacaqdır. Əgər sistemin hali a_2 nöqtəsilə xarakterizə

Bir komponentli sistemlər

edilsə, izobarik proses ($P_2 = \text{const}$) zamanı temperatur artdıqca bu nöqtə a_2^1 xətti üzrə yenə buxar fazaya keçəcəkdir.

Fərz edək ki, sistemin halı maye fazada yerləşən b_2 fiqurativ nöqtə ilə müəyyən edilir. İzotermik olaraq ($t_2 = \text{const}$) təzyiqli azaltsaq, fiqurativ nöqtə b_2 -dən b_2^1 doğru təzyiqlin azalması istiqamətində hərəkət edəcəkdir. Bu zaman f_2 nöqtəsində təzyiqlin 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. Təzyiqlin sonrakı azalması buxar fazasını dəyişikliyə uğramır və fiqurativ nöqtə b_2, b_2^1 xətti üzrə dəyişərək, yenə buxar fazaya düşür.

Fərz edək ki, monovariant ayrılardan birinin buxarlanma öyrisi üzərində f_2 nöqtəsi verilmişdir. Bu halda maye və buxar fazaları tarazlıqda olduqlarından sistemin sərbəstlik dərəcəsi vahiddir. Ögər təzyiqli izotermik olaraq dəyişsək (məsələn, azaltsaq) fiqurativ nöqtə doymamış buxar sahəsində b_2, b_2^1 xətti üzrə hərəkət edərək, yenə buxar fazaya düşür. Burada ABC sahəyə doymamış buxar sahəsi də demək olar.

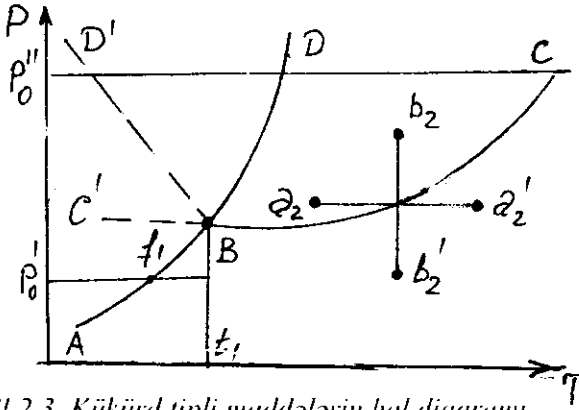
2.4. Birkomponentli sistemlərdə polimorfizm

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 I - (B-1) və ikinci isə bərk faza -2 (B-2) ilə işarələsək, aşağıdakı monovariant ayrıləri mövcud olmalıdır: 1) B-1 - B-2; 2) B-1 - maye; 3) B-2 - maye; 4) B-1 - buxar; 5) B-II - buxar; 6) Maye - buxar.

Hal diaqramında 1) B-1-B-2 - buxar; 2) Bərk -I - maye - buxar; 3) B-2 - maye - buxar; 4) B-1-B-2 - maye tarazlıqda olan nonvariant nöqtələrdə mövcuddur.

Mə'lumdur ki, monovariant ayrılərin hamısı, eləcə də nonvariant üçlü nöqtələr təkə davamlı sahələrdə yerləşməyəcəklər.

II Fəsil



Şəkil 2.3. Kükürd tipli maddələrin hal diaqramı

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 ayrı bir-birindən ayırır. 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 ayrıdır. Bu ayrılar 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 tarazlığında 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 təzyiqli sahələri davam etdirsək, monovariant ayrılar 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 meyli edə bilər. Bu meyli etmə ərimə əyrisinin meyli bərk faza ilə maye fazanın xüsusi həcmələrinin fərqinin işarəsindən asılı olduğu kimi B-1 ilə B-2-nin xüsusi həcmələri fərqiindən də asılıdır. BE əyrisinə,

Bir komponentli sistemlər

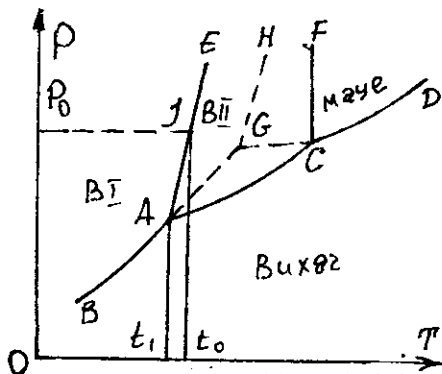
modifikasiya keçidinin təzyiqli ilə temperaturu arasındakı asılılığı əks etdirdiyindən ona çevrilmə əyrisi deyilir.

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:

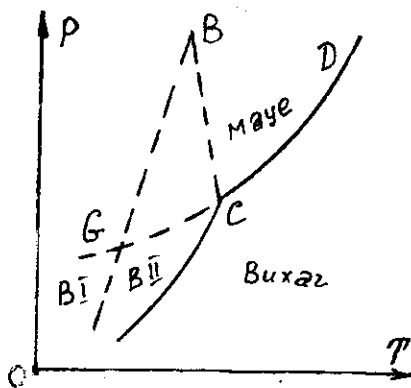
Maddə	Polimorf şəkildə-yişmələrin xarakteri	Keçid nöqtəsi, °C (t – keçid)
Qalay	Ağ qalay(β) \leftrightarrow boz qalay	13,2 ± 0,1
Kükürd	Rombik \leftrightarrow monoklinik	95,5
AgNO ₃	Rombik \leftrightarrow romboedrik	159,6
KNO ₃	Rombik \leftrightarrow romboedrik	128

Şəkil 2.3-də göstərilən hal diaqramında üçlü çevrilmə nöqtəsi (B) orimə əyrisindən (PC) aşağıda yerləşir. Bu növ çevrilmələr *enantrop* 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 təzyiqli altındadır.

Monotrop halı üçün isə üçlü keçid nöqtəsi (B) maddənin oriməsindən yuxarıda yerləşir. Bu zaman hal diaqramı şəkil 2.5-də olduğu kimi olacaqdır. Burada keçid nöqtəsi B birinci modifikasiyanın orimə nöqtəsi G və ikincinin orimə nöqtəsi C-dən yuxarıda yerləşir. Bərk maddəni orimə nöqtəsindən yuxarı qızdırmaq mümkün olmadığından B nöqtəsi alma bilməz. Şəkildən görüldüyü kimi, B-1 üzərindəki təzyiqli B_{II} üzərindəki təzyiqdən bütün nöqtələrdə yüksək olduğu üçün B_1 metastabildir. B-1-in B-2-yə keçidi dönməyən proses olduğu üçün stabil fazadan (B_1) onu (B_2) almaq olmaz.



Şəkil 2.4. Enantrop polimorfizmin maddənin hal diaqramı



Şəkil 2.5. Monotrop iki çevrilməsi olan maddələrin hal diaqramı

2.5. Maddə halının davamlılıq dərəcələri

Davamlılığa görə maddələrin üç halı mə'lumdur: stabil, metastabil və labil halları.

Mə'lumdur ki, ifrat soyudulmuş su və ifrat qızdırılmış su öz halını saxlayır. Rəbrik kükürd 95,5°C-də monoklinik kükürdə keçdiyinə baxmayaraq, əgər biz birincini sürətlə qızdırsaq, o 113°C-yə qədər öz halını saxlamaqla yanaşı əriyə də bilər və ya maye kükürdü sürətlə soyutsaq, kükürdün monoklinik modifikasiyası otaq temperaturuna kimi qala bilər və ancaq otaq temperaturunda tədricən rəbrik kükürdə (yəni həmin temperaturda davamlı olan hala) çevrilir. Suyu 0°C temperaturdan aşağı soyutsaq, buz halı əmələ gəlmir və ancaq müəyyən mənfi temperaturda öz-özünə kristallaşır

Bir komponentli sistemlər

və bərk hala çevrilir. Lakin, suyun kristallaşmasının aşağı sərhəd temperaturuna çatmazdan əvvəl oraya buz kristalları daxil etməklə kristallaşmanı ödə etmək olar. Krioskopiya üsulu ilə molekül çəkisini təyin edərkən bu hadisəni müşahidə edirlər.

Odur ki, hər bir fazanın müəyyən temperatur və təzyiç şəraitində davamlılıq dərəcəsi vardır. Hər hansı fazanın ən yüksək davamlılıqda olan sahəsi, həmin maddənin başqa fazalarının iştirakı olanda belə çevrilişə uğramırsa, sabillik və ya davamlılıq sahəsi yaranır. Faza özü və onun halı stabil və ya davamlıdır. Əgər həmin faza hər hansı başqa bir sahədə davamlıdırsa, lakin həmin tərkibli başqa fazanın iştirakı ilə davamsız olursa, o zaman birinci faza metastabil faza, həmin sahə isə metastabil sahə adlanır. Nəhayət faza hətta başqa fazanın iştirakı olmadan davamsızdırsa, bu davamsız və ya labil faza adlanır.

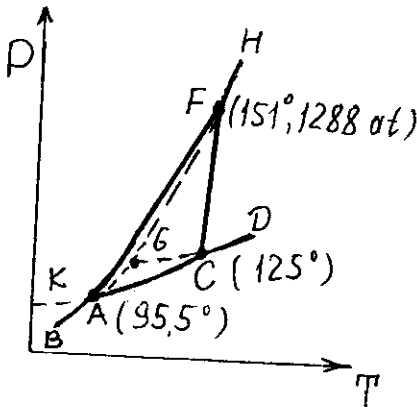
Sistemə əlavə edilmiş çevrilməyə səbəb olan fazaya *vasitəçi (maya) faza* deyilir. Bu məqsədlə az miqdarda fazanın özü də götürülə bilər. Əgər çevrilmə kristallik fazaya keçiddirsə, o zaman təkcə o fazanın öz kristalları deyil, həm də izomorf olan kristallardan da vasitəçi (maya) faza kimi istifadə etmək olar.

Maddələrin metastabil halda mövcudluğu xassəsinin böyük təcrübə əhəmiyyəti vardır. Məsələn, kalsit CaCO_3 -in adı şəraitdə davamlı forması olmasına baxmayaraq, həmin şəraitdə onun metastabil forması araqonit kifayət qədər davamlıdır. Adı şəraitdə almaz karbonun metastabil forması olmasına baxmayaraq, uzun müddət davamlı olaraq qalır.

Bəzi maddələrin buxarını soyutduqda əvvəlcə onun az davamlı modifikasiyası alınır, sonra bu modifikasiya daha davamlı formaya keçir. Məsələn, kükürd buxarları sürətlə otaq temperaturunadək soyudulduqda özlüklü maye halında alınır, hansı ki, sonradan kristallaşır. Çətin həll olan maddənin doymuş məhlulunu sürətlə soyutduqda əvvəlcə onun davamsız forması alınır və sonra tədricən davamlı formaya keçir. Bu çevrilmələr Osvaldın ardıcıl reaksiyalar və pillələr qanununa tabedirlər. Qanun belə ifadə olunur: Əgər hər hansı proses zamanı maddə bir neçə formada əmələ gələ bilsə, əvvəlcə onun başlanğıc, daha davamsız forması yaranır və o tədricən davamlı formaya keçir. Az davamlı forma həm yüksək buxar təzyiqinə malik olmaqla, həm də davamlı formaya nisbətən yüksək həll olma qabiliyyətilə fərqlənir.

2.6. 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. Mə'lumdur ki, bərk halda kükürdün bir enantrop çevrilməsi vardır. Yə'ni $95,5^{\circ}\text{C}$ -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 öyrisindən sola - rombik kükürdün, BCF - monoklinik kükürdün, HCD - maye kükürdün, ABCD öyrisindən aşağıda kükürd buxarının davamlı olduğu sahələrdir. Bu bir fazalı sahələrdə AB rombik kükürdün buxar təzyiqinin temperaturdan asılılığı öyrisi, BC - monoklinik kükürdün buxarlanma öyrisi, CD maye kükürdün buxarlanma öyrisi, KB qırıq xətti (rombik kükürdün monoklinik kükürdə çevrilmə öyrisi), CF - monoklinik kükürdün erimə temperaturunun təzyiqdən asılılığı öyrisi və FH rombik kükürdün erimə öyrisidir. Bu monovariant ayrılıqların 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.



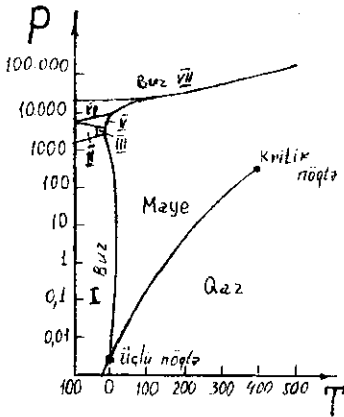
Şəkil 2.6. Kükürdün hal diaqramı

Sistemin metastabil sahəsi kükürdü ifrat soyutmaqla və rombik kükürdü keçid nöqtəsindən yuxarı qızdırmaqla alınır. Ona görə də AB, CL və FH xətlərini qırıq xətlərlə BPC sahəsində nəhayətləndirərək, üç bir fazalı metastabil sahələr alınır:

Bir komponentli sistemlər

BGF – rombik kükürdün, GGF – maye kükürdün, BCG – kükürd buxarının mövcudluğu sahələridir. Bu sahələr aşağıdakı iki fazalı monovariant əyrilər əmələ gətirir:

BG - ifrat qızdırılmış rombik kükürdün buxar təzyiqi $P = f(T)$ -nin temperaturdan 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 2.7. Suyun tam hal diaqramı

Suyun hal diaqramı.

Suyun hal diaqramı şəkil 2.7-də verilmişdir. Diaqramdan görüldüyü kimi yüksək təzyiqdə suyun adi buz halından başqa müxtəlif modifikasiyaları da alınır. Diaqramda müxtəlif stabil buz modifikasiyalarının

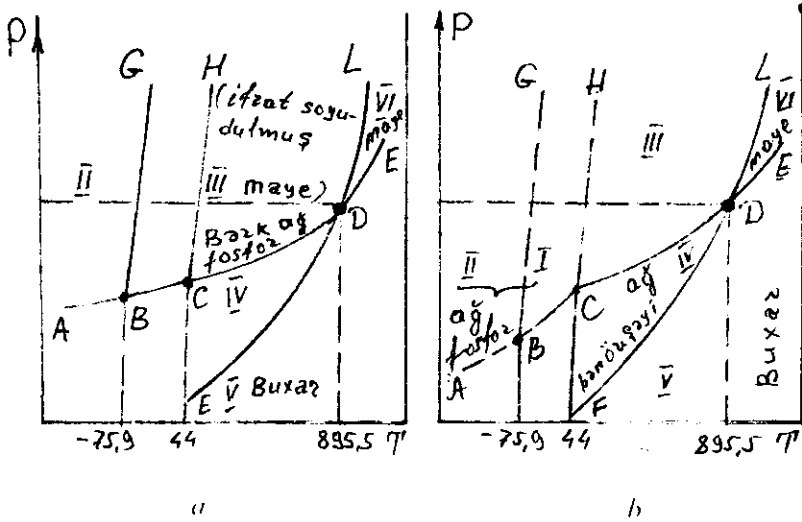
sahəsi rum rəqəmləri ilə göstərilmişdir. Qeyd etmək lazımdır ki, övələr mövcudluğu fərz edilən IV modifikasiya son vaxtlar təsdiq olunmur. Hal diaqramında hər üç faza: buz+məye+buxar $t=0,0076^{\circ}\text{C}$ və $P=4,579$ mm c.st. təzyiqdə üçlü nöqtədə nonvariant tarazlıqda olurlar.

Fosforun hal diaqramı. Fosforun hal diaqramı şəkil 2.8a-da təsvir edilmişdir. Şəkil 2.8b-də isə həmin diaqramın davamsız (metastabil) fazalarının 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.

II Fösil

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



Şkil 2.8. 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 çevrilo bilərlər, baxmayaraq ki, onların hər ikisi metastabil modifikasiyalardır.

Üçlü nöqtələrin mövcudluq şərti hal diaqramından aşkar görünür.

Qeyd etmək lazımdır ki, termodinamiki mənada metastabil olan modifikasiyalar uzun müddət heç bir çevrilməyə uğramadan mövcud ola bilərlər.

III FƏSİL

FİZİKİ – KİMYƏVİ ANALİZİN ƏSAS TƏDQIQAT

ÜSULLARI

Fiziki–kimyəvi analizin əsas məqsədi iki, üç və çoxkomponentli sistemlərdə faza tarazlığının öyrənilməsi, tərkib – xassə və digər diaqramların qurulmasıdır. Hal diaqramlarının qurulması əsasən üç üsulla aşağıdakı müxtəlif şəraitlərdə aparılır:

1. İzobarik;
2. İzotermik;
3. $P - T - X$ diaqramları.

Bu üsullardan ən çox yayılan izobarik hal diaqramlarıdır ki, bunlara çox zaman kondensə edilmiş sistemlərin hal diaqramları da deyirlər. Belə hal diaqramlarının xüsusi halı ərimə diaqramlarıdır. Bə'zi hallarda hal diaqramı ilə ərimə diaqramı arasında fərq az hesab olunur. Lakin göstərmək olar ki, ərimə diaqramı hal diaqramının yüksək temperaturlu sahəsini, yə'ni bərklə mayenin iştirakı ilə gedən prosesləri ifadə edən hissəsidir. Diaqramların qurulması üçün tərkiblə xassə; o cümlədən temperatur, buxar təzyiqi və s. asılılığın həndəsi təsviri tələb olunur.

Məsələn, ümumi halda hər hansı iki komponentdən ibarət A–B sisteminin hal diaqramını qurmaq üçün AB xəsiyi götürülür. A nöqtəsində A komponenti, B nöqtəsində B komponenti 100 faiz təşkil edir. Bir nöqtədən digərinə keçdikdə, komponentlərin nisbəti dəyişilir. Verilən tərkibi AB xətti üzərində müəyyən edərək, alınmış nöqtədən perpendikulyar qaldıraraq, temperaturu, təzyiqi və başqa xassələri onun üzərində müəyyən miqyasda işarələyərək, perpendikulyar xəttin bir nöqtəsi tərkibi və sistemin halını müəyyən edir. Belə nöqtələri müxtəlif tərkib üçün alaraq (müəyyənləşdirərək) birləşdirirlər. Beləliklə, hal və tərkib – xassə diaqramını qurlurlar.

Öyrənilən sistemin təbiətindən asılı olaraq, fiziki – kimyəvi analizdə müxtəlif xassələrdən istifadə edilir. Bu xassələrdən fiziki – kimyəvi analizdə istifadə edilənlərin sayı otuzdan çoxdur. Onlardan əsaslarını qeyd edək: Termiki analiz, həllolmanı öyrənmə üsulları (izotermik, vizual politermik üsullar), rentgen quruluş analizi,

Fiziki-kimyəvi analizin əsas tədqiqat üsulları

mikroquruluş analizi, sıxlıq, bərklik, özlülük, axıcılıq, elektrik xassələri, maqnit xassələri və s. Bunlardan ən çox istifadə olunanlardan aşağıda müfəssəl olaraq bəhs edilir.

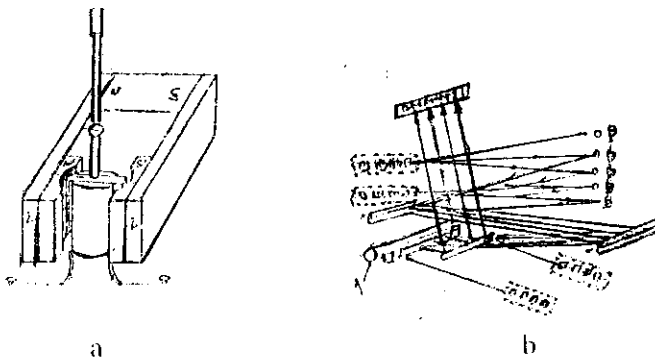
3.1. Termiki analiz

Termiki analiz üsulunun əsas mahiyyəti tarazlıqda olan sistemdə istiliyin udulması və ayrılması ilə gedən, yəni istilik effektilə nəticələnən bütün çevrilmələri qeydə almaqdan ibarətdir. Maddənin əriməsi (bərkiməsi), qaynaması, parçalanması və s. istilik effekti ilə əlaqədardır. Bu üsulla həm müvafiq prosesin başlanması və qurtarması temperaturu, həm də ayrılan və ya udulan istiliyin miqdarı təyin edilə bilər. Bu təcrübə məlumatları termodinamik funksiyaların hesablanmasında da istifadə edilir.

Termoqrafik analizin ilkin cihazı istilik mənbəyi və vaxt sayğacından (saniyə ölçəndən) ibarət qurğu olmuşdur. Sistemdə temperatur dəyişikliyi müəyyən vaxt intervalında ölçməklə temperatur-vaxt əyrisi qurulur. Bu zaman istilik effekti ilə əlaqədar proses başlayanda vaxtın dəyişməsinə baxmayaraq istiliyin dəyişməsində ardıcılıq pozulur. Vaxt - temperatur əyrisində sınıma və ya dayanmalar alınır ki, bunlar da istilik effekti ilə əlaqədar prosesin getməsinə göstərir. Proses qurtarandan sonra vaxt - temperatur əyrisində yenə də ardıcıl dəyişən əyri üzrə asılılıq sahəsi başlayır. Sistemin temperaturunu ölçmək üçün termometrədən, sənərlər isə termocütlərdən istifadə edilirdi.

Termocütlə temperaturun ölçülməsi iki müxtəlif metaldan ibarət naqilin qaynaq edilməsi (termoelektrodu) qızdırdıqda elektrik hərəkət qüvvəsinin (E.H.Q.) yaranmasına əsaslanır. E.H.Q.-nin qiyməti dəyişikliyə uğrayan miqdarından, termocütün materialından və temperaturdan asılıdır. Termocütlər mis – konstantan (850°C), xromel – xromelalyümel ($1000-1100^{\circ}\text{C}$), platin – platinrodium ($1300 - 1400^{\circ}\text{C}$), palladium – palladiumrodium ($2000-2400^{\circ}\text{C}$) volfram – volframrodium ($\approx 2500^{\circ}\text{C}$) və s. qoşa qaynaq edilmiş metallik, yaxud ərinti naqillərdən düzəldilir. Onların hansından istifadə edilməsi həm ölçülən temperaturun maksimum hüdudundan, həm də tələb olunan ölçmə dəqiqliyindən asılıdır.

III Fəsil

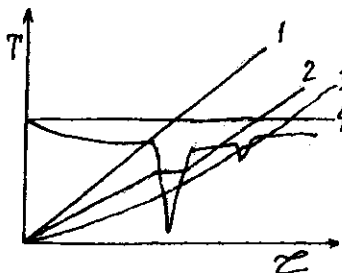


Şəkil 3.1. Güzgüli qalvanometr sxemi (a), aşağı tezlikli temperatur qeydedicisinin optiki sxemi (b)

Vaxt – temperatur ayrısının öyrənilməsi məqsədilə N.S.Kurnakov, pirometr adlanan cihaz təklif edir. Onun quruluşu sxematik olaraq şəkil 3.1-də göstərilir. Burada müəyyən sür'ətlə nümunə qızdırılır və sistemin istiliyi E.H.Q.-ə çevrilərək termocütlər vasitəsilə güzgüli qalvanometrlərlə olaqəli maqnit sahəsi yaradan sxemə verilir. Bu zaman E.H.Q.-nin qiymətindən asılı olaraq, maqnit sahəsi yaranır ki, o da öz növbəsində qalvanometr işığı oks etdirən güzgüsünün müəyyən bucaq altında dönməsinə səbəb olur. Aydınır ki, bucağın qiyməti E.H.Q.-dən, o isə öz növbəsində sistemdə baş verən prosesin istilik effektinin və ona xaricdən verilən istiliyin qiymətindən asılıdır. Güzgüyə düşən işıq şüası müəyyən sür'ətlə hərəkət edən işığı qeydə alan fotokağızla tə'min edilmiş qurğunun (f) açıq zolağına düşərək, fotokağız üzərinə iz buraxır. Beləliklə, vaxtdan asılı olaraq, sistemin temperaturu fotokağız üzərində müəyyən xətti iz yaradır. Bu yol ilə alınmış zaman – temperatur ayrısı maddənin termoqramı adlanır. Əgər tədqiqat aparılan temperatur intervalında maddədə heç bir dəyişiklik getmirsə, şəkil 3.2-də olan 1-ci əyri kimi ardıcıl xətt alınır. Əgər sistemdə nonvariant proses gedirsə, həmin prosesə uyğun dayanma (şəkil 3.2-də ikinci əyri), monodivariant proses gedirsə, sınıq xətt alınır (şəkil 3.2-də üçüncü əyri). Belə birbaşa alınmış vaxt – temperatur ayrısının nöqsanı ondadır ki, bə'zən əyri üzərində sınıq və dayanmaların yerini dəqiq tə'yin etmək mümkün olmur. Buna görə də vaxt –

Fiziki-kimyəvi analizin əsas tədqiqat üsulları

temperatur əyrisini sadə əyri adlandırmaqla, onu dəqiqləşdirmə məqsədilə differensial vaxt – temperatur əyrisi də qurmaq olar.

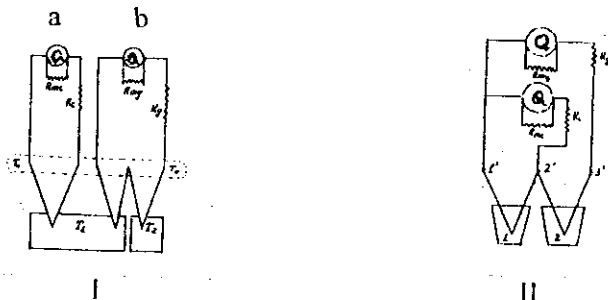


Şəkil 3.2. Temperatur-zaman asılılığı

Differensial termiki analiz məqsədilə maddə və etalonun temperatur fərqini ölçən cihazlardan istifadə olunur. Beləliklə, bir qalvanometrə vaxt – temperatur əyrisi, buna sadə əyri deyilir, digər qalvanometrə isə vaxtdan asılı olaraq, etalonla maddə arasındakı temperatur fərqi yazılır ki, buna differensial əyri deyilir.

Etalon kimi elə maddələr seçilir ki, onlar tədqiqat aparılan temperatur intervalında polimorf dəyişikliyə uğramasın və istilik keçiriciliyi maddənin istilik – keçiriciliyinə yaxın olsun. Bu maddələr adətən Al_2O_3 , MgO və s. götürülür.

Şəkil 3.3-də adətən differensial termiki analizdə istifadə edilən kombine edilmiş termocütlərin sxemi verilmişdir.



Şəkil 3.3. Sadə (a) və differensial (b) termocütlər (I). Kombine edilmiş termocüt (II)

Cihazın dərəcələnməsi. Tədqiq olunan maddənin vaxt – temperatur asılılığının təcrübi qeydindən əvvəl cihazda ərime və faza keçidi temperaturu dəqiq mə'lum olan etalon – standart təmiz maddələrin termoqramı çıxarılır. Bu məqsədlə işlədilən maddələrə etalon dərəcələyici maddə deyilir. Hal – hazırda təcrübədə geniş

III Fəsil

miqyasda işlədilən bəzi etalon standart maddələrin siyahısı cədvəl 3.1-də verilmişdir.

Cədvəl 3.1

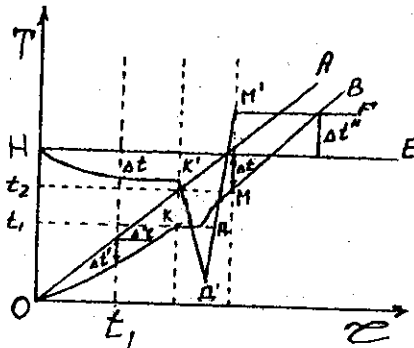
Standart dərəcələyici maddələr					
Maddə	$T_{0,2}$, K	Maddə	$T_{0,2}$, K	Maddə	$T_{0,2}$, K
Sn	504,9	Fe	1726	Au	1336
Bi	544,3	Pt	1812	$K_2Cr_2O_7$	671
Pb	600,4	Pt	2042	KCl	1045
Sb	903,5	Al_2O_3	1273	K_2SO_4	1342
Al	933,1	Al_2O_3	2323	Na_2SO_4 <small>u əfl</small>	513
Cu	1356	V_2O_5	1685	Na_2SO_4	1158
Ag	1233,8				

Övvələ termocütün isti və soyuq ucu eyni temperaturda (0°C və ya 25°C) olduqda fotokameranı bir dövrə fırladaraq, «sıfır» xətti çəkilir. Sonra isə dərəcələyici maddələrin termoqramları çıxarılır, onların ərimə temperaturuna müvafiq effekt ilə sıfır xətti arasındakı məsafə ölçülür. Nəticələr koordinat sistemində təsvir edilərək dərəcələnmə əyrisi qurulur.

Məlum olmayan maddənin termoqramında ərimə və ya başqa effektlə sıfır xətti arasındakı məsafəni bildikdə, effektin temperaturunu dərəcələnmə əyrisindən tapmaq mümkündür.

Şəkil 3.4. Termoqramlar.

ODB-temperaturun zamandan asılılığı («sadə» yazı), OA-qızdırıcının temperaturunun zamandan asılılığı; HD'F nümunənin və standart maddənin temperaturlar fərqi (differensial yazı), HE differensial termocütün hər iki uqtələrinin eyni temperaturda olan halda temperaturun sabitlik şərti («sıfır» xətti); K - prosesin başlanğıc temperaturu; M(M') - prosesin sonunun temperaturun qiyməti



Şəkil 3.4-də Kurnakov pirometrindən qızdırılma zamanı alınan sadə (ODB) və differensial (HD'F) əyrilərin, həm də sıfır xətinin (HE) görünüşü verilmişdir. Göründüyü kimi sadə əyri «0»

Fiziki-kimyəvi analizin əsas tədqiqat üsulları

nöqtəsindən başlayaraq temperatur artdıqca yuxarı qalxdığı halda, differensial əyri absis oxuna paralel hərəkət edir. Effektdə müvafiq olaraq sadə əyridə sımma, differensial əyridə isə dərin minimum (endoeffekt) alınır. Adətən soyudulma əyrilərindən daha çox istifadə olunur. Onun təsviri şəkil 3.4-də olan görünüşün əksi şəklinə olur.

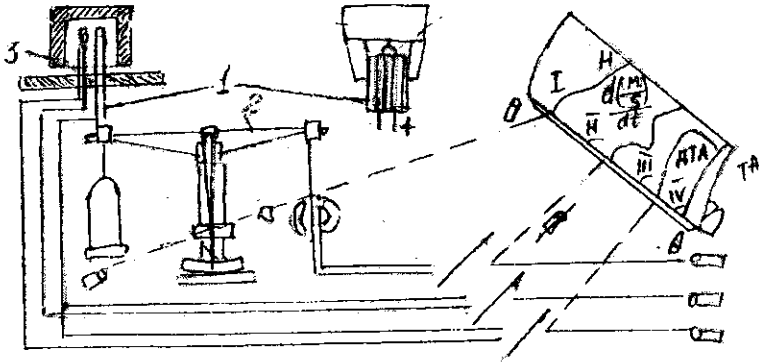
3.2. Termoqrammetrik analiz

Üsulun mahiyyəti temperaturdan və ya qızmanın müddətindən asılı olaraq maddə kütləsinin dəyişməsinə, kütlə və enerjinin maddədə itməməsi qanununa əsaslanır. Maddədə baş verən fiziki – kimyəvi prosesin mahiyyəti kütlə miqdarının dəyişməsilə müəyyənləşdirilir. Eyni zamanda kütlənin dəyişmə sür'əti müvafiq prosesin baş vermə sür'ətilə əlaqələndirilir.

Termoqrammetrik analizin termiki analiz kimi differensial termoqrammetrik variantı da vardır. Çox vaxt termiki analiz, differensial termiki analiz, ayrılan qazların tərkibinin analizi ilə termoqrammetrik analiz paralel aparılır. Termoqrammetrik analizin dəqiqliyi öyrənilən prosesin dönrəliyindən və ölçmə prosesindən asılıdır. Hal - hazırda qızma zamanı kütlə dəyişikliyinə avtomatik ölçmək və nəticələri EHM ilə hesablamaq mümkündür. Bu zaman həm də kütlənin dəyişmə sür'əti öyrənilir.

Şəkil 3.5-də termoqrammetrik analiz üçün işlədici cihazın sxemi verilmişdir. Kütlə dəyişikliyinə öyrənmək üçün müəyyən kütləyə malik maddə platin putada sobaya yerləşdirilir. Puta temperaturu tədricən artırılan farfor çubuq (1) üzərində yerləşdirilir. Farfor çubuq tərəzinin qolu (2) ilə əlaqədar olduğundan kütlə dəyişikliyi tərəzinin qolundakı optiki boşluğu da hərəkətə gətirir. Oraya düşən işıq siqnalı bu boşluqdan keçərək işığa həssas foto kağızın üzərində iz buraxır (şəkil 3.5-də 1-ci əyri). 1-ci əyri kütlə dəyişikliyinə ifadə edir və H ilə işarə olunur.

Kütlənin dəyişmə sür'ətini təyin etmək üçün tərəzinin gözünə çox sarıqlı makara birləşdirilir. Bu makara birincisi sabit maqnit sahəsində hərəkət edir. Tərəzinin qolunun hərəkət sür'ətindən asılı olaraq makarada cərəyan yaranır, hansı ki, qalvanometrik işıq siqnalı həssas kağız üzərinə yazılır: $d\left(\frac{M}{S}\right):dt$. Bu ifadə nümunənin vahid sahəsinə düşən kütlə dəyişikliyinə sür'ətidir (II əyri).



Şəkil 3.5. Termogravimetrik analiz aparatının ümumi sxemi

DTA öyrisini ölçmək üçün sobaya ikinci eyni quruluşlu platin putada etalon maddə daxil etmək lazımdır (3). Etalon daxil edilmiş termocüt 1-ci putadakı termocütlə qarşılıqlı əlaqələndirilsə, onda qızma zamanı qalvanometrın işıq siqnalı III-cü öyrini (DTA) yazacaqdır. Nümunənin temperaturu isə termocüt və qalvanometr vasitəsilə yazılır (IV öyri) (TA, şəkil 3.5).

3.3. Rentgen quruluş analizi (RQA)

1895-ci ildə rentgen şüaları kəşf edilmiş və mə'lum olmuşdur ki, onların dalğa uzunluğu $10^{-3} - 10^{-1} \text{Å}$ tərtibindədir. Onlar gözlə görünməzlər, bə'zi maddələr də flyuorensiya etmə və qazları ionlaşdırmaq qabiliyyətinə malikdirlər. Bir az sonra M.Laue və başqaları müəyyənləşdirirlər ki, rentgen şüaları dalğa təbiətindədir və onların dalğa uzunluğu atomun xətti ölçüləri ilə müqayisə edilə bilər. Eyni zamanda bu ölçülərin yaxınlığı imkan verir ki, kristalın ölçülərini müəyyənləşdirməkdə rentgen şüalarından istifadə olunsun.

Bu analiz üsulu ilə müxtəlif quruluşda olan çox komponentli sistemlərdə fazaların sayını və nisbətini vəsfi və həcminin də miqdarı təyin etmək mümkün olur. Bu isə hər bir kristallik fazanın özünəməxsus difraksiya dairələri və intensivliyə malik olmasına əsaslanır. Buna görə də kristallar qarışığını öyrənən zaman ümumi difraksiya mənzərəsi, ayrı - ayrı fazanın qarışıqdakı nisbətinə uyğun

Fiziki-kimyəvi analizin əsas tədqiqat üsulları

intensivlikli difraktoqramlar cəmindən ibarət olur. Kristallik fazanın tərkibini müəyyən etmək üçün onun difraktoqramması çəkilir. Fəza müstəviləri arasındakı məsafə və nisbi intensivlik xətlərinin qiymətləri verilən çoxlu kristal halda olan maddələrə aid xüsusi sorğu materialından istifadə etməklə onların indeksləri müəyyən edilir.

Monokristalların quruluşunu öyrənmək üçün Laue üsulundan istifadə olunur. Bunun üçün monokristal rentgen şüasının kəsilməz spektrinin qarşısına qoyulur. Monoxromatik olmayan bu şüa kristala düşərək onunla qarşılıqlı təsirdə olur, difraksiya nəticəsində fotomaterialda tünd ləkələr əmələ gəlir. Bu düzülüş ellipse, hiperbola və düzxətt formalarda ola bilər.

Monokristalın müəyyən istiqamətində alınmış mənzərə kristalın əsas simmetriya elementlərini təyin etməyə imkan verir.

RQA tərkib hissəsinə daxil olan rentgenfaza analizindən (RFA) mürəkkəb sistemlərin xassələrini tədqiq edəndə istifadə edilir (ərimə, həllolma, kimyəvi birləşmə əmələ gəlmə və parçalanma, təbəqələşmə və s.). Rentgenfaza analizi (RFA) fazalar qarışığının 1 faizindən yüksək olan halda müəyyən edilə bilər. Bəzən isə bu rəqəm 10 faizə qədər çatdıqda digər analiz üsulu tətbiq edilir ki, bu da onun daha bir çatışmayan cəhətidir. Buna baxmayaraq sadəliyi təkrar olunan birqiymətli məlumat verməyi və universallığına görə təcrübədə (RFA) geniş istifadə olunur.

3.4. Mikroquruluş analizi (MQA)

Fiziki – kimyəvi analizdə zəruri tədqiqat üsullarından biri də mikroquruluş analizidir. Onun əsas tətbiq sahələri: 1- hal diaqramını qurarkən fazaların sayını və onların kristallaşma ardıcılığını müəyyənləşdirmə, 2 - monokristal alınmış nümunənin keyfiyyətinə nəzarət, 3 - monokristallik materiallarda dislokasiyanın sıxlığını və s. təyin etməkdir.

Mikroquruluş analizin köməyiylə hal diaqramının tədqiqində həllolma sahəsini, onun bərk fəzalardakı sahələrini müəyyənləşdirmək olur. Mə'lumdur ki, həllolmanın sərhəddini təkcə termiki analiz nəticələri ilə müəyyənləşdirmək mümkündür deyildir.

III Fəsil

Mikroquruluş analizini adətən otaq temperaturunda aparılır. Nümunəni yüksək temperaturdakı halını əks etdirmək üçün onu yüksək sür'ətlə otaq temperaturuna qədər soyudub, bu əməliyyatla yüksək temperaturda ərintidə olan fazalar nisbətinin dəyişməsinə ləngidirlər. Beləliklə, müxtəlif temperaturda dənəmləmə aparmaqla, yaxud birləşmə olduğunu söyləmək olur ki, bu da digər xassələrlə yanaşı termiki analizin nəticələrini ümumiləşdirməyə imkan verir.

MQA köməyi ilə sistemdə bir faizdən az miqdarda olan ikinci fazanı müəyyən etmək olur.

Mikroquruluş analizi üçün nümunələri xüsusi üsullarla hazırlayırlar. Müxtəlif dənəvərlikdə cilalayıcı kağızlardan istifadə edərək, tədqiq edilən nümunənin səthi hamarlanır. Bu proses nisbətən böyük ölçülü kobud cilalayıcı kağızdan istifadə etməklə başlayıb, daha narıncıda sona çatdırılır. Sonra nümunənin səthi uyğun mayədə yuyulmaqla tozdan təmizlənir, bu zaman kimyəvi və elektrokimyəvi cilalanma da aparıla bilər. Cilalama prosesi xüsusi qurğuda və ya əl ilə aparılır. Bütün kiçik dispersiyə malik olan Al_2O_3 , Cr_2O_3 və s. suspenziyalarından istifadə edirlər. Cilalanma zamanı nümunəvi zərif məhdud parçadan istifadə edilir. Prosesi nümunənin səthi güzgü kimi parıldayanda və mikroskop altında səthə zədələr müşahidə edilmədikdə sona çatmış hesab edirlər. Sonra nümunə su ilə yuyulur, spirt, efir və ya asetonla yağdan təmizlənir və qurudulur.

Səthdəki fazaları daha aydın görmək üçün nümunənin səthi aşılır. Aşılma prosesi tərkibi adətən tədqiq olunan fazaların təbiətinə görə seçilir və aşılma müddəti təcrübə yolla müəyyən edilir. Beləliklə, nümunə mikroquruluş və mikrobərklik tədqiqatına hazır olur.

3.5. İzotermik və vizual politermik üsullar

a) İzotermik üsul

İzotermik üsulla tədqiq etməkdə məqsəd, duzların qarşılıqlı olaraq bir – birinin həllolmasına təsir amillərini öyrənməkdən ibarətdir. Məsələn, üçlü sulu sistemi sabit temperaturda izotermik üsulla tədqiq etmək üçün əvvəlcə eyni ionlu bir duzun doymuş məhlulu hazırlanır və ikinci duzdan müəyyən qədər həmin məhlula əlavə edilir və hər dəfə məhlul 3-8 saat və bəzi hallarda daha çox

Fiziki-kimyəvi analizin əsas tədqiqat üsulları

qarışdırılır; tarazlıq əldə edildikdən sonra məhlulun qatılığı kimyəvi analizlə tapılır. Bunun üçün məhluldan və çöküntüdə nümünə götürüb analiz edirlər. İkinci duzun kristallarını birinci duzun doymuş məhluluna o vaxta qədər əlavə edirlər ki, məhlul hər iki komponentlə doymuş olsun.

Sonra iş əksinə aparılır: ikinci duzun doymuş məhlulu hazırlanır və birinci duzun kristalları oraya əlavə edilir. Qarışdırma əməliyyatı tarazlıq yaranana qədər müəyyən temperaturda davam etdirilir. Kimyəvi analizlə bərk və maye fazanın tərkibləri təyin edilir.

Alınan təcrübi nəticələrə əsasən sistemin həllolma izoterması qurulur.

Bərk və maye faza arasında tarazlıq yaranması üçün lazım olan qarışdırma müddəti, duzların kimyəvi təbiəti və tarazlığın yaranma sür'ətindən asılıdır. Əgər sadə və asan həll olan duz olsa, tarazlıq 2-4 saat ərzində yaranır. Tarazlıq zəif yaranan halda, məsələn metastabil sahədə stabil həllolma sərhəddi əmələ gəlməsi üçün böyük vaxt, bəzən aylarla qarışdırmaq lazım gəlir.

İzotermiki üsulun üstünlüyü ondadır ki, alınan nəticələr tarazlığın yaranma sür'ətindən asılı olmur. Lakin, lazımı nəticələri almaq üçün nisbətən mürəkkəb sxemli cihaz və uzun müddət tələb olunur.

b) Vizual politermik üsul

Vizual politermiki üsulun əsasını ərintini soyutduqda, ilkin kristalın yaranma və qızdırıqda kristalın əriməsinə uyğun olan temperaturu müəyyənləşdirməkdən ibarətdir. Bu zaman müşahidə olunan kristallaşma və əriməyə uyğun olan temperaturları yaxın qiymətləri alınana qədər davam etdirilir.

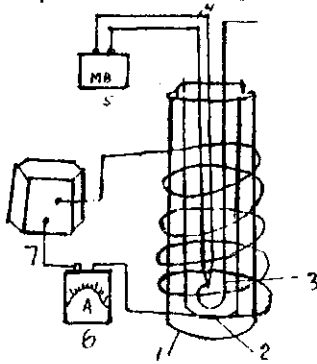
Həllolmanın temperaturunun son qiymətində təyini üçün axırıncı ən yaxın nəticələrin orta hesabı qiyməti nəzərə alınır. Bu zaman qiymətlər eyni sür'ətlə soyudulan və qızdırılan, həmçinin arasıkəismədən qarışdırılan təcrübələrin nəticəsi olmalıdır.

Bu üsulla tədqiqat üçün istifadə olunan qurğu o qədər də mürəkkəb olmur.

Aşağı temperatur intervalında (800K) ölçməni bir - birinin içərisində yerləşdirilmiş və üzəri qızdırıcı ilə təchiz olunmuş sınaq şüşəsində aparmaq mümkündür (şəkil 3.6). Daxili sınaq şüşəsində tədqiq olunan maddə, temperaturu ölçmək üçün termocüt və qarışdırıcı yerləşdirilir. Xarici sınaq şüşəsinin üzəri qızdırıcı ilə

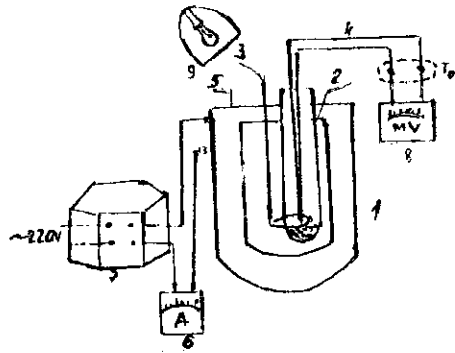
III Fəsil

tə'min olunur və mühitdəki temperaturu sabit saxlamaq üçün «temperatur tənzimləyici» qurğu tətbiq edilir.



Şəkil 3.6. 800K kimi vizual politermik üsuldə istifadə edilən cihazın sxemi.

1) xarici smaq şüşəsi, 2 - daxili s.ş.
3) qarışdırıcı, 4) termocüt, 5) milli-voltmetr, 6) ampertmetr, 7) yeriyən tənzimləyici



Şəkil 3.7. Vizual politermik üsulunda istifadə olunan cihazın sxemi

800K-dən yuxarı temperaturlarda tədqiqat aparmaq üçün müqavimət sobalarından istifadə edilir. Bu zaman tədqiq olunan maddə putalara yerləşdirilir, orinti tədqiq olunan maddəyə tə'sir etməyən platin, gümüş və s. qarışdırıcı çubuqlarla qarışdırılır. Kristalın əmələ gəlməsi və orimosini asan müşahidə etmək üçün soba yuxarıdan güclü işıqlandırılır. Konveksiya cərəyanının qarşısını almaq üçün soba bağlanılır, işıqlanma və prosesə nəzarət etməyə imkan verən optiki qurğudan istifadə edilir (şəkil 3.7). Orintinin soyudulması qızdırıcıya cərəyanın verilməsini dayandırmaya keçirilir.

Qatılıqları dəyişməklə orimə və kristallaşma temperaturlarının müxtəlif qiymətlərini tə'yin edərək düzbucaqlı koordinat oxlarında qatılığa və temperatura uyğun qiymətləri qeyd edirlər.

Vizual – politermik üsul ancaq orinti şəffaf olduğu halda tətbiq olunur. Bu üsulun bilavasitə müşahidəsi zamanı temperatur fərqlərinin olması hesabına və s. çatışmayan cəhətlər mövcuddur.

Fiziki-kimyəvi analizin əsas tədqiqat üsulları

Buna baxmayaraq sadəliyi kristallaşma və əriməni tez müəyyən etməyə imkan verməsi onun tətbiq imkanını artırır.

3.6. Elektrofiziki xassələr və istilikkeçirmənin tədqiqi

Elektrofiziki xassə dedikdə elektrik keçiriciliyi (σ), istilik keçiriciliyi (α), termoelektrik hərəkət qüvvəsi (α), Xoll effekti (R_{H}) və s. nəzərdə tutulur.

Elektrofiziki xassələrin ölçülməsi zamanı bəzi çətinliklər ortaya çıxır ki, bunlar omik kontaktların seçilməsi, elektromaqnitin məhdud dairəsində ölçü aparmağa imkan verən vasitələrin işləmə dəqiqliyi, ölçü cihazlarının həssaslığı ilə əlaqədar xətalərin olması və s.

Elektrik xassələrin ölçülməsində dəqiq üsullardan biri potensiometrlik metoddur. Bəzi hallarda elektrik keçiriciliyi və termoelektrik hərəkət qüvvəsini ölçən zaman qurğu daxilində 10^{-1} mm civə sütunu tərtibində daim nəzarət edilə bilən vakuum yaradılır. Əgər tədqiq olunan maddə yüksək uçuculuq və kimyəvi fəallığa malikdirsə, sistemə müntəzəm olaraq, nəci bə təsirsiz qaz (arqon) verilir və qurğunun hissələri olan metallardan (latun, mis) deyil, paslanmayan poladdan hazırlanır.

Maddələrin əsas fiziki xassələrindən biri də istilik keçirmə xassəsidir; onun qiyməti həm istilikkeçirmənin mexanizmini aydınlaşdırmağa, həm də termoelektrik materialının effektivliyini hesablamağa imkan verir.

İstilikkeçirməni (α) ölçmək üçün geniş yayılmış üsullardan birinin əsası nümunənin ən kəsiyindən vahid zamanda keçən istilik miqdarını təyin etməkdir.

Ehtimal edilir ki, qızdırıcıdan ayrılan istilik nümunədən tamamilə keçir və üzvlər arasında temperatur fərqi yaradır ki, bu da termocüt vasitəsilə ölçülə bilər. Buna baxmayaraq, istilikkeçirməni ölçən zaman həmişə istilik itkisi olur. Əgər ətraf mühit hava varsa, istilik mühit vasitəsilə və konveksiya ilə, vakuumda isə şüalanma hesabına itə bilər. Bu itkinin az olması üçün nümunəni elə seçmək lazımdır ki, onun hündürlüyü az, en kəsiyinin sahəsi isə böyük olsun. İstilikkeçirmə aşağıdakı ifadə ilə hesablanır:

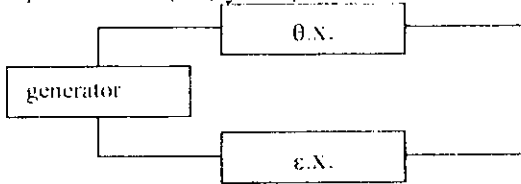
$$\alpha = \frac{0,24 \cdot JUI}{S} \cdot \frac{1}{\Delta T}$$

III Fəsil

burada, l – nümunənin uzunluğu, S – nümunənin en kəsiyi, J – daxili sobaya verilən cərəyan şiddəti, U – daxili sobaya verilən gərginlik, ΔT – temperatur fərqi.

3.7. ULTRASƏS ÜSULU

Son zamanlarda ultrasəs dalğalarının sür'ətinin dəyişməsindən istifadə edərək, yeni fazaların yaranmasını, quruluşdakı defektlərin aşkar edilməsini, faza çevrilmələri və s. öyrənməyə başlanmışlar. Bu məqsəd üçün istifadə edilən qurğunun prinsipal sxemi şəkil 3.8-də verilmişdir. Diametri ≈ 10 mm, hündürlüyü 15 mm olan silindr şəkilli nümunə ölçü xəttində ($0x$) yerləşdirilir.



Şəkil 3.8. Ultrasəs üsulunun blok-sxemi

Generatordan daxil olmuş qısa impulslar həm etalona (etil spirti), həm də nümunəyə daxil olaraq sinxron olaraq osilloqrafda qısa müddət ərzində müqayisə edilir.

Bərk maddədəki rəqs tezliyi 1,67 və 5 mQk olmalıdır.

Hesablamalar $v_n = \frac{l_n}{l_c} \cdot v_c$ (m/saniyə) ifadəsi ilə aparılır. Burada

l_n – nümunənin uzunluğu, l_c – etalonun uzunluğu, v_c və v_n müvafiq olaraq etalonda və maddədə ultrasəs dalğalarının sür'ətidir.

Bərk cisimlərdə ultrasəs dalğalarının yayılma sür'ətini, eyni zamanda, həmin sür'ətin etalon mayedə dəyişilməsinin müqayisəsi ilə müəyyənləşdirirlər. Məsələn, ultrasəs dalğalarının yayılma sür'ətinin dəyişməsinə əsasən qurğunun telluridi yarımkəçirici birləşməsinin həm təmiz kristallarında, həm də onun III rüq elementləri ilə aşqarlanmış nümunələrində, böyük dəqiqliklə, qəfəs boşluqlarının sayı hesablanmışdır. Həmçinin müəyyən edilmişdir ki, ultrasəs köməyi ilə hal diaqramındakı yeni birləşmələrin yerlərini asanlıqla tapmaq mümkündür. PbTe – InTe sisteminin hal

Fiziki-kimyəvi analizin əsas tədqiqat üsulları

diqramının qurulmasında ultrasəs üsulunun əvəzsiz əhəmiyyəti olmuşdur.

3.8. MEXANİKİ XASSƏLƏRİN TƏDQIQI ÜSULLARI

3.8.1. Termiki genişlənmə

Bu üsul sabit təzyiqdə temperaturun artması ilə maddənin ölçülərində gedən dəyişiklərin tədqiqinə əsaslanır. Bərk maddənin qızdırılması ilə onu əhatə edən atomların rəqs amplitudu artır ki, nəticədə onun həcmi böyüyür. Həcmnin istidən genişlənməsi $\alpha_v =$

$\frac{1}{v} \left(\frac{dv}{dT} \right)_P$ ifadəsi ilə müəyyənləşdirilir. Burada α_v - həcmnin genişlənmə əmsalı; v - həcm; T - temperatur, R - təzyiqdir. Bərk maddələrdə istidən xətti genişlənmə əmsalı da öyrənilir və $\alpha_x =$

$\frac{1}{l} \left(\frac{dl}{dT} \right)_P$ ifadəsi ilə hesablanır. Burada α_x - istidən xətti genişlənmə əmsalı, l - uzunluqdur.

İstidən genişlənmə əmsalı adətən artır. Lakin suyun həcmi 0°C -dən 4°C -yə kimi 1 atm. təzyiqdə azalır. Bir sıra metallarda, məsələn, Cd, Zn və In aşağı temperaturda istidən genişlənmə əmsalı mənfii işarələnir. Bunu təcrübi olaraq dilatometrik analizlə təyin edirlər. Örimə, kristallaşma, bərk məhlulların parçalanması və s. zamanı həcm sıçrayışla dəyişir. İkinci növ faza keçidi zamanı ifrat keçirici hala keçmə, maqnit xassələrinin, seqnetoelektrik xassəsinin yaranması və s. isə həcm dəyişmə effekti müşahidə edilməməsinə baxmayaraq istidən genişlənmə zamanı xarakter hal baş verir. Bu da maddədə gedən prosesləri müəyyəndirməyə imkan verir.

3.8.2. Bərklik

Materialın dağılmaya və ya deformasiyaya qarşı göstərdiyi müqavimətə bərklik deyilir. Başqa sözlə maddənin cızılmaya və ya yerlə tə'sirindlən deşilməyə qarşı müqavimətdir. Bərkliyi təyin etmək üçün bir sıra üsullar mövcuddur:

III Fəsil

1. Maddənin özündə bərk materialdan düzəldilmiş kürəciyin təsirindən çöküklük əmələ gəlməsi Brinellə görə bərklik adlanır.

$H_{\text{Br-M}}$ - ilə işarə edilir

2. Rokvelə görə bərklik, almazdan düzəldilmiş konusun 120 dərəcə altında itilənmiş bucağının azacıq hamarlanmış hissəsinin müəyyən yük altında açdığı çuxurla müəyyənləşdirilir. Adətən, standart olaraq 60 kq və 150 kq yük altında olan bərklik götürülür.

3. Bikkersə görə bərklik. Əks bucaqları 136 dərəcə meylli olan oturaçağı kvadrat şəkilli almaz piramidanın standart yüklər altında açdığı çuxura vikkers bərkliyi deyilir.

4. Mikrobərklik (H_{μ}). Mikroskop altında bərk maddələrin ayrı - ayrı fazaların üzərində ölçülən bərklikdir. Bunun üçün PMT - 3 markalı cihaz götürülür və hər bir faza üçün bərklik - yük əyrisini öyrənməklə yük seçilir. Seçilmiş yük altında bərklik ölçülür və aşağıdakı düsturla hesablanır:

$$H_{\mu} = \frac{1854P}{d^2}$$

Burada H_{μ} - mikrobərklik, n/m²

P - yükün kütləsi, n (nyutonla)

d - almaz piramidanın əmələ gətirdiyi diaqonalın uzunluğu, m

3.7.3. Axma təzyiqi. Bərk maddənin dibində deşiyi olan silindrik qabdakı porşenə verilmiş güc nəticəsində toz halına keçməsinə axma təzyiqi deyilir və F ilə işarə olunur, vahidi kq/mm²-lə ölçülür.

Axma təzyiqi aşağıdakı ifadə ilə hesablanır:

$$F = \frac{P}{\omega}$$

Burada P - güc, kq - la, ω -porşenin en kəsiyi, mm²-lə ölçülür.

3.9. Maqnit xassələri

Xarici maqnit sahəsinin təsiri nəticəsində maqnit xassələri aşağıdakı növlərə bölünür: diamagnetizm, paramagnetizm, ferromagnetizm və antiferromagnetizm.

Atom və molekullarda hər bir elektron orbital və spin hərəkəti nəticəsində maqnit sahəsi yaranır ki, bu işə maqnit momenti ilə xarakterizə olunur. Bir orbitdə yerləşən iki elektronun momentləri qapanır və qapanmış elektronu olmayan atom və molekulyar

Fiziki-kimyəvi analizin əsas tədqiqat üsulları

məxsusi maqnit momentinə malik olurlar. Ancaq belə atom və molekullar xarici maqnit sahəsinə düşdükdə onunla zəif qarşılıqlı təsirdə olur, yəni sahədən itələnilir. Maddənin maqnit sahəsi ilə bu cür qarşılıqlı təsiri diamagnetizm adlanır. Diamagnetizmin əsas xüsusiyyəti onun temperaturdan asılı olmasıdır.

Əgər maddənin atom və ya molekulu məxsusi maqnit momentinə maliksə, yəni tərkibində qapanmış spinli elektron varsa, onu maqnit sahəsinə daxil etdikdə maqnit momentləri sahəyə paralel istiqamətlənir, bu da maddədə maqnitlənmə yaradır. Xarici sahənin gərginliyi artdıqda maddənin maqnitləşməsi də artır. Əksinə temperaturun yüksəlməsi istiqamətlənməsi çətinləşdirir və bununla da maqnitləşməni aşağı salır. Orta temperaturlarda və zəif sahələrdə 1 mol paramaqnit maddənin maqnitlənməsi (δ) xarici sahənin gərginliyi və temperaturdan asılıdır:

$$\delta = \frac{N_0^2 P^2 H}{3RT}$$

burada T_0 – Avogadro ədədi, P – ayrı – ayrı molekulların maqnit momenti, H – sahənin gərginliyi, R – qaz sabiti, T – temperatur. Hissəcikləri məxsusi maqnit momentinə malik olan maddələrin maqnitlənməsi hadisəsi paramagnetizm adlanır.

Paramaqnitlənmə qavrayıcı aşağıdakı düsturla hesablanır:

$$\alpha = \frac{N_0^2 P^2}{3RT}$$

Bu tənlik Kuro qanununun riyazi ifadəsi adlanır. Yəni paramaqnit qavrayıcılıq mütləq temperaturla tərs mütənasibdir.

Atom və ya ionlardan təşkil olunmuş maqnit momentinə malik bərk maddələrdə paramaqnit xassəsi xarici sahə olmadıqda belə (aşağı temperaturlarda) çox yaxın yerləşmiş hissəciklərin güclü qarşılıqlı təsiri hesabına öz – özünə maqnit momentlərinin istiqamətlənməsi effektivə görə müəkkəbləşir. Bu cür istiqamətlənmənin 2 növü var:

1. Maqnit momentləri bir və ya iki paralel istiqamətdə bu hadisə ferromagnetizm adlanır.

2. Əgər maqnit momenti bir – birinə qarşı istiqamətlənsə antiferromagnetizm adlanır.

Bu növ maqnetizm çox da yüksək olmayan temperaturda baş verir. Yüksək temperatur maqnitlənməni pozur və müəyyən böhran

III Fəsil

temperaturundan sonra ferro və antiferromaqnetizm dağılır və adi paramaqnetizm qalır. Ferromaqnetizm üçün böhran temperaturu Küri nöqtəsi, antiferromaqnetizm üçün Neel nöqtəsi adlanır.

IV FƏSİL.

İKİ KOMPONENTLİ SİSTEMLƏR

4.1. Fazalar qaydasının iki komponentli sistemlərə tətbiqi

Fazalar qaydasını iki komponentli sistemlərə tətbiq etdikdə, $\varphi + V = K + 2$ və $K \geq 2$ olduqda $v = 4 - \varphi$ olur.

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

Fazanın sayı (φ)	Variantlığı (v)	Tarazlıq
1	3	trivariant
2	2	divariant
3	1	monovariant
4	0	nonvariant

Ögər iki komponentli sistemdə dəyişən parametrlərdən hər hansı biri təzyiq və ya temperatur sabit götürülsə, o zaman şərti tarazlıq halı üçün fazalar qaydası $v = 3 - \varphi$ 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 qatılıq da nəzərə alınmalıdır. Bunun üçün qatılığın ifadə üsullarını nəzərdən keçirək.

4.2. 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 hasilı 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 hasilı

İki komponentli sistemlər

molekulyar faiz adlanır. Mol paylarının cəmi vahidə, mol faizinin cəmi isə yüzə bərabərdir. Molyar və ya həcmi molyar qatılıq hər hansı maddənin vahid həcmdə mövcud olan mollarının sayını qarışıqın 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 miqdarları 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 də ifadə edilir. Verilmiş maddənin qram – atomları sayının qarışıqın ümumi qram – atomlarının sayına nisbəti atom payı adlanır. Atom payını yüzə vurma hasilinə isə atom faizi deyilir.

Fiziki – kimyevi 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, molekullar kütlələrini isə M_A və M_B ilə işarə etsək, A və B

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

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

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

Müəyyən çevrilmələrdən sonra alırıq:

$$x_A = \frac{M_B x_A}{M_B x_A + M_A x_B} = \frac{M_B x_A}{M_B x_A + M_A (1 - x_A)} = \frac{M_B x_A}{M_A + (M_B - M_A) x_A} \quad (4.2)$$

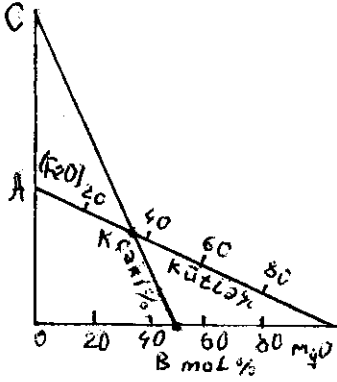
IV Fəsil

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

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

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

Bu tənliklərdən görüldüyü kimi onların sağ tərəfdəri xətti kəşrlərdir. Buna görə mol faizindən kütlə faizinə və əksinə keçid nöqtələri, mərkəzi proyeksiya vasitəsilə tapıla bilər. Bunun üçün proyeksiya mərkəzi olan nöqtəni tapmaq lazımdır. Mol faizdən kütlə faizinə keçidi aşağıdakı kimi aparmaq olar. Bunun üçün fərz edək düzbucaqlı koordinat sistemi verilmişdir (şəkil 4.1).



Şəkil 4.1. FeO-MgO sisteminin mol faizdən kütlə faizinə keçmə 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 proyeksiya mərkəzinəni tapmaq üçün ya iki qarışıqın kütlə və mol faizlə qatılığını bilməliyik, və ya da bir qarışıqın və bir təmiz komponentin kütlə və mol faizlə 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»

İki komponentli sistemlər

nöqtəsindən çəkdiyimiz perpendikulyar üzərində MgO kütlə və mol faiz sıfıra bərabər olduğu üçün o da (OA) ikinci düz xətt ola bilər. Birinci (BK) və ikinci (OA) düz xətləri uzatdıqda S nöqtəsində (simmetriya mərkəzi) birləşirlər.

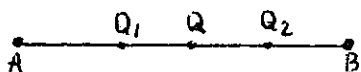
İstənilən mol faiz qatılıqda verilmiş tərkibi S nöqtəsidə birləşdirsək, onun kütlə faizlə tərkibini MgO -A xətti üzərində tapa bilərik.

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

4.3. Tərkibin həndəsi təsviri üsulları. Ling qaydası

İki komponentli sistemi tərkilinin qatılıq ifadəsindən asılı olaraq, həndəsi təsvir etmək olar. Məsələn, qatılıq kətlə və ya mol paylarla ifadə edilibsə, vahid, kütlə və ya mol faizlə ifadə edilibsə, yüzə 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 nöqtəsinə 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 kəsiyinin vahidə deyil, yüz hissəyə bölünməlidir.



Şəkil 4.2. 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 verilmiş qatılıqdır ki, burada Q_1 -də x_A^I , Q_2 nöqtəsində isə x_B^{II}

IV Fəsil

qədar A komponentinin payı vardır. Q_1 - kütlə ölçüsü q_1 , Q_2 -kütlə ölçüsünü q_2 ilə işarə etsək, bunları qarışdırıqda Q tərkibli sistem alınır ki, bu da q qədar kütləyə uyğun gəlir. Bu zaman

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

Burada nə qədar A komponenti olduğunu bilmək üçün $q \cdot x_A^I$ və $q_2 \cdot x_A^{II}$ hasilələrini toplamağıq:

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

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

$q \cdot x_A^I + q_2 \cdot x_A^{II} = (q_1 + q_2) \cdot x_A$; $q \cdot x_A^I + q_2 \cdot x_A^{II} = q_1 x_A + q_2 x_A$
 q_1 və q_2 olan hədləri bərabərliyin müxtəlif tərəflərinə keçirsək

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

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

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

alırıq.

Buradan deyə bilərik ki, Q qarışığın q_1 kütlə payı qədərini, Q, qarışığın q_2 kütlə payı qədəri ilə qarışdırsaq, o zaman alınmış yeni qarışığın tərkibi Q, $Q_1 Q_2$ kəsiyini $Q_1 Q$ və $Q_2 Q$ olmaqla iki yərə bölür. Bu kəsiklərin nisbəti, götürülmüş qarışıqların miqdarı ilə tərs mütənasibdir. Buna kəsiklər qaydası, Ling qaydası və ya ağırlıq mərkəzi qaydası deyilir.

Fərz edə ki, $Q_1 Q_2$ linkdir və uclarında q_1 və q_2 qüvvələri təsir edir. O zaman ağırlıq mərkəzi olmaqla sistemin muvazinətdə 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.

4.4. Tərkib – xassə diaqramları

İki komponentli sistemlərin tərkib – xassə diaqramlarını iki ölçülü səthi diaqramlarla təsvir edə bilərik. Bu zaman tərkib xətinə perpendikulyar çəkib, onun üzərində xassəsinin qiymətini götürə bilərik.

İki komponentli sistemlər

Temperatur, təzyiç və tərkibi bir – birilə bağlayan diaqramı hal diaqramı deyilir. Tərkib, temperatur və təzyiç, yəni sistemin halını təsvir edən nöqtəyə fiqurativ nöqtə deyilir və onun uyğun gələn qarışıqın tərkibini ifadə edir.

Sistemin müxtəlif fazalarla halını əks etdirən diaqramlara faza diaqramları deyilir.

İki komponentli sistemdə temperatur, təzyiç və tərkibi təsvir etmək üçün üç ölçülü həndəsi fiqurdan istifadə edilməlidir. Bunun üçün üç bir – birinə perpendikulyar ox götürülür. Lakin, çox zaman onlardan biri ya təzyiç (izobar diaqramlar) və ya da temperatur (izotermik diaqramlar) sabit götürülür. İki komponentli sistemlərin də izobarik və izotermik diaqramları iki ölçülü səthi diaqramlardır.

Xəssə və ya xəssələrin tərkib və temperaturdan asılılığını əks etdirən diaqramlara politermik (adətən təzyiç $P = 1$ atm. götürülür), temperatur sabit olduqda isə izotermik diaqramlar deyilir.

Eyni tərkibin (tərkib sabitdir) təzyiç və temperaturdan asılılığını göstərən diaqramlara izoqatlıqlar deyilir.

Tarazlıqda olan fazaları birləşdirən düz xətt konod və ya nod adlanır, bir – birilə tarazlıqda olan fazalar isə qoşma (əlaqəli) fazalar, onlara müvafiq nöqtələrə qoşma nöqtələr deyilir.

Başqa xəssələri, özlülük, bərklik, xüsusi çəki, elektrik keçiricilik və s. təsvir edən diaqramlar hal diaqramlarına aid deyildir.

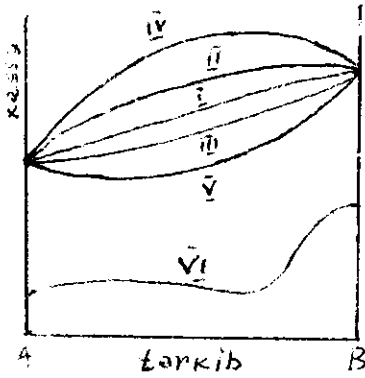
Tərkib və xəssənin asılılığını təsvir edən diaqramlar – tərkib – xəssə diaqramları, ayrılır isə xəssə ayrılma adlanır.

Bu xəssə ayrılmasının həndəsi xəssələri aşağıdakılarla təsvir olunurlar.

Əgər xəssə tərkibdən xətti asılıdırsa, o zaman deyilir ki, tərkibin verilməmiş hər hansı qatılıqla ifadə edilməsi halında xəssə additivliyə malikdir. Lakin bəzən qatılığı başqa üsulla ifadə etdikdə additivlik pozulur. O kəmiyyət additiv hesab olunur ki, onu sistemin ayrı – ayrı hissələrinin xəssələrinin xəmi kimi hesablamaq mümkün olsun. Əgər xəssənin yekun qiyməti additiv xətdən yuxarıdırsa, müsbət, aşağıdırsa, mənfi kənarçıxmalar baş verir.

Şəkil 4.3-də I – ayrılma additivlik, II – müsbət və III – mənfi kənarçıxmaları təsvir edən ayrılma xətləridir. Bunların müvafiq surətdə maksimum (IV) və minimum (V) ola bilər.

IV Fəsil

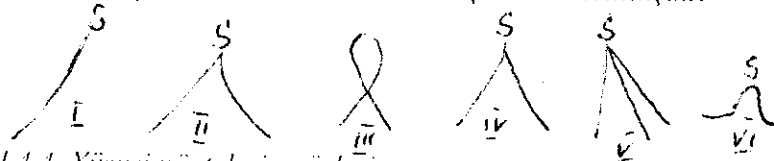


Şəkil 4.3. İkili sistemlərin xassə ayrılmasının növləri

Bəzən hibrid müsbət – mənfi ayrılər də ola bilər ki, bunlara “S” şəkilli ayrı də deyilir (VI).

Əyrilər üzərində ekstremumlar, yəni maksimum və ya minimumlar, əyilmələr xüsusi və ya tam nöqtələr adlanır. Bu xüsusi nöqtələrdən sinqulyar və daltanoid nöqtələri daha çox əhəmiyyət kəsb edir.

Xüsusi nöqtələrin əsas növləri 4.4-cü şəkildə verilmişdir.



Şəkil 4.4. Xüsusi nöqtələrin növləri

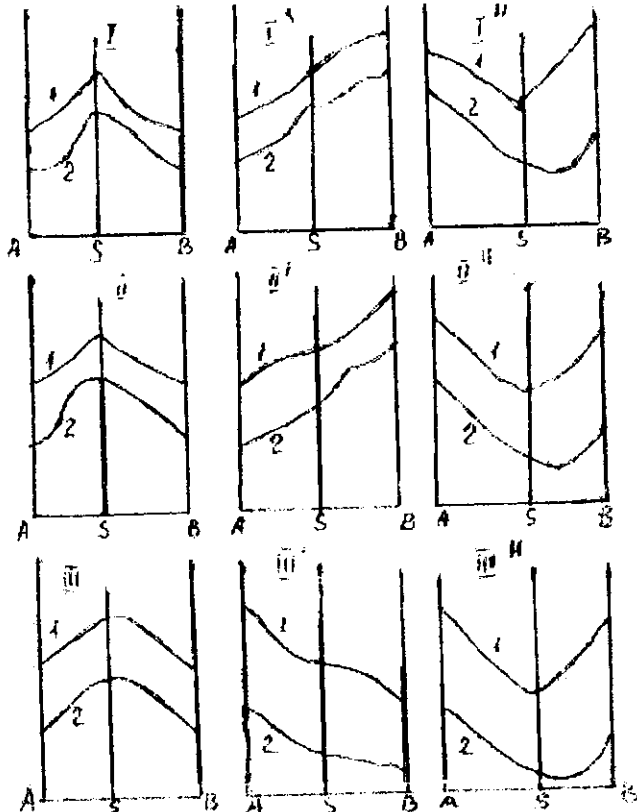
Bunlarda I-sonlu, II – bucaq əmələ gətirən sonlu (nəhayətli) nöqtələrdir. Bunlar sonlu (nəhayətli) nöqtələrə malik ayrılərin kəsilməsindən alınan bucaq nöqtələridir; III – IV tamlı nöqtələrdir ki, bunlar: düyün (III), qayıtma – I(IV), qayıtma – 2(V) və izole edilmiş (VI) tamlı nöqtələr şəklində olurlar. Bundan başqa öz – özünü kəsən ayrılər də olur ki, bu zaman öz – özünə toxunma nöqtələri sınıma yaxud əyilmə kimi görünür, çünki ayrılərin bir hissəsinin davamı alınır.

Bir xassədən əks xassəyə keçdikdə ayrılərin xarakteri də əks sürətdə dəyişir. Əks xassələr o xassələrə deyilir ki, onların vurma hasili vahidə bərabər olsun. Məsələn, xüsusi çəki və xüsusi həcm, özlülük və axıcılıq, elektrikkeçiricilik və elektrikmüqaviməti və s. əks xassələldir.

Tərkib – xassə diaqramlarının növləri; tərkib – xassə diaqramları iki sinfə ayrılır. Ügər iki komponentli A–B sistemdə dissosasiya etməyən birləşmə alınarsa, rasiona sistemlərin tərkib –

İki komponentli sistemlər

xəssə diaqramı, alınan birləşmə dissosiasiya edəndirsə, irrasional sistemin tərkib - xəssə diaqramlarıdır.



Şəkil 4.5. İki rəşional (I) və irrasional (II) sistemlərin xəssə diaqramlarının növləri

Şəkil 4.5 rəşional sistemlər üçün I, irrasional sistemlər üçün isə 2 ilə işarə edilərək, tərkib - xəssə diaqramları verilmişdir. Əgər A molekullarının sayı m, B molekullarının sayı n ilə işarə etsək, o zaman $mA + nB \leftrightarrow S$ olar. Bunlar Trifonova görə 9 tərkib xəssə diaqramı təşkil edirlər.

1) $(m+n) > S$, yəni kimyəvi tənzimləyin sol tərəfindəki molekulların cəmi, sağ tərəfindəkindən çox olan hal almır.

IV Fəsil

Bu zaman şəkil 4.5-də verilmiş 1, 1', 1'' kimi üç hal tərkib – xassə diaqramı alınır.

2) $(m+n) = S$, yəni molekulların cəmi kimyəvi tənzimin hər iki tərəfində bərabər olduğu hal üçün də II, II', II'' olmaqla üç hal alınır.

3) $(m+n) < S$, yəni tənzimin sol tərəfində olan molekulların cəmi sağ tərəfdəki molekulların sayının cəmindən kiçik olan hal da üç növ III, III', III'' – xassə ayrılırları alınır.

4.5 şəklindən göründüyü kimi, rəasional sistemlərdə tamlı (düyün) nöqtələr, birləşmənin tərkibinə uyğun gəlir. Lakin irrasional sistemlərdə belə tamlı (düyün) nöqtələri əmələ gətirən ayrılırların bir – birinə keçidi hamarlaşır və o nöqtələr yox olurlar (şəkil 4.5-də 2-ci ayrılırlara bax).

Birləşmə əmələ gəldikdə iki komponentli sistemi iki ikinci dərəcəli tabeli sistemlərə bölür: $A - S$ və $S - B$.

Ögər S dissosiasiya etmirsə və bunlarda xassələr additivliklər düz xətt əvəzinə mənfi kənarçıxma halında ayrılır şəklində alınacaqdır.

4.5. İkili kondensə edilmiş sadə evtektik sistemlər

İki komponentli sistemlərin fazaların əqreəat halına görə iki hissəyə bölünür:

1. Qaz fazası olmayan sistemlər adətən belə sistemlərə tərkibində uçucu komponenti olmayan sistemlər daxildirlər ki, bunlara ikili kondensə edilmiş sistemlər deyilir. Belə sistemlər üçün təzyiği sabit götürmək olar.

2. Maye və bərk fazalarla birlikdə tarazlıqda qaz fazası da iştirak edərsə, belə sistemlərə kondensə olunmayan sistemlər deyilir.

Sonrakı bölmələrdə kondensə olunmuş sistemlər nəzərdən keçiriləcək.

4.5.1. Hal diaqramlarının termodinamiki üsulla çıxarılışı. İkili sadə evtektik kondensə edilmiş sistemlərin hal diaqramları

Diaqramların termodinamiki çıxarılışı keçən əsrin axırında XX əsrin əvvəllərində Rozembom, Van-Reyn, Van Alkmade və Vitorf tərəfindən müəyyən edilmişdir.

İki komponentli sistemlər

Sabit temperatur və təzyiqdə sistemin tarazlıq şərti izobar potensialın sabit olmasıdır. Tarazlığın davamlılıq şərti isə izobar potensialın minimum olmasıdır. Bu andan başlayaraq sistem halını öz - özünə dəyişə bilməz.

Fərz edək ki, məhlul və bərk mexaniki qarışıqdan ibarət sistem götürmüşük. Təzyiq və temperatur sabit olduqda bunlardan hansı davamlıdır? Bunun üçün məhlulun və mexaniki qarışıq üçün izobar potensialı çoxdursa, məhlul öz - özünə mexaniki qarışıqə çevrilir, çünki məhlul az davamlıdır və mexaniki qarışıqın izobar potensialı minimum qiymətə malikdir.

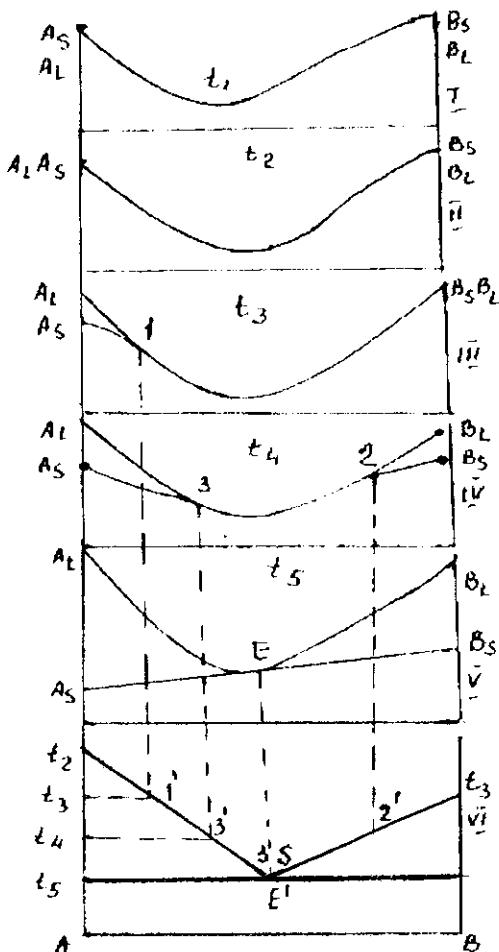
1 qram maddə kütləsinə düşən izobar potensiala xüsusi izobar potensialı, 1 mol maddəyə uyğun qiymətə isə molyar izobar potensialı deyilir. Mexaniki qarışıqın xüsusi izobar potensialı komponentlərin xüsusi izobar potensialı qiymətlərindən yerdəyişmə qaydasına potensialı düz xətlə ifadə edilərsə, məhsulun xüsusi izobar potensialı əyrixətlə ifadə olmalıdır. Davamlı hal üçün bu əyri düz xətdən aşağıda, davamsız hal üçün isə yuxarıda yerləşəcəkdir. Əgər birləşmə alınarsa, və bu birləşmə və bərk halda dissosiasiya etmərsə, o zaman izobar potensialın izotermi maksimum nöqtəsində birləşən və qayıtma nöqtəsi omələ gətirən iki çökük ayrılardan ibarət olmalıdır.

Sistemin halını müəyyən edən fundamental parametr izobar potensial olduğundan, müxtəlif temperaturda onun dəyişməsini izləyək. Sistem kondensə edilmiş olduğu üçün iki faza olacaq bərk (S), və maye (L). O zaman A_2 və B_2 bərk halda, A_1 və B_1 isə maye halda müvafiq olaraq A və B təmiz komponentlərin xüsusi izobar potensialının qiymətləri kimi qəbul edilir. (şəkil 4.6). Bu nöqtələr tərkib - xassə diaqramında başlanğıc nöqtələr olacaqdır.

Şəkil 4.6-da absis oxunda tərkib, ordinat oxunda isə izobar potensialının izotermik qiymətləri t_1 , t_2 , t_3 , t_4 və t_5 temperaturlarında təsvir edilmişdir. Fəyni zamanda $t_1 > t_2 > t_3 > t_4 > t_5$. Şəkilin aşağı hissəsində həmin temperaturalara uyğun tərkib - temperatur diaqramı təsvir edilir.

Fərz edək ki, t_1 temperaturu hər iki komponentin orinə temperaturundan yüksəkdir (şəkil 4.6 I hal). Bu zaman A_2 və B_2 nöqtələri müvafiq A_1 və B_1 nöqtələrindən yuxarıda yerləşəcəkdir.

IV Fəsil



Şəkil 4.6. Sadə eutektik sistemin hal diaqramının müsbət izobar potensialı izotermalarının çıxarılması

Beləliklə, A və B-nin bütün nisbətində qarışıqları maye halda olacaqdır. Temperatur azaldıqca izobar potensialı həmişə artacaqdır, çünki $\frac{dG}{dI} = -S$, həm də burada S – entropiya həmişə müsbət kəmiyyətdir. Eyni maddənin sabit temperaturda maye halın

İki komponentli sistemlər

entropiyası bərk hala nisbətən çox olduğundan temperatur azaldıqca mayenin izobar potensialı sürətlə artacaq.

II hal. Yüksəkdə əriyən komponentin, yəni A-nın ərimə nöqtəsi t_2 -yə kimi temperaturu azaldaq. Bu zaman t_2 temperaturunda A komponenti krisallaşmağa başlayır, lakin B komponenti hələ maye haldadır, çünki A-nın ərimə nöqtəsi B-nin ərimə nöqtəsindən yuxarıdır. Bu zaman A komponentinin bərk (A_s) və mayenin (A_l) izobar potensialları bir – birinin üzərinə düşəcək. Tərkib – temperatur diaqramındakı temperatur oxu üzərindəki ərimə temperaturuna uyğun nöqtə alınacaqdır. Lakin B komponentinin ərimə nöqtəsi t_2 -dən aşağıda olduğu üçün B maye halda olacaq. B_s yuxarıda, B_l isə aşağıda yerləşəcəkdir.

III hal. Əgər t_3 B temperaturu komponentinin ərimə nöqtəsi olsun, bu zaman B_s isə B_l ilə üst – üstə düşəcək. Buna müvafiq olaraq, temperatur oxu üzərində B komponentinin ərimə nöqtəsinə uyğun t_3 nöqtəsi alınacaqdır. Eyni zamanda A_s isə A_l -ə nisbətən aşağı enəcək. Əgər A_s nöqtəsindən izobar potensialı izotermiki əyrisinə toxunan çöksək, birinci nöqtədə onu kəsəcəkdir. Birinci nöqtədən vertikal qırıq xətlə hal diaqramında t_3 temperaturuna müvafiq üfuqi xətlə birləşdirdikdə 1' nöqtəsini alırız

IV hal. Nisbətən kiçik temperaturda əriyən komponentin ərimə nöqtəsindən aşağı qiymətə qədər t_4 kimi soyutsaq, o zaman A_s qiyməti daha da azalacaq. İzobar potensial izotermikə çökilən toxunanla kəsişdiyi nöqtə 3 olacaqdır. 3-cü nöqtədən qırıq vertikal xətt çöksək, onun t_4 -dən çökülmüş üfuqi xətlə əmələ gətirdiyi nöqtə 3'-ə uyğun olacaqdır. B_s və B_l -dən aşağı enərək və ondan əyriyə çökülmüş toxunan 2 nöqtəsini əmələ gətirir. 2-i nöqtəsindən çökülmüş vertikal t_4 üfuqi xəttin əmələ gətirdiyi 2' nöqtəsi hal diaqramın sağında yerləşəcək (IV hal).

V hal. Nəhayət, sistemi t_5 temperaturuna kimi soyutsaq, hər iki toxunanlar bir düz xətt şəklində E nöqtəsində birləşirlər (V hal). Bu onu göstərir ki, t_5 temperaturunda hər iki bərk maddə bür məhlulla tarazlıqdadır. Bu nöqtəni hal diaqramına keçirdikdə E' evtektika nöqtəsi adlanır.

Bu qayda ilə hal diaqramında aldığımız nöqtələri birləşdirdikdə (VI hal) sistemdə komponentlərin kristallaşması, yaxud əriməsini əks etdirən iki əyri alınacaqdır: t_1 1'3'E'-əyrisi A komponentinin ərimə əyrisidir, t_2 2'E' isə B komponentinin ərimə əyrisidir. Bu

IV Fəsil

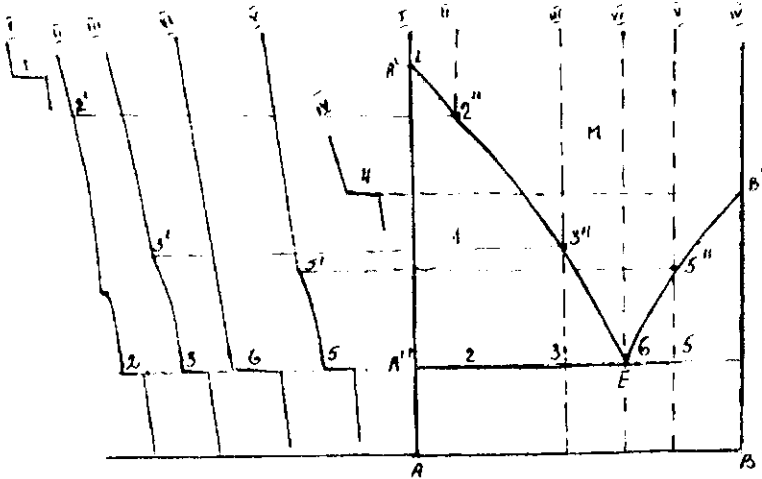
öyrilər likvidusu adlanır. Kristallaşmanın başlaqması bu iki öyridə təsvir olunur. Eyni tərkib məhlul (örüntü) A və B bərk fazaları ilə tarazlıqda olduqda bu öyrilər E nöqtəsində birləşirlər. Sistemdən istilik ayrılmasını davam etdirsək, E' nöqtəsinin halını müəyyən edən parametrlər tərkib və temperatur sabit qalacaqdır. E' nöqtəsi evtetik nöqtə, ona müvafiq örinti isə maye evtektika adlanır. Bərkimiş evtetik mayeyə bərk evtektika deyilir. Bərk və maye evtektikanın ümumi tərkibi cəmidir. Maye evtektikanın kristallaşma temperaturuna evtetik temperatur deyilir. Bütün bu mövhumları prinsipinə «evtektika» ilə özöz etmək də olar. Evtetik nöqtədə sistem şortü nonvariantdır.

4.5.2. Termiki analizin nəticələrinə əsasən hal diaqramlarının qurulması

İkili sistemlərin izobar diaqramını əsasən termiki analizin yə'ni qızma və ya soyuma öyrilərinin nəticələrinə əsasən qururlar. Komponentləri A və B-dən ibarət ikili sistemin tədqiqi üçün özölce təmiz komponentlərin örimə temperaturu termiki analiz vasitəsilə müəyyən edilir. Fərz edək ki, A komponentinin bərkiməsi soyudulma öyrisindəki dayanma ilə müəyyən edilmişdir (şəkil 4.7.-də I hal). Onu tərkib - temperatur diaqramına köçürsək (şəkildə qırıq xətlər) təmiz A komponentinin oxu üzərində A' nöqtəsini alarıq.

Ögər A komponentinin üzərinə B komponentini əlavə etsək, qarışığın tərkibinə A komponentinin kristallaşma temperaturu 4.7-ci şəkildəki təsvirə əsasən azalacaqdır (II hal). Soyuma öyrisi üzərində sınıq xətt alınması (2') qarışıqda A-nın bərk hal keçdiyini isə A və B-nin birgə kristallaşmasını isə (2) dayanma göstərir. III hal ikincinin təkrarıdır. Lakin burada 3-cü dayanma 2-cidən daha uzun müddətli olacaqdır. IV hal təmiz B komponentinin soyuma öyrisidir. B' nöqtəsi isə onun bərkimə (örimə) nöqtəsi olmaqda termiki analizdəki soyuma öyrisindən, dayanmaya əsasən götürülmüşdür. V hal isə B komponentinin üzərinə A komponenti əlavə edildiyi halı göstərir. Qarışıqda B komponentinin bərkimə temperaturu aşağı enir. Öyri üzərindəki sınıq (5') o nöqtəyə uyğun temperaturu göstərir. 6-cı dayanmada isə A və B birlikdə bərkir.

İki komponentli sistemlər



Şəkil 4.7. Soyuma ayrılığının əsasən sadə eutektik sistemin hal diaqramının qurulması

Nəhayət, eutektik tərkibə uyğun qarışıqın soyudulma öyrisində (IV hal) yeganə uzun müddətli dayanma vardır (6). Bu maye eutektikanın bərk hala keçməsinə uyğun gələrək hal diaqramlarının eutektik nöqtəsidir. Bu nöqtə hal diaqramına köçürülür və E ilə işarə edilir.

Maye eutektikadan istilik ayrılıqda onunla tarazlıqda gələn hər iki bərk faza çökməyə balayacaq, qızdırıldıqda isə hər ikisi həll olacaqdır. Belə proseslər konqruent xassəlidirlər. Eutektikaya belə tərif verilir:

İstənilən miqdarda komponentlərdən ibarət sistemin eutektikası komponentlərin sayı qədər bərk faza ilə konqruent tarazlıqda olan mayedir.

Eutektikanın kristallaşma temperaturu təzyiğin sabit qiymətində sabitdir. Kondenslanmış sistemlər sabit təzyiqdə ($P = 1 \text{ atm.}$) tədqiq edildiyi üçün eutektikanın tərkib və temperaturu sabitdir. Bu isə bir yanlış təsəvvürə eutektikanın birləşmə olması təsəvvürünə gətirir. Lakin təzyiq dəyişdikdə az da olsa eutektik temperatur dəyişə bilər. Doğrudan da fazalar qaydasına uyğun olaraq bu halda sərbəstlik dərəcəsi monovariantlığı tələb edir ($\nu = 1$). Deməli, təzyiq dəyişdikcə, eutektikanın tərkib və ya temperaturu dəyişə bilər.

IV Fəsil

Eyni zamanda mikroquruluş analizi göstərir ki, evtektika iki bərk fazanın qarışığıdır. Beləliklə, evtektikanın birləşmə hesab etmək təsəvvürü yanlışdır.

Soyuma ayrılmasına əsasən aldığımız diaqramda (şəkil 4.7) sistemin likvidusu $A^I EB^I$ olmaqla iki öyridən ibarətdir: $A^I E$ – A komponentinin, $B^I E$ isə B komponentinin bərkimə (kristallaşma) ayrılıqlarıdır. Bunlara likvidus ayrılıqları deyilir.

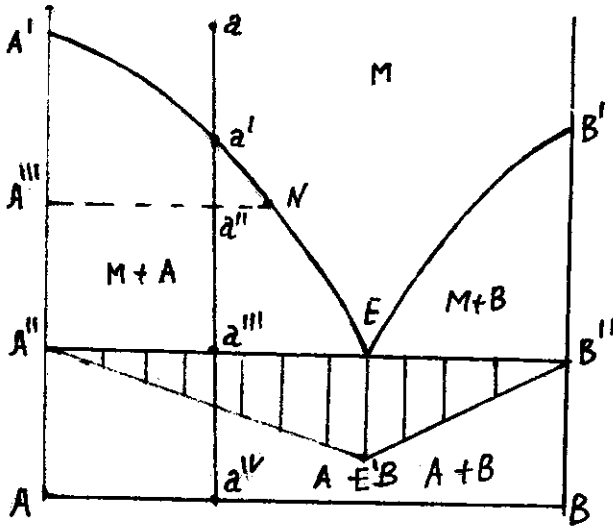
$A^II B^II$ xətti kristallaşmanın, bərkimənin sonunu, yəni qurtardığını göstərir və solidus xətti və ya solidus adlanır. Likvidus ayrılıqlarından yuxarı sahə maye, solidus xəttindən aşağı sahə isə bərk həl (A + B) sahəsidir. $A^I A^II E$ sahəsi bərk A və maye (M+A) qarışığıdır. $B^I B^II E$ isə bərk V ilə maye qarışığı (V+M) sahəsidir. AE öyrisi A komponenti ilə doymuş ərintilərin $B^I E$ öyrisi isə B komponenti ilə doymuş ərintilərin öyrisidir. $A^II E$ maye evtektika ilə bərk A + B tarazlığını EB^II isə maye evtektika ilə bərk B + A tarazlığını əks etdirir. Beləliklə, hər bir həndəsi sahəyə, təsvirə müəyyən faza və ya fazalar cəmi uyğun gəlir (uyğunluq prinsipi).

Tək fazaya və ya fazalar toplusuna uyğun sahələrə hal məkanı deyilir. Şəkil 4.8-də verilmiş hal diaqramında bütün sahələr və $A^II B^II$ xətti hal məkanıdır. Üçüncü diaqramda hal məkanı sərhəd öyrisi ilə ayrılırsa, onlar bir faza ilə fərqlənməlidir. Buna toxunan hal məkanları qaydası deyilir. Məsələn, mayenin sahəsi, M+A ilə və ya M+B sahələri ilə $A^I E$ və ya $B^I E$ ayrılıqları ilə sərhədlənirsə, bu sahələr bir bərk faza ilə mayenin sahəsindən fərqlənirlər.

İlk baxımdan burada M+A və ya M+B, A+B hal məkanları fazaların sayına görə fərqlənmirlər, yəni hər üç halda iki faza vardır. Lakin nəzərə alsaq ki, $A^II B^II$ üç fazalı hal məkanıdır (maye evtektika = bərk A + bərk B), onda aydın olar ki, M+A və ya M+B sahələrində A+B sahəsi üç fazalı sahədən keçir və həm də bir faza ilə fərqlənmirlər. Deməli, $A^II B^II$ adı sərhəd xətti deyil, həl məkanıdır. Toxunan hal məkanları qaydası bütün hal diaqramlarına aiddir.

Şəkil 4.7-də termiki analizin nəticəsinə görə soyudulma ayrılmasına əsasən hal diaqramları qurulmuşdur. Lakin hal diaqramı mə'lumdursa, ona əsasən istənilən tərkibə uyğun qarışığın soyuma və ya qızma öyrisini də qurmaq olar. Burada diqqəti cəlb edəcək cəhətlərdən biri də təmiz maddələrin və evtektik qarışığın kristallaşması (əriməsi) və ya soyuması (qızması) ayrılıqlarında proses sabit temperaturda getdiyindən uyğun dayanmaların alınmasıdır.

İki komponentli sistemlər



Şəkil 4.8. İki komponentli sadə eutektik kondenslanmış sistemin hal diaqramı

Maye halda tam həll olan, bərk halda isə, həll olmayan ikili kondenslanmış sistemin 4.8-ci şəkildə verilmiş diaqramında «a» tərkibli mayenin soyudulmasını izləyəcək. Fiqurativ nöqtə «a» maye sahəsində yerləşdiyindən soyumanın ilk anlarda sistemdə dəyişikli kolmayacaq. Sistemin fiqurativ nöqtəsi a' nöqtəsində likvidus ayrısına çatdıqda A komponenti ilkin kristallaşmağa başlayır və maye fazanın tərkibi $a'E$ ayrısı üzrə dəyişəcəkdir. Fərz edək ki, fiqurativ nöqtə a'' nöqtəsinə gəlib çatır. Bu zaman sistem tərkibə maye N-dən və bərk A''' -dan ibarət olacaq. Onların miqdarı ling qaydasına görə təyin edilə bilər.

$$\frac{\text{mayenin miqdarı}}{\text{bərkın miqdarı}} = \frac{A'''a''}{a''N}$$

Sistemin sonrakı soyudulması fiqurativ nöqtəni a''' , yəni solidus xəttinə çatdırır. Bu zaman sistem, eutektik tərkibə uyğun mayedən və bərk A-dan ibarət olacaqdır. Bu zaman sabit temperaturda eutektikanın kristallaşması başlayır; A və B birlikdə kristallaşırlar və eutektik kristallaşma zamanı mayenin tərkibi

IV Fəsil

dəyişmiş. Evtetik kristallaşma başlanğıcında bərk və maye fazanın tərkibi ling qaydasına uyğun olaraq

$$\frac{\text{mayenin miqdarı}}{\text{bərkın miqdarı}} = \frac{A''a''''}{a''''N}$$

ifadəsi ilə təyin edilir.

Evtetik kristallaşma prosesində fiqurativ nöqtə a'''' nöqtəsində qalır və ancaq tam kristallaşmadan sonra bərk hal sahəsinə keçir. A'' -dən E-ə qədər olan ərintilərə evtektikaya qədər ərintilər deyilir.

Əgər a nöqtəsi B komponentinə yaxın yerləşsə idi, o zaman bütün yuxarıda nəzərdən keçirilən proseslər baş verə bilərdi. Lakin burada A komponenti yox, maye ilə tarazlıqda olan B komponenti iştirak edəcəkdir. E-dən B''-yə qədər ərintilərə evtektikdan sonrakı ərintilər deyilir. İkinci halda evtektikadan sonrakı ərintilərin soyudulması böhs edilir.

Şüşəvari sistemləri termiki analiz üsulu ilə öyrənmək olmur. Onları statik termiki analiz üsulu ilə öyrənirlər. metodun mahiyyəti ondan ibarətdir ki, nümunə müxtəlif temperaturalarda qızdırılır və həmin temperaturdan başlayaraq, sürətlə soyudulur. Yəni tablını. Soyudulma zamanı şüşə alınrsa, deməli onun tablama temperaturu sistemin likvidus əyrisindən yuxarıdadır. Əgər tam kristallar alınrsa, deməli tablama temperaturu solidusdan aşağıdadır. Əgər həm şüşə, həm də kristal alınrsa (qarışır), deməli tablama temperaturu solidus və likvidus xətlərinin arasındadır. Dəmləmə-tablama temperaturlarını dəyişməklə, iki elə yaxın temperaturlar müəyyən edilir ki, bunların birində şüşə, o birisində şüşə - kristal alınır. Likvidus temperaturu bu iki temperaturun arasında yerləşəcəkdir.

4.5.3. Tamman üçbucağı

Şəkil 4.7-də II, III, V və VI qarışıqların soyudulma əyriləri araşdırılsa, orada 2,3,6,5 dayanmalar müxtəlif ölçülərdə alınar. Bu dayanmaların xətti ölçüsü maye evtektikanın kristallaşması vaxt ilə müəyyənləşdirilir. Bunların uzunluğu evtektik nöqtəyə yaxınlaşdıqca uzanır və ən uzun müddətli dayanma evtektik tərkibə aid orintiyyə müvafiq gəlir. Əgər hər ərintinin dayanma müddətinin qiymətini evtektika xəttinə çəkilmiş perpendikulyar üzərinə köçürüb və alınmış kəsik xətlərin sonunu birləşdirsək, şəkil 4.8-də görünən

İki komponentli sistemlər

A^II , E^I , B^II üçbucağını alırıq. Bu üçbucağa Tamman üçbucağı deyilir. Üçbucağın topo bucaqları A^II və B^II təmiz komponentlərə uyğun gəlirsə, deməli, bərk məhlullar əmələ gəlmir. Lakin ehtektika az olan orintilərdə çox zaman dayanma alınmışdır. Belə hallarda ekstrapolyarsiya yolu ilə Tamman üçbucağını qurmaq lazım gəlir. Bir çox tədqiqatçılar dayanmaların uzunluğunu deyil, differensial ayrılardakı ekstremumlara əsasən Tamman üçbucağını qururlar.

Tamman üçbucağını qurmaq üçün termiki analizi aşağıda göstərilən şərtləri ödəməklə aparmaq lazımdır:

1. Bütün orintilərin yerləşdiyi ampulalar eyni ölçüdə, quruluşda və materialdan olmalıdır.
2. Maddənin miqdarı ehtə götürülməlidir ki, onların orintisinin həcmi eyni olsun.
3. Orintilərin soyudulma sürəti və şorəti eyni olmalıdır.
4. Ögər sistemin komponentləri sıxışqlarına görə fərqlənsə, o zaman tədqiq olunan qarışıqları ehtə çəki nisbətində götürürlər ki, onların maye halında həcmi eyni olsun, lakin bu zaman dayanmanın ehtektik uzunluğunu orintinin eyni çəkisinə aid edirlər.

Bu şərtlər pozulduğundan təcrübi olaraq, Tamman üçbucağının yan tərəfini düz xətlə almaq mümkün olmayır.

4.5.4. Mikroquruluş analizi

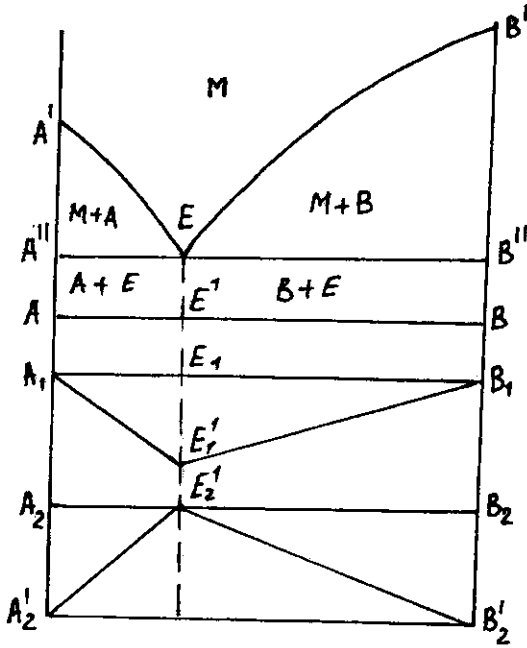
Hal diaqramında hər bir fazanın yeri və kristallaşma ardıcılığı göstərilirsə, belə diaqramlara quruluş və ya struktur diaqramı deyilir.

Kondensə edilmiş iki komponentli sistemdə sadə ehtektika əmələ gələn halda diaqramın quruluşu 4.9-cu şəkildə göstərilmişdir.

Ögər iki komponentli A-B sistemini hal diaqramının müxtəlif sahələrində mövcud olan orintiləri mikroskop altında müşahidə etsək, onda aşağıdakıları müşahidə edilmiş olarıq:

1. Təmiz maddələrə uyğun A və B nöqtələrində düzgün olmayan şəkildə düzülən başlanğıc maddələrin ayrı-ayrı və bir-birinə müxtəlif istiqamətlənməyə malik kristallar mövcud olur

IV Fəsil



Şəkil 4.9. İki komponentli sistemdə sadə evtektika əmələ gələn halın quruluş diaqramı

Evtektik orinti E nöqtəsində bərk A və B komponentlərinin növbə ilə paylanmış laylarından, bəzi hallarda isə narin kristal dənənlərindən ibarət olur. Cəllənmiş təbəqədə bu laylar ən kəsiyi çox kiçik, bir-birinə daxil olmuş xətlər şəklində görünür. A+evt. İbarət orintilərin quruluşu

şəkil 4.9-da AE^1 xətti məsafəsində A komponentinin iri dənələri və onların arasında bərk evtektika görünəcəkdir. $V-E^1$ arasında yerləşən orintilərdə isə B komponentinin iri dənələri və onlar arasında evtektika yerləşəcəkdir.

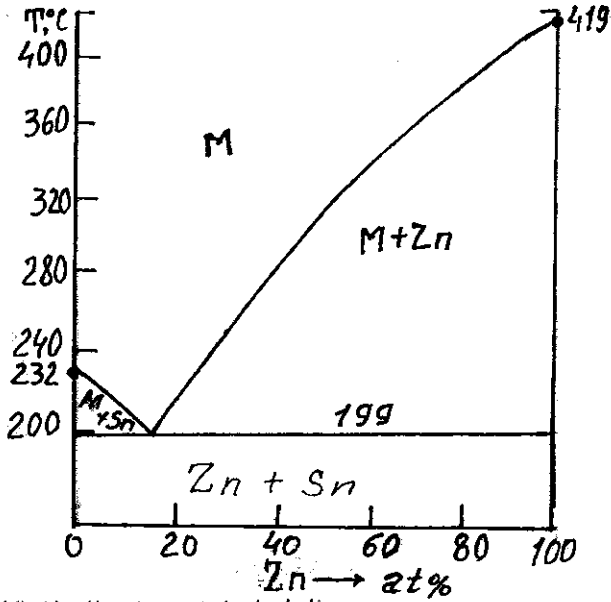
Mikroquruluşun öyrənilməsi ayrı - ayrı fazaların kristallaşma ardıcılığını müəyyənləşdirməyə imkan verir. Halbuki termiki analizlə birbaşa bu məlumatı öyrənmək mümkün olmur. Mikroquruluş analizi bərk məhlulların sərhəddini təyin etməkdə də geniş istifadə olunur.

4.5.5. Sadə evtektik sistemlərə aid real hal diaqramları

Kondensə edilmiş ikili sistemlərdə əmələ gələn sadə evtektik halda təmiz komponentlərin orimə nöqtəsi və evtektikanın uyğun gəlidiyi tərkib və temperatur mə'lum olduqda hal diaqramını qurmaq mümkündür. Şəkil 4.10-da qalay - sink ikili metallik sistemin hal diaqramı verilmişdir. Qalayın orimə temperaturu 232°C , sinkin orimə temperaturu isə $419,4^{\circ}\text{C}$ -dir. Sistemin evtektikasının

İki komponentli sistemlər

koordinatları temperatur -199°C , tərkibi isə 13,5 atom% uyğun gəlir. Sinkin kristallaşma öyrisində ayılma nöqtəsi müşahidə olunur.



Şəkil 4.10. Zn-Sn sisteminin hal diaqramı

Sadə evtektik sistemlərin hal diaqramlarına aid çalışmalar:

1. AgBr – KBr sistemi iki komponentdən ibarət düz sistemi olub, 1955-ci ildə S.F.Jemçujny təərəfindən öyrənilmişdir. AgBr + 419°C , KBr isə 752°C -də ayrılır. Sistemin evtektik nöqtəsinin tərkibi 33 mol faiz KBr və temperaturu 285°C . Bu sistemin hal diaqramını qurmalı.

2. Kamfen – metil xardal yağının hal diaqramı üzvi sistemlərə misal götürülə bilər. Kamfenin erimə temperaturu $49,3^{\circ}\text{C}$, metil xardal yağının eriməsi isə 34°C -dir.

Evtetikanın koordinatları 73 mol faiz, kamfen və 8°C -dir. Hal diaqramını qurmalı.

3. P.Rüstomov və T.Cəmilzadə təərəfindən (1965-ci il) öyrənilmiş GaS – GaTe sistemi yarımkəçirici komponentlərdən ibarət olduğu üçün bəzən yarımkəçirici ikili sistem də adlandırılır. GaS-in erimə temperaturu 1010°C , GaTe isə 830°C -dir. Sistemdə

IV Fəsil

tərkibi 58 mol GaTe olan və 770°C-də oriyən eutektika müəyyən edilmişdir. Həmin sistemin hal diaqramını qurmaq. Diaqramda fazaların yerini müəyyənləşdirin.

4.6. POLİMORFİZM MÖVCUD OLAN İKİ KOMPONENTLİ KONDENSƏ EDİLMİŞ SİSTEMLƏRİN HAL DİAQRAMLARI

4.6.1. Başlanğıc komponentlərində polimorfizm olan ikili sistemlər

Fərz edək ki, yüksək temperaturda oriyən B komponentinin iki şokildəyişməsi vardır: α -aşığı, β -isə yuxarıda temperaturda omələ gələnlə ikinci şokildəyişməsidir (modifikasiyasıdır). $\alpha \rightarrow \nu$ keçidi istilik udulması ilə baş verən endotermiki keçiddir. Uyğun modifikasiyalari entropiyalarının S_α və S_β ilə işarət etsək, o zaman eyni temperaturda $S_\alpha < S_\beta$ münasibəti ödənilir. Örimə temperaturunla yuxarı maye B komponentinin izobar potensialı ($G_{(B,M)}$) β modifikasiyasının bərk halda izobar potensialından ($G_{(B,B)}$) kiçik olacaqdır. Öz növbəsində $G_{(B,B)} < G_\alpha$, $S_\alpha < S_\beta$ yə'ni β -in izobar potensialı, α - modifikasiyasının izobar potensialından kiçik olacaqdır. Temperatur azaldıqca izobar potensial artır. Lakin bu artım maye fazada bərk hala nisbətən və həmdə β üçün daha çox olacaqdır.

Temperatur azaldıqca izobar potensialın qiyməti fiqurativ nöqtələrdə aşağıdakı tənliklərlə müəyyən edilir:

$$\text{Maye A üçün } \frac{dG_M}{dT} = -S_M; \text{ bərk } \alpha \text{ və } \beta \text{ üçün isə } \frac{dG_\alpha}{dT} = -S_\alpha;$$

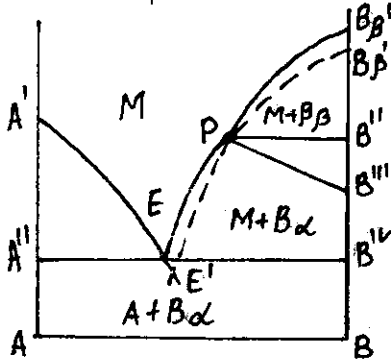
$$\frac{dG_\beta}{dT} = -S_\beta.$$

Bunları əsas tutaraq termodinamiki yol ilə hal diaqramını qurmaq olar. Həmin diaqramları təcrübi yol ilə qızma və ya soyuma əyriələrindən də, sadə eutektik sistem diaqramının tərkibinə uyğun olaraq qurulması mümkündür. Bunun üçün dayanmaların və sıxqların temperaturunu tərkib oxundan qaldırılan perpendikulyar üzərinə köçürüb, alınan nöqtələri bir - birilə birləşdirmək lazımdır.

İki komponentli sistemlər

Polimorfizm hadisəsi baş verən kondensə edilmiş iki komponentli sistemlərin əsasən ikili halı müşahidə olunur:

- polimorfizm eutektik temperaturdan yuxarıda;
- polimorfizm eutektik temperaturdan aşağıda, yəni solidus sahəsində baş verir.



Şəkil 4.11 Polimorfizm keçid eutektik temperaturundan yuxarıda mövcud olan ikili sadə eutektik sistemin hal diaqramı

Şəkil 4.11-də polimorfizm eutektik temperaturdan yuxarıda baş verən sadə eutektika əmələ gələn kondensə edilmiş iki komponentli sistemin hal diaqramı verilmişdir. Burada qırq xətlərlə metastabil hallar verilmişdir. Şəkildən görüldüyü kimi B komponentinin enantiotrop çevrilməsi baş verir. Həm də bu çevrilmənin keçid temperaturu eutektik nöqtədən yuxarıdır. Keçid temperaturu sabitdir və orada üç faza tarazlıqdadır; B_{β} -börk, B_{α} - börk, və orintimayə hallarıdır. Bu şərti nonvariant proses olub, PB'' düz xəttlə ifadə olunur. Orintidən çökmüş B_{β} kristallarının B'' temperaturunda $B_{\beta} \rightarrow B_{\alpha}$ çevrilməsi baş verir. Bu halda orintinin tərkibi sabit olmasını və onun tərkibi P nöqtəsinə uyğun gəlir. Qızdırıldıqda isə əksinə $B_{\alpha} \rightarrow B_{\beta}$ formaya keçir. Buradakı P nöqtəsi keçid və ya peritektik nöqtə adlanır. Burada gedən proses zamanı bir faza həll olur, digər faza isə kristallaşır. Qızdırdıqda B_{α} börk həll olur B_{β} ayrılır, əksinə soyutduqda B_{β} həll olur, B_{α} -kristallaşır.

Əgər B_{α} modifikasiyasını çevrilməyə uğramadan qızdırmaq mümkün olarsa, o zaman sistemin likvidusu $B_{\alpha}'EA'$ ilə təsvir olunacaq. Bəzi hallarda isə yüksək temperatur şəkildəyişməsinə (B_{β}) soyuma zamanı keçid nöqtəsidən aşağıya qədər kristallaşarsa, sistemin likvidusu $A'E_1B_{\beta}'$ əyrisi ilə təsvir olunur. Beləliklə, diaqramın sağ tərəfi həm stabil (bütöv əyri), həm də metastabil (qırq xətlə əyri) halı əks etdirir. Hər iki əyri R nöqtəsində kəsişir.

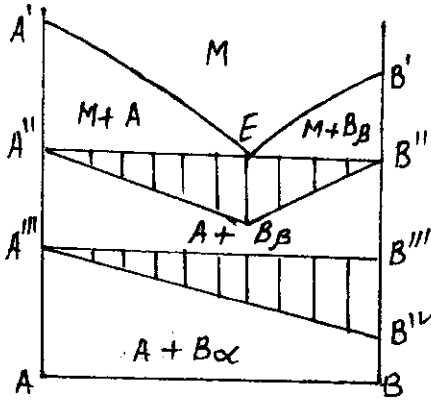
IV Fəsil

Stabil sahələr sistemin $A^I E R B_{\beta}^I$ -dan ibarət stabil diaqramını, metastabil sahələr isə $A^I E^I R B_{\beta}^I$ metastabil diaqramını təsvir edir.

R nöqtəsində B_{α} və B_{β} kristallaşma ayrıları görüşülür. Bu sınıma çox zaman az olduğundan təcrübədə müşahidə olunur.

Çevrilmələr bütün orintilərdə sabit temperaturda getdiyindən, soyuma ayrılarında dayanmalar mövcul olur, dayanmaların müddətini $R V^{III}$ düz xətti üzərində perpendikulyar kəsiklər şəklində köçürsək, o üçbucağın katetlərindən biri təmiz B komponenti oxu üzərinə düşəcəkdir.

Şəkil 4.12-də keçid temperaturu eutektik nöqtədən aşağıda yerləşən polimorf çevrilmə olduğu hala uyğun diaqram verilmişdir. Göründüyü kimi keçid nöqtəsi V^{III} sistemdə həll olma baş vermədiyi üçün bütün orintilərdə eyni temperaturda baş verir. Daha doğrusu bərk halda həl olma baş vermədiyindən A komponenti bu keçid temperaturuna təsir göstərmir. Diaqramda maddənin keçidinin baş verdiyi temperatur tərkib oxuna paralel $A^{III} V^{III}$ xətti ilə təsvir olunmuşdur. Bundan aşağıdakı sahə A və B_{α} bərk fazaların mexaniki qarışığının mövcudluğu sahəsidir. Üçüncü tərkibi həmin sahədə yerləşən nümunələri qızdırsaq, bunlarda V^{III} nöqtəsinə uyğun temperaturda $B_{\alpha} \rightarrow B_{\beta}$ keçidi baş verəcək və $A + V_{\beta}$ mexaniki qarışığı alınacaqdır. Sonrakı qızma zamanı baş verəcək prosesi izləsək, sadə eutektik sistemdə olduğu kimi eyni hadisə baş verəcək.



Şəkil 4.12. Polimorf keçidin eutektik nöqtədən aşağıda mövcud olan ikili sadə eutektik sistemin hal diaqramı

Burada da polimorf keçidə uyğun dayanmaları perpendikulyar şəkildə $A^{III} B^{III}$ üzərinə köçürsək $A^{III} B^{III} B^{IV}$ Tamman üçbucağını alarıq ki, burada ən böyük dayanma təmiz B_{β} -a uyğun gələcəkdir ($B^{III} B^{IV}$ kəsiyi).

Yuxarıda nəzərdən keçirilən keçidlər qızma prosesi zamanı istilik udulması ilə gətirdiyi üçün entropiyanın qiymətində sırayışlı

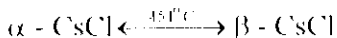
İki komponentli sistemlər

dəyişiklik olur. Bu cür keçidlərə I növ faza keçidi deyilir. Lakin ehtiva keçidlər var ki, müəyyən temperatur intervalında gedir, yəni entropiya tədricən dəyişir, bu II növ keçiddir. Ögür üçüncü komponent əlavə etdikdə keçid ayrılıqlarının kəsişmə nöqtəsinin temperaturu dəyişirsə, o zaman I növ, dəyişirsə II növ keçidi hesab olunur.

4.6.2. Polimorf keçidə aid real sistemlər

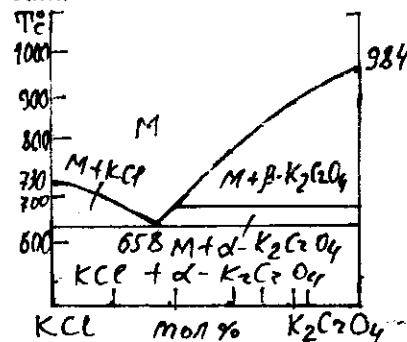
Polimorfizm baş verən sadə eutektikada mövcud olan real sistemlərə aşağıdakıları aid etmək olar:

1. S.F.Jemçujny (1909) tərəfindən öyrənilən sezium xlorid - natrium xlorid sistemi CsCl - NaCl. Burada komponentlərdən CsCl-in modifikasiya keçidi sistemin eutektik nöqtəsindən aşağıda baş verir. Öz təsvirinə görə diaqram 4.12 şəkildəki halı təkrar edir. CsCl düzü 646°C-də NaCl ilə 800°C-də əriyirlər. Sistem eutektikasının koordinatları 39,5 mol faiz NaCl və 483°C-dir.



Bu məlumatlara əsasən CsCl - NaCl sistemi diaqramını tərtib

edin.



Şəkil 4.13. KCl-K₂CrO₄ sisteminin hal diaqramı

2. S.F.Jemçujny (1906) tərəfindən qurulan ikinci diaqram kalium xlorid - kalium xromat sistemini təhvil edir KCl-un ərimə temperaturu 730°C-dir. K₂CrO₄-in β-üyük temperaturlu şəkildəyişməsi isə 894°C-də əriyir. α-K₂CrO₄-ün β-K₂CrO₄ keçid temperaturu 679°C-dir. Sistemin eutektik nöqtəsi 31,5 mol faiz K₂CrO₄ və 658°C-dir bu məlumatlara görə qurulmuş həmin sistemin hal diaqramı şəkil 4.13-də verilmişdir.

3. Benzoy turşusu - kamfóra üzvi sistemin hal diaqramını aşağıdakı rəqəmlərə əsasən qurmaq olar. Benzoy turşusu 121,4°C-də və kamforanın yüksək temperatur şəkildəyişməsi 178°C-də əriyirlər. Kamforanın şəkildəyişmələrinin α < β keçid temperaturu isə 98,1°C-

IV Fəsil

dir sistemin eitektik nöqtəsinin koordinatları 100°C və benzoy turşusunun miqdarı 65 faiz olduğunu bilərək, onun hal diaqramını tərtib edin.

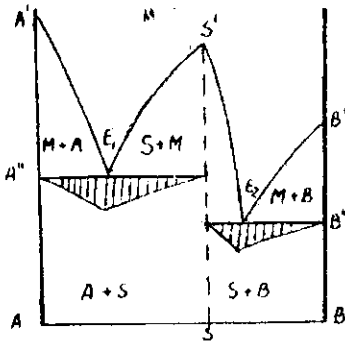
4.7. BİRLƏŞMƏ ƏMƏLƏ GƏLƏN İKİ KOMPONENTLİ KONDENSƏ EDİLMİŞ SİSTEMLƏR

4.7.1. Konqruent əriyən ekzotermik birləşmə

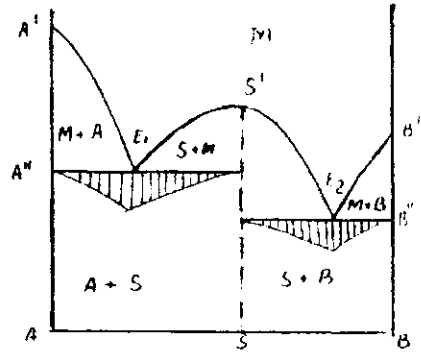
Ügər sistemdə əməllə gələn faza və ya birləşmə əridikdə onunla eyni tərkibli maye əməllə gəlirsə, konqruent, bu şərt ödənilmərsə inkonqruent ərimə adlanır.

Fərz edək ki, A - B sistemirdə S konqruent əriyən birləşməsi əməllə gəlmişdir. Belə sistemin hal diaqramı 4,14 və 4,15-ci şəkillərdə təsvir edilir.

1. Əməllə gələn S birləşməsi dissosiasiya etmir (şəkil 4.14)
2. S birləşməsi qismən dissosiasiya edir (şəkil 4.15).



Şəkil 4.14 Dissosiasiya etmədən konqruent birləşmə əməllə gətirən ikili kondensə edilmiş sistemin hal diaqramı



Şəkil 4.15 Dissosiasiya edən konqruent birləşmə əməllə gətirən ikili kondensə edilmiş sistemin hal diaqramı

Diaqramdan (4.14) görüldüyü kimi S birləşməsi S^1 nöqtəsində dissosiasiya etmir və soyutduqda bərk məhlul əməllə gətirmədən kristallaşır. Birləşmənin əməllə gəlməsini və konqruent əriməsi sinqulyar maksimum nöqtə ilə tam aşkarlanmış olur. S^1 nöqtəsi E_1 , S^1 və E_2 kristallaşma ayrılarının kəskin bucaq altında birləşməsi nəticəsində alınmışdır. Bu hal diaqramına iki ikili sistemin hal

İki komponentli sistemlər

diaqramının kombinasi 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-ayrılıqda hər biri üçün miqyas 100 qəbul olunmuşdur. Onlardan A-B sisteminə keçmək üçün yenidən hesablama və çəvrilmələr tələb olunur.

Şəkil 4.14-də verilmiş diaqram iki sadə evtektik sistemdən əmələ gəlmiş 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 ayrıları göstərilmişdir. Qeyd etmək lazımdır ki, birləşmənin tərkibini göstərən perpendikulyar SS^1 xətti sərhəd xətti deyildir, bir fazalı S birləşməsinin hal məkanıdır. Burada S birləşməsinin ərimə nöqtəsində dissosiasiya etmədiyi diaqramdan görüldüyü 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 ayrısinin E_1S^1 , digərinə E_2S^1 ardıcıl keçidini göstərir, daha doğrusu ayrılar bucaq altında kəsişirlər və bir ardıcıl $E_1S^1E_2$ ayrısinə 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, $E_1S^1E_2$ ayrısi bir öyrəşikliyi alır. Baxdığımız hər iki halda birləşmənin əmələ gəlməsini diaqramda açıq maksimum əks etdirir. Ona görə onların açıq maksimumlu diaqram adlandırılır. Maksimum nöqtəsini isə distektik maksimum və ya sadəcə olaraq, distektika adlandırılır. Dissosiasiya eməyon birləşmə olduqda, distektika sinqulyar maksimuma uyğun gəlir. Bu zaman E_1S^1 və E_2S^1 ayrıları ayrı-ayrılıqda bir fazanın - S' birləşməsinin kristallaşmasını əks etdirir. Yəni uyğunluq prinsipini pozulur. Lakin Kurnakov göstərmişdir ki, E_1S^1 və E_2S^1 ayrıları tərkib

IV Fəsil

- xassə ayrılardakı şək. 4.4-də III hala uyğun olaraq, bir əyri kimi təsvir edilmişdir.

4.7.2. İnkongruent əriyən ekzotermik birləşmə

Əgər birləşmə finkongruent əriyirsə, bu zaman ehtimal olunan maye fazaya alınır ki, onun tərkibi alınmış halın maddənin tərkibinə uyğun gəlir. Bu o halda mümkündür ki, bir maddə əriyəndə maye və ikinci başqa tərkibli bərk faza əmələ gəlsin. Məsələn, qlauber duzunu $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ $33,38^\circ\text{C}$ -yə kimi qızdırarsaq, əriyərək eyni zamanda susuz Na_2SO_4 (tenardit) alınır. İnkongruent birləşmə əmələ gəlmə halını təsvir edən hal diaqramı 4.16-cı şəkildə verilmişdir. Bu diaqramın termodinamik yolla çıxarılması və termiki analiz nəticələrinə görə qurulması prinsipcə sadə eutektik sistemlərdə olduğu kimi şərti qəbul edilir.

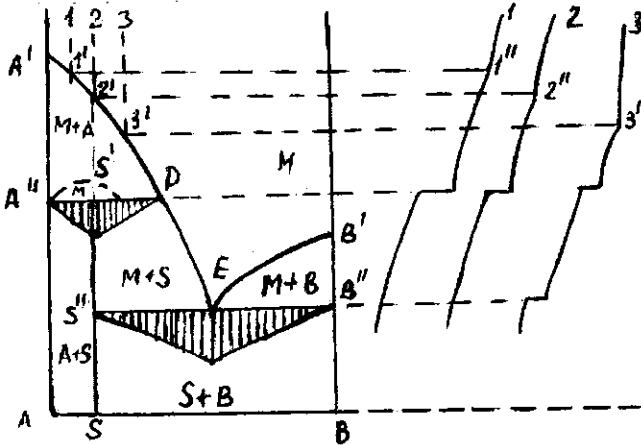
Hal diaqramında bütün stabil hallar bütöv ayrılqlarla təsvir edilir; metastabil sahələr isə qırıq xətlərlə göstərilmişdir. Burada hər sahəyə uyğun fazaları və eutektikamın tərkibini tapmaq üçün istifadə edilən Tamman üçbucaqları verilmişdir. Bütün bunlar əvvəlki diaqramlarda olduğu kimi izah olunur. Lakin diaqramda qırıq xətlərlə verilmiş və heç bir zaman təcrübi yolla alınmayan hissə, sistemdə S birləşməsinin kongruent əriməsi mümkündür olsaydı, onda maksimum nöqtədə S birləşməsinə parçalanmadan əriməyə məruz edilsə, onun təxmini olaraq ərimə nöqtəsi S'' olardı. Belə maksimum gizli maksimum adlanır.

BEP ayrılması və ondan aşağıda yerləşən sahələrdəki orintilərin kristallaşması sadə eutektik sistemdə olduğu kimi eyni yolla baş verəcəkdir. Burada PA^1 -dən aşağıdakı sahədə orintilərin kristallaşmasını nəzərdən keçirmək maraqlıdır.

Əgər I-ci orintini soyutsaq, I^1 nöqtəsinə çatanda A^1P ayrılmasıyla görüşdüyündən sistemdə A komponenti kristallaşmağa başlayacaq. Soyudulma ayrısında I^1 sınıma nöqtəsi bu prosesin başlanmasını göstərir. Sonrakı soyutma zamanı fiqurativ nöqtə ikifazlı sahədə hərəkət edəcəkdir. Bu zaman məhluldan A komponenti çökəcək və doymuş məhlulun tərkibi A^1PE ayrısı boyunca E nöqtəsinə doğru hərəkət edəcəkdir. Bu hal, A^1P izotermik xəttə çatana kimi davam edəcəkdir. A^1P xəttinə çatdıqda A həll olmağa başlayacaq və S birləşməsi kristallaşacaqdır, yəni $M+A \leftrightarrow S$ tənliyi üzrə reaksiya

İki komponentli sistemlər

gedəcəkdir. Deməli, inkonqruent proses başlayır. Burada P xətti boyunca iki bərk faza A və S maye ilə tarazlıqda olduğundan və kondensləşmiş sistem olduğundan təzyiqlik sabit saxlandığından sistem şərhi olaraq nonvariant olur, yəni fazalar qaydasına əsasən sərbəstlik dərəcəsi $v=0$ 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 4.16 da I tertiblərinin sonrakı soyudulması solidus sahəsində iki bərk fazanın A+S bərk kristallaşmasına səbəb olacaqdır, çünki birinci orinti S-in tərkibindən solda yerləşdiyi üçün birləşmə omələ gəldikdən sonra A maddəsi artıq qalacaqdır.



Şəkil 4.16 İnkongruent birləşmə omələ gətirən kondensləşmiş sistemin hal diaqramı

Oğur üçüncü orintinin soyuma ayrısını nəzərdən keçirsək, o, PA'' izotermik xəttə kimi birinci orinti kimi özünü aparacaq, inkonqruent proses başlayacaq. $A''P$ izotermik xətti üzərində isə bu orintilərin soyudulması zamanı A həll olacaq və S kristallaşacaq. Lakin birinci orintidən fərqli olaraq mayenin arığı qalacaq, A isə tam həll olub qurtaracaq, o zaman monovariant tarazlıq başlayacaq və fiqurativ nöqtə iki fazalı - M+S sahəsində ES'' izotermik xəttə doğru hərəkət edəcəkdir. Burada monovariant eutektik dayanma alınır. $M \leftrightarrow S+B$ tarazlıqda olur. Sonrakı soyudulma zamanı maye faza bərkə çevrilərək qurtaracaq, fiqurativ nöqtə iki fazalı S+B

IV Fəsil

sahədə monovariant tarazlıq sahəsində solidusla hərəkət edəcəkdir. İkinci orientini soyutduqda S^1 nöqtəsinə kimi 1 və 3-cü orientilərlə olduğu kimi $M+A$ sahəsində sistem yerini dəyişəcəkdir, lakin S^1 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^1 perpendikulyarı üzərində hərəkət edir və burada SS^1 xətti hal məkamidir. Bu zaman maksimum vaxt sərf olunacaq. Soyudulma öyrisi üzərində ən uzun müddətli dayanma alınacaq. Tamman üçbucağın oturacağına endirilmiş ən böyük perpendikulyar əmələ gələcəkdir. Bəzən ehtəmal olur ki, inkonqruent birləşmənin S tərkibi peritektik nöqtəni üzərinə düşür. Bu halda orientidən (mayedən) – M birbaşa S birləşməsi kristallaşır. Bu diaqram Novikova görə distektik konqruent oriyən birləşmə əmələ gətirən diaqramla inkonqruent oriyən birləşmə əmələ gələn halların diaqramlarının aralıq halını təşkil edir. Belə birləşmələr «ötəri» birləşmə deyilir.

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 almardı. Diaqramda bu hal RS^1 qırıq xətti ilə metastabil hal kimi təsvir edilmişdir. Bu təcrübə olaraq alınır.

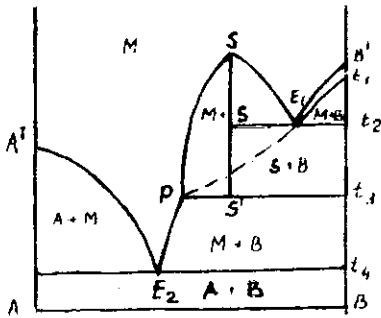
4.7.3. Endotermik birləşmə

Əgər sistemdə endotermik birləşmə əmələ gəlirsə, və birləşmə soyudulduqda, mayenin iştirakı ilə parçalanmışsa, o zaman belə sistemin hal diaqramı distektik sistemlərin hal diaqramına uyğun olacaqdır. Lakin temperatur müəyyən qədər azaldıqca endotermik birləşmə Le-Şatlye prinsipinə uyğun olaraq parçalanmalıdır. Əgər sistemdə parçalanma maye fazanın iştirakı ilə başlایrsa, diaqram müərkəb şəkil alır və şəkil 4.17-də təsvir olunan hala uyğun gəlir. Burada S birləşməsi B ilə E_1 evtektikasını əmələ gətirir.

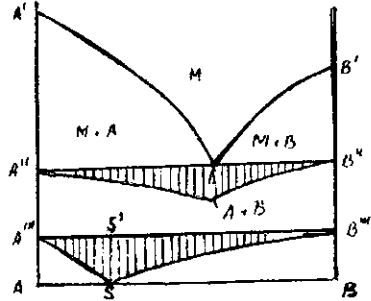
S birləşməsini soyutduqda t_1P temperaturunda əmələ gələn bu birləşmə tam parçalanaraq, B və M -ə çevrilir. Bu zaman S maye fazaya tam çevrilir. M sonrakı soyuma zamanı tarazlıqda E_2 -ə uyğun maye və B bərk fazalar olacaqdır. Sistemin sonrakı soyudulması t_4 temperaturunda evtektik tarazlığa gətirib çıxarır. Bu diaqramın

İki komponentli sistemlər

xüsusiyyəti ondan ibarətdir ki, E_1 eutektikası birləşmənin tərkibini göstərən SS^1 perpendikulyarına qədər davam edir.



Şəkil 4.17. Parçalanma nöqtəsi eutektikadan yuxarıda olan endotermik birləşmə mövündə olan sistemin hal diaqramı



Şəkil 4.18. Endotermik birləşmə eutektikadan aşağıda əmələ gəldikdə sistemin hal diaqramı

Endotermik birləşmə bərk halda əmələ gəlirsə və eutektik temperaturdan aşağı temperaturda parçalanırsa, onun diaqramı 4.18 şəkildəki kimi olacaqdır.

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

4.7.4. Ekzotermik və endotermik birləşmələrə aid real diaqramlar

1. $RbCl - CaCl_2$ sistemində konqruent əriyən $RbCl-CaCl_2$ birləşməsi alınır. Məlumdur ki, $RbCl$ $72.4^\circ C$ -də əriyirsə, $CaCl_2$ $775^\circ C$ -də əriyirlər. Sistemi distektikası $840^\circ C$ -ə uyğun gəlir. Eutektik nöqtələrin koordinatları verilir:

- 17,5 mol% $CaCl_2$ və $580^\circ C$; bərk fazalar $RbCl + RbCl-CaCl_2$ -dir
- 82,5 mol% $CaCl_2$ və $580^\circ C$; bərk fazalar $RbCl-CaCl_2$ və $CaCl_2$ -dir. $CaCl_2-RbCl$ sistemin hal diaqramını qurun

IV Fəsil

2. $BaCl_2$ -LiF sistemində inkonkrənt əriyən LiF- BaF_2 birləşməsi alınır. LiF - $847^\circ C$, BaF_2 isə $1200^\circ C$ -də əriyir. Evtektika; 31 mol% BaF_2 və $765^\circ C$ -dir. Bərk faza isə LiF və LiF- BaF_2 -dir. Peritektika 62 mol% BaF_2 və $850^\circ C$ -dir. Bərk faza LiF- BaF_2 və $BaCl_2$ -dir.

3. Kamföra - rezortsin. Kamföranın ərimə temperaturu $178^\circ C$; rezortsinin ərimə temperaturu isə $119^\circ C$ -dir. 1:1 nisbatında distektikası $29^\circ C$ olan birləşmə əmələ gəlir. Sistemin evtetikasının koordinatları:

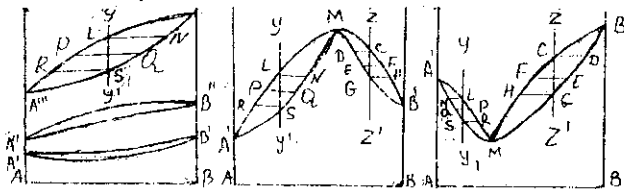
a) 33,3 mol% rezortsin; $t_1^0 = 1^\circ C$

b) 52,5 mol% rezortsin; $t_2^0 = 24^\circ C$ -dir. Bu məlumatlara əsasən sistemin quruluş hal diaqramı 4.19-cü şəkildə verilmişdir.

4.8.1. Fasiləsiz bərk məhlullar əmələ gətirən sistemlər

Oyvoleo bərk halda fasiləsiz bərk məhlullar əmələ gəlməsini nəzərdən keçirək. Belə sistemlərin xüsusi izobar potensialları izotermiəri maye və bərk halda eyni olacaq və çökük tərəflər yuxarıya doğru yönələcəkdir. İzotermiərin gedişinə görə üç növ diaqram alınır.

1 növ: şəkil 4.20 a-da verilmişdir. Bu və bundan sonrakı b) və c) növ diaqramlar həm termodinamki, həm də təcrübi olaraq qurulur və mahiyyət etibarilə bunların qurulması sadə evtetik sistemlərin diaqramlarının qurulması kimidir.



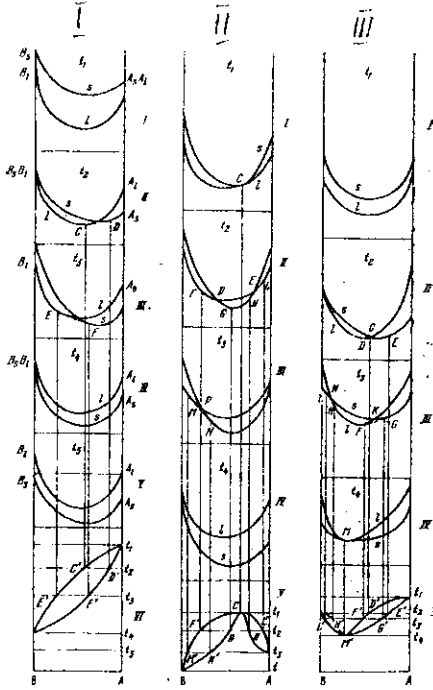
Şəkil 4.20. Fasiləsiz bərk məhlullar əmələ gətirən ikili kondensləşmiş sistemlərin hal diaqramı: 1) I növ, 2) II növ, 3) III növ

Xüsusi izobar potensialın izotermik (χ_{pi}) xarakteri bərk məhlul əmələ gətirən sistemlər üçün eynidir və çökük tərəflər yuxarıya yönəlmiş şəkildə olurlar. Maye halda izotermik bərk maddə uzun qiyməti maksimum (davamsız olur), maye üçün minimum qiymət (davamlı olur) alır.

İki komponentli sistemlər

Üçür maddələrdən biri digərilə fasiləsiz bərk məhlul əmələ gətirirsə, belə sistemlər üçün 3 növ dəyişikliyə malik olur, bu da Rozemboma görə 3 növ diaqram əmələ gətirir.

I növ soyutduqda əvvəlcə yüksək temperaturda əriyən komponentin maye (B_1) və bərk (B_2) xipi eyni qiymətli olub, üst-üstə düşürlər. 4.21 şəkilə, t_1 temperaturda B komponentinin B_1 və B_2 maye və bərk hədə xipi eyni olurlar. Sonra isə ön aşağı t_1 temperaturunda B komponentinin A_1 və A_2 potensialları eyni qiymətdə olurlar; t_1 temperaturu isə aralıq hal təşkil edir.



Şəkil 4.21. İzobar potensialının izotermaların temperaturundan asılılığı ayrı-ayrılıqda ikili kondensləşmiş sistemin hal diaqramının çıxarılışı (I, II, III növ Rozembom diaqr.)

2 növ soyudulma zamanı əvvəlcə xipi kənarlara yox, orta hissədə maye və bərk xüsusi izobar potensialları ayrısı ilə görüşürlər (şəkil 4.21). Bu zaman hal diaqramı maksimumla alınır. (2 növ Rozembom diaqramı).

3 növ isə əvvəlcə xipi bir tərəfdən (B), kənarında, sonra isə soyudulma zamanı ikinci tərəfdən (A) kənarında görüşürlər (şəkil 4.21).

Nəhayət, hər iki ayrı minimumda bir nöqtədə ortada görüşürlər ki, bu da 3 növ diaqram əmələ gətirir.

Beləliklə, ekstremum olmayan, maksimumla və minimumla olmaqla üç növ diaqram çıxarılır. Bu yol ilə 4-cü və 5-ci növ diaqramları qurmaq mümkündür.

IV Fəsil

I növ diaqramda (şəkil 4.20 a) halında) ekstremum yoxdur, yəni orintilərin bərkiməyə başlama və tam bərkiməsi temperaturları təmiz A və B komponentlərini ərimə nöqtələrələrinin aralıq qiymətlərini alır. $A^I ECFDB^I$ ayrısı likvidus, $A^I E^I C^I F^I D^I B^I$ ayrısı isə solidus ayrıləridir. Bunların arasında M \rightarrow B fazalar heterogen tarazlıqdadır. Likvidus ayrısından yuxarı bir fazalı maye orintilərin sahəsi, solidusdan aşağı isə bir fazalı bərk məhlulların sahəsidir.

Mə'lumdur ki, ərimə nöqtəsindən aşağıda bir komponentli sistemlərdə bərk maddə üzərində buxar təzyiği, maye üzərindəkindən (ifrat soyudulmuş maye) az olacaqdır. Ərimə nöqtəsindən yuxarıda isə əksinə, bərk maddə üzərindəki buxar təzyiğın qiyməti maye üzərindəkindən çox aslıdır. Maye məhlullarda həlledicinin buxar təzyiği təmiz həlledicinin buxar təzyiğindən kiçik olacaqdır. Bu hal bərk məhlullara da tətbiq edilir. Yəni təmiz komponentin üzərindəki buxar təzyiği həmin komponentin bərk məhlul üzərindəki buxar təzyiğindən çox olacaqdır. Temperaturun artması ilə ərimə baş verməsi və parsial buxar təzyiğinin qiymətinin bərk və maye fazalarda müxtəlif dəyişməsinə nəzərə alaraq, I, II və III növ hal diaqramlarını qurmaq olar.

I növ diaqram (şəkil 4.20 a) siqara oxşar formada olmaqla likvidus və solidus ayrılərinin qabarıq tərəlləri müxtəlif istiqamətə yönəlmişdir. Lakin elə diaqram ola bilər ki, ya hər iki ayrının qabarıq tərəlləri yuxarıya, şəkil 4.20 a) $A^II B^II$ halında, ya da aşağıya doğru $A^III B^III$ yönəlmiş olsunlar.

Əgər sistemdə I növ Rozebom diaqramına uyğun bərk məhlullar alınarsa, sistem şerti nonvariant ola bilməz, çünki bunun üçün fazalar qaydalarına uyğun olaraq üç faza tarazlıqda olmalıdır. Lakin burada ancaq iki faza bir bərk və bir maye tarazlıqda olduğundaqı monovariant tarazlıq halı mümkündür. Ona görə də mayenin bərkiməsi müəyyən temperatur intervalında olur ki, bu da kristallaşma intervalı adlanır.

Bərk məhlulların əriməsi yaxud həll olması sabit temperaturda baş vermir. Fərz edək ki, bizi hər hansı «a» tərkibli orinti verilmişdir. Onun fiqurativ nöqtəsi bir fazalı orinti (maye) sahəsində olduğundan variantlığı ikiyə bərabərdir. Həmin sistem soyuduqda, fiqurativ nöqtə aa^I istiqamətində aşağı enəcəkdir. D nöqtəsində mayedən, yaxud orintidən bərk məhlul çökəcəkdir, bunun da

İki komponentli sistemlər

tərkibi D^1 ilə müəyyən ediləcəkdir. Sonrakı soyudulma zamanı bərk məhlul kristallaşması davam edəcəkdir və nəhayət E^1 nöqtəsində tamamilə kristallaşacaqdır. Hər bir soyudulma anında likvidusa uyğun qoşma tərkibləri absis oxunan paralel çəkməklə sabit temperaturda müəyyən emək mümkündür. Belə xətləri soldidus əyrisi ilə birləşmə nöqtələri $D^1F^1C^1E^1$ müvafiq surətdə $DFCE$ ilə qoşmadırlar. Yə'ni, tarazlıqda olan bərk və maye fazaların tərkibləri qoşmadırlar. Bu zaman mayenin tərkibini göstərən nöqtələr DE əyrisi boyunca, bərk fazanın tərkibini göstərən nöqtələr isə D^1E^1 əyrisi üzrə hərəkət edəcəkdir. Hər hansı, məsələn, «a» nöqtəsində maye və bərk fazanın miqdarını ling qaydası ilə müəyyənəşdirmək olar.

a'' nöqtəsindən tərkib oxuna paralel çəksək və onu likvidus və solidus əyrilərinə kimi davam etdirsək, o, zaman e və s^1 nöqtələrini alırıq. A'' nöqtəsinə uyğun olan qoşma tərkibli e və s^1 əmələ gətirdikləri kəsiklərin $a''e$ və $a''s^1$ kəsiyin nisbətləri eA''/s^1A'' bərk fazanın maye fazaya olan nisbətini ifadə edəcəkdir. Nəhayət a tərkibi E -ə qədər soyutsaq, ona müvafiq mayenin son damcısının tərkibi E ilə ifadə ediləcəkdir.

Üçüncü tam bərkimiş a'' bərk məhlulu qızdırsaq, yuxarıda bəhs edilən kristallaşma prosesinin əksi müşahidə ediləcəkdir. Bərk məhlul E nöqtəsində eriməyə başlayacaq və ilk əmələ gəlmiş maye damcısının tərkibi likvidus əyrisi üzərindəki E nöqtəsinə uyğun olacaqdır. Sonrakı qızdırılma erimənin davamı etdirilməsinə səbəb olacaq və maye faza artaraq nəhayət D nöqtəsində axırncı kristalda eriyəcək və bu kristalın tərkibi solidus əyrisində D^1 nöqtəsi ilə ifadə olunacaqdır.

I növ Rozebom diaqramında görünür ki, bərk faza (D^1 nöqtəsi) maye fazaya (D nöqtəsi) nisbətən B komponentilə daha zəngindir. Bu Gibbs - Rozebomun 2 qanunun əsasını təşkil edir. Bərk faza o komponentlə zəngindir ki, onun olavə edilməsi qarışığın erimə nöqtəsini yuxarı qaldırır.

II və III növ Rozebom diaqramları şəkil 4.20 b və c-də təsvir edilmişdir. II və III növ Rozebom diaqramlarında I növdən fərqli olaraq iki ikifazlı sahə: $\alpha(A)+M$ və $\alpha(B)+M$ sahələri vardır. Bu o deməkdir ki, $\alpha(A)$ bərk məhlul maye fazaya nisbətən A komponentilə, $\alpha(B)$ isə B komponentilə zəngindir.

IV Fəsil

Rozebomun II və III növ diaqramlarında likvidus və solidus ardıcıl ayrıləri ekstremum nöqtədə görüşürlər. Buradan Gibbs Rozebomun 2-ci qanunu özünü göstərir və o aşağıdakı kimi fəadə olunur: Likvidus və solidus ayrıləri üzərindəki ekstremumlar bir - birinin üzərinə düşür. Yə'ni ekstremum nöqtələrində maye və bərk fazalar eyni tərkibə malik olurlar.

Ekstremum nöqtələrində maye fəazə ilə bir bərk fəazə (bərk məhlul) tərazlıqda olduğundan iki fəazə olur və belə nəticə çıxır ki, həmin nöqtələrdə sistem şərti monovariantdır ($\nu = 3 - \phi = 1$). Lakin maye və bərk fazaların tərkibi eyni olduğu üçün belə sistemlər özünü birkomponentli sistem kimi aparırlar. Bu isə fazalar qaydasından kənara çıxma halıdır. Ona görə də ekstremal nöqtələrdə sistem şərti nonvariantdır.

Şəkil 4.20 b-də maksimumla əriyən arası kəsilməz bərk məhlul əmələ gətirən ikili sistemin hal diaqramı verilmişdir. Bərk məhlulun kristallaşması və əriməsi I növ diaqramda olduğu kimi müəyyən temperatur intervalında baş verir. Ancaq ondan fərqli olaraq, burada maksimum nöqtəsində likvidus və solidus ayrıləri bir - birinə toxunurlar və sistem özünü şərti nonvariant aparır. Əgər A komponentinin üzərinə B əlavə etsək, bərk məhlulun ərimə temperaturu artacaq və göründüyü kimi bərk fazada B komponentinin miqdarı maye fəazaya nisbətən çox olmalıdır. Deməli, Gibbs - Rozebomun I qanunu ödənilir. Əgər maksimum nöqtəsindən sağda yerləşən orintilərdə B üzərinə A komponenti əlavə etsək, yenə də kristallaşma temperaturu yüksələcək və bərk fazanın tərkibində bu dəfə B maddəsinin miqdarı çox olacaq (L.L.). Yə'ni o komponent daha zənginlik təşkil edir ki, onun əlavə edilməsi bərk məhlulun ərimə nöqtəsini artırsın. Deməli, Gibbs - Rozebomun birinci qanunu bu halda ödənilir. Maksimum nöqtəsində maye və bərk fazaların tərkibləri eynidir və sistem şərti nonvariantdır. Belə diaqramlara təcrübə olaraq az təsadüf edilir.

Şəkil 4.20 c-də ərimə nöqtəsi minimumdan keçən ikili arası kəsilməz bərk məhlul əmələ gətirən sistemin hal diaqramı verilmişdir. Burada minimumdan solda olan bərk fazalar maye fəazaya nisbətən A komponenti ilə zəngindir. A əlavə etdikdə isə sistemdə ərimə temperaturunu artırır, eyni xassəni diaqramın minimumdan sağda olan hissəsində də müşahidə etmə olar. Burada B komponentinin əlavə edilməsi sistemin ərimə nöqtəsini artırdığı

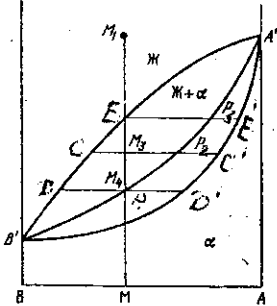
İki komponentli sistemlər

kimi, bərk faza maye fazaya nisbətən B maddəsi ilə daha zəngin olur. Deməli, hər iki halda Gibbs – Rozebomun I qanunu ödənilir. Minimum nöqtəsində maye və bərk fazaların tərkibləri eynidir və burada sistem nonvariantdır. Ekstremal nöqtələri olan diaqramlarda a , b və a' , b' tərkiblərin soyuma və qızma zamanı fiqurativ nöqtələrinin dəyişmə yolunu izləmək üçün şək. 4.20-a da nəzərdən keçirilən a və a' ərintilərinin keçdiyi proseslərə oxşarlıqından istifadə edilməlidir.

Yuxarıda nəzərdən keçirdiyimiz məsələlərə iki əsas şərt nəzərə alınmalıdır:

1. Gibbs - Rozebomun I və II qanunu termodinamik yolla çıxarıldığından onlar termodinamik əsaslandırılmış hesab edilməlidir

2. Bütün üç növ Rozebom diaqramları kristallaşma və ərimə proseslərinin tam tarazlıq halı üçündür ki, bu zaman difuziyanın tam getməsi hesabına, bərk fazanın tərkibi dərhal bütün həcm boyunca bərabərləşir



Şəkil 4.22. Müvazinət və qeyri-müvazinət kristallaşma zamanı solidus əyrisinin vəziyyəti

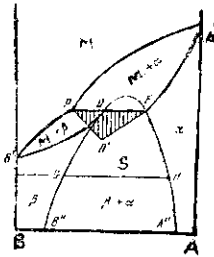
Lakin təcrübədə kristallaşma çox vaxt qeyri tarazlıqda baş verir. Şəkil 4.22-də $A'E'CD''B'$ və $A'E'ECDB'$ likvidus və solidus əyriləri böyük diffuziya effekti

hesabına tarazlıq halını öks etdirir. Lakin təcrübədə $D'C'E'$ nöqtələri özəzinə P_1 , P_2 , P_3 nöqtələri alındığından solidus əyrisi $A'P_1P_2P_3B'$ olacaqdır. Göründüyü kimi $B'P_1P_2P_3A'$ əyrisi yüksək temperaturda ərimə təmiz komponentin ərimə nöqtəsindən kəskin aşağı düşür və getdikcə aşağıda ərimə təmiz komponentin (A) ərimə nöqtəsinə doğru daha az meylli ərimə əyrisiylə azalır. Mə'lumdur ki, real əyrinin vəziyyəti – bərk fazadakı diffuziya, soyudulmanın sürətindən asılıdır. Buna görə də sistemin tarazlıq halını yaratmaq üçün daha kiçik sürətlə və termiki işləmə yolu ilə $A'P_1P_2P_3B'$ əyrisinin $A'E'ECDB'$ əyrisinə yaxınlaşdırmaq mümkündür.

IV Fəsil

4.8.2. Bərk halda sistemdə qismən həllolma halları

A – B ikili sistemdə A komponentində A'' qədər B komponenti həll olunarsa, α bərk məhlullar, B komponentində isə B'' qədər A həll olursa, β bərk məhlullar əmələ gəlir. $A'' B''$ ərintilərində isə α və β bərk məhlulların mexaniki qarışığı kristallaşır. Belə hallar komponentləri biri - birində həll olan və məhdud bərk məhlullar əmələ gətirən ikili sistemlərdir. Burada Rozebomun IV və V növ bərk məhlul diaqramları kimi iki hal ola bilər.



Şəkil 4.23. IV növ Rozebomun hal diaqramı

Şəkil 4.23-dən kondensə edilmiş ikili sistemin IV Rozebom hal diaqramı verilmişdir. Bu diaqramın I, II, III diaqramlarından əsas fərqi R nöqtəsi mövcudluğudur. Bu nöqtə A və B komponentlərinin ərimə nöqtələrinin arasında yerləşir və iki bərk məhlullar arasındakı tarazlığı öks etdirir. P nöqtəsi bir bərk məhlulun (α) digər bərk məhlulə (β) keçid olmaqda peritektik və ya keçid nöqtəsi adlanır. P nöqtəsinə müvafiq maye iki bərk faza ilə (D və C) ilə tarazlıqdadır. Əgər sistemdən istilik ayrılrsa, C həll olacaq, D isə kristallaşacaqdır. Bu zaman mayenin tərkibi dəyişməyəcəkdir. Əksinə sistemi qızdırsaq C kristallaşacaq, D isə həll olacaq. Bildiyimiz kimi bir faza həll olanda, digər bir faza kristallaşarsa, inkonqruent proses baş verir. Daha mürəkkəb sistemdə bir neçə faza həll olub, digər bir neçə faza kristallaşa bilər. Ümumiyyətlə, peritektika ehtiva edən maye məhluldür ki, verilmiş temperatur və təzyiqdə sistemin komponentlərinin sayı qədər bərk faza ilə konqruent tarazlıqda olsun. Eyni zamanda sistemdən istilik ayrıldıqda bir neçə faza həll olsun, digərləri isə kristallaşsın. Komponentlərin sayına görə peritektika ikili, üçlü və s. peritektika adlanır.

Rozebomun IV növ hal diaqramının aşağıdakı elementləri vardır: Likvidus iki əyridən α bərk məhlulların (A^1E) və β bərk məhlulların (B^1E) bir fəzalı maye ərintidən uyğun olaraq kristallaşması əyri-lərindən ibarətdir. Likvidusdan aşağıdakı mayenin

İki komponentli sistemlər

iştirakı ilə iki ikifazlı sahə $M+\alpha$ və $M+\beta$ mövcuddur. Solidusda A^1D öyrisindən aşağıda α bərk məhlulların bir fazalı sahələri mövcuddur. Ömələ gələn $A^{II}DCB^{II}$ sahəsində (daxilində) iki bərk məhlulun mexaniki qarışığı mövcud olur. Beləliklə, solidus ayrıləri 3 hissəyə ayrılır:

I. α - bərk doymuş məhlulların öyrisi A^1P , β - bərk doymuş məhlulların öyrisi - B^1C və DC kəsiyi, bu isə nonvariant tarazlıq xəttinin bir hissəsidir. Bu xətt boyunca P peritektik maye ilə tərkibi D və S olan iki bərk faza tarazlıqdadır. DA^{II} və CB^{II} ayrıləri üzərindəki nöqtələr müvafiq olaraq hər iki α və ya β ilə doymuş bərk məhlulların müəyyən temperaturda tarazlığını əks etdirir. Burada α ilə doymuş məhlul $A^{II}D$ öyrisi üzərində K fiqrativ nöqtəyə müəyyən t , temperaturda CB^{II} öyrisi üzərindəki L nöqtəsinə uyğun tərkibli β bərk məhlulları tarazlıqda olduğunu nəzərə alsaq, belə nəticəyə gəlmək olar ki, K və L nöqtələr qoşma nöqtələr, KL kəsiyi isə konoddur. Daha bir nəticəyə gəlmək olar ki, $A^{II}D$ və CB^{II} ayrıləri binodal öyrinin hissələridir və bunları davamı olmalıdır. Şəkil 4.23-də bu hissə qırıq xətlə verilmişdir. Binodal öyri PC şərti nonvariant xətlə kəsişmişdir və bu xətt boyu inkonruyent proses gedir. Ügər sistemdə tərkibcə a fiqrativ nöqtəyə uyğun olan hər iki bərk fazanın tərkibi K və L nöqtələrilə təyin edilirsə, o zaman onların tərkiblərinin bir - birinə olan nisbətini ling qaydasına əsasən təyin etmək olar.

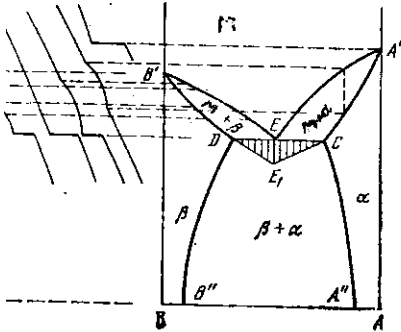
$$\alpha/\beta = aL/Ka$$

IV növ Rozebon diaqramının soyudulma öyrisinin analizi göstərir ki, I; II; III növdən fərqli olaraq, termogramalarda kristallaşmanın başlanğıc və qurtaracağı qeydə alan sınımlardan başqa, zaman oxuna paralel dayanmalar da mövcuddur. Bunlar sabit temperaturda peritektik prosesin getməsi üçün sərf olunan müddətdir. Ügər dayanmalara uyğun parçaları PC xətinə çəkilmiş perpendikulyar şəkildə göstərsək, onların nəhayətləri F nöqtəsində kəsişirlər; nəticədə ömələ gələn PFC Tamman üçbucağı alınır. Maksimum dayanma isə D nöqtəsinə uyğun gələcəkdir.

V növ Rozebon diaqramının görünüşü 4.24 şəkildə verilmişdir. Bu diaqramın sol tərəfində soyudulma ayrıləri verilmiş və oradakı sınıma və dayanmalara görə hal diaqramları qurulmuşdur. Öksinə diaqram mə'lum olarsa, ona əsasən nəzəri olaraq soyuma

IV Fəsil

öyrilərini də müəyyənləşdirmək olar. Bu diaqramın sahələrinin IV növ Rozeboom diaqramında olduğu kimidir. Lakin IV-dən fərqli olaraq burada peritektik deyil, eutektik proses getdiyindən onun quruluşunda bəzi xüsusiyyətlər özünü büruzə verir.



Şəkil 4.24. V Rozeboomun hal diaqramı (sağda soyudulma öyriləri verilmişdir)

Diaqramın likvidusu $A'E-\alpha$ bərk məhlulların kristallaşması və $B'E-\beta$ bərk məhlulların kristallaşması öyrilərindən ibarətdir. Bu öyrilər E nöqtəsində görüşürlər. Quruluşuna görə diaqramın

likvidusu sadə eutektika əmələ gələn halda iki komponentli sistemlərin hal diaqramına oxşar alınır.

Solidus 3 hissədən ibarətdir:

1. $A'DA''$ - α bərk məhlulların tam kristallaşması (doymuş hal);
2. $B'DB''$ - β bərk məhlulların tam kristallaşması (doymuş hal);
3. DC iso sabit temperaturlu nonvariant eutektika xəttidir.

Göründüyü kimi, α və β bərk məhlulların sahəsi bu eutektik xəttin sadə eutektik sistemlərdə olduğu kimi temperatur oxuna qədər getməsinə məmə olur. D və C nöqtələri müvafiq olaraq α və β bərk məhlulların sahələrinin müəyyən temperaturda maye E ilə tarazlığını əks etdirir. DE^1C Tamman üçbucağı maye eutektikanın kristallaşma vaxtını göstərəcək, eutektik tərkibli orintinin kristallaşmasına yaxud oriməsinə maksimum vaxt müvafiq gəlir. E nöqtəsində sistem şortli nonvariantdır. Burada maye eutektika ilə α və β bərk məhlullar tarazlıqdadır. Burada bərk fazaların sayı komponentlərin sayına bərabərdir. Deməli, bu halda konqruent proses gedir, yəni sistemdən istilik ayrıldıqda, hər iki bərk faza kristallaşmağa başlayır.

IV və V növ bərk məhlul diaqramlarında Gibbs – Rozeboomun I qanunu ödənilir, yəni bərk faza o komponentlə zəngin olur ki, onun məhlulda artması orintinin orimə nöqtəsinin yüksəlməsinə səbəb olur.

İki komponentli sistemlər

Tamman və başqaları göstərmişlər ki, bərk halda həll olma əyriləri ($A^II D$ və CB^II , şəkil 4.23 və 4.24) Şreder - Le - Şatilye tənliyi ilə ifadə olunur:

$$\lg = a - \frac{b}{T} \quad (5.1)$$

Burada \lg - məhlulda, yaxud ərintidə həll olan maddənin mol payının loqarifması, a və b isə əmsallar olub, uyğun olaraq

$$a = \frac{AH_{\text{maddə}}}{4,575 \cdot T_A} \quad (5.2)$$

$$b = \frac{AH_{\text{maddə}}}{4,575 \cdot T_B} \quad (5.3)$$

qiymətlərə malikdirlər.

5.2. və 5.3. ifadələrində olan T_A və T_B A və B komponentlərinin müvafiq ərimə temperaturlarıdır.

$AH_{\text{maddə}}$ A və B komponentlərinin uyğun molyar ərimə istiliyidir.

5.1-ci tənlikdən görüldüyü kimi \lg ilə temperaturun əks qiyməti arasında ($1/T$) xətti asılılıq vardır. Bu asılılığın əmələ gətirdiyi xəttin bucaq əmsalını hesablayıb oradan ərimə istiliyini ($AH_{\text{maddə}}$) təyin etmək olar.

Daha asan olmaq üçün çox vaxt absis oxunda $\frac{1000}{T}$, ordinat oxunda isə $\lg(100)$ qiymətlər göstərilir.

5.1 tənliyi aşağı temperatur intervadında nisbətən yuxarı temperatur intervah üçün daha dəqiq ödənilir, çünki temperaturun aşağı qiymətlərində diffuziya sürəti az olduğundan tarazlıq çətin əldə edilir.

Bərk məhlullara aid çalışmalar

1. Qurğuşun - qalay Rozebomun V növ diaqramına uyğun hal diaqramına misal ola bilər. Qurğuşun 327°C , qalay 132°C -də əriyirlər. Evtektikanın koordinatları: 31,1 kütlə faizi Pb və 183°C dir. Evtetik temperaturda qalayda 2,5 kütlə faiz Pb həll olur. Qalayın qurğuşunda həll olması isə 189°C -də 19 kütlə faizini təşkil edir. Sistemin hal diaqramını qurmali.

IV Fəsil

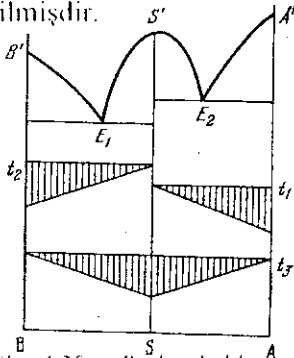
2. Gümüş – platin sistemi Rozebomun IV növ diaqramına misal ola bilər. Gümüş $960,5^{\circ}\text{C}$, platin isə 1769°C -də əriyirlər. Sistemin peritektikası 30 kütlə faizi Pt və 1185°C uyğundur. Bu temperaturda gümüşlə zəngin bərk məhlullarda 40,5 atom faiz Pt vardır. Platinlə zəngin bərk məhlullarda 1185°C -də 77,5 atom faiz Pt vardır. Bərk halda mövcud olan çevrilmələri nəzərə almadan, sistemin hal diaqramını qurmalı.

3. GaS – GaSe sisteminin hal diaqramı minimumla arası kəsilməz bərk məhlullara aid hal diaqramına misal ola bilər. GaS 965°C -də, GaSe isə 960°C -də əriyirlər. Arası kəsilməz bərk məhlulların minimum nöqtəsi 895°C və 32 mol faiz GaSe komponentinə müvafiq gəlir. Sistemin hal diaqramını qurmalı.

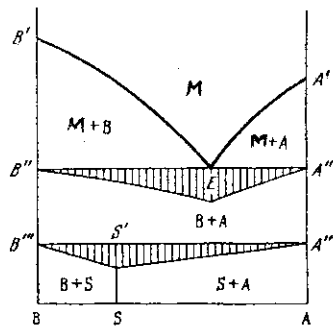
4.9. BƏRK HALDA ÇEVİRİLMƏ MÖVCUD OLAN İKİLİ KONDENSLƏNMİŞ SİSTEMLƏRİN HAL DİAQRAMLARI

4.9.1. Bərk məhlullar əmələ gəlmədən, baş verən çevrilmələr

Bərk halda çevrilmələrin ən sadə halı eutektik temperaturdan aşağıda təmiz komponentlərin ya birinin, və ya da hər ikisinin polimorf çevrilmələrinin olması halıdır. Şəkil 4.25-də distektik birləşmə əmələ gətirən A-B ikili sistemin həm təmiz komponentlərin, həm də birləşmənin eutektik temperaturdan aşağıda polimorf şəkildəyişmələri olduğunu əks etdirən hal diaqramı verilmişdir.



Şəkil 4.25. Bərk halda A polimorf çevrilmələri olan və kimyəvi birləşmə əmələ gələn ikili kondensləşmiş sistemin hal diaqramı



Şəkil 4.26. Eutektik temperaturdan aşağıda parçalanmış ekzotermik birləşmə olduqda ikili kondensləşmiş sistemin hal diaqramı

İki komponentli sistemlər

Göründüyü kimi t_1 və t_2 temperaturlarında müvafiq olaraq A və B komponentlərin polimorf şəkildəyişməsi baş verir, bu zaman maksimum dayanma təmiz komponentlərin tərkibinə uyğun gəlir. Həllolma baş vermədiyindən keçid temperaturları qarışıqları da eyni qalır, yə'ni dəyişməyir. Diaqramda distektik birləşmənin polimorf keçidi t_1 temperaturunda baş verir və maksimum dayanma birləşmənin (S) tərkibinə uyğun gəlir.

Fərz edək ki, sistemdə bərk halda ekzotermik birləşmə əmələ gəlir və qızıldırıqda birləşmə parçalanır.

Le - Şatelye prinsipinə görə ekzotermik effektiv əmələ gələn birləşmə temperatur artdıqda parçalandığından bu hal diaqramda şəkil 4.26-da olduğu kimi təsvir edilməlidir.

Göründüyü kimi sistemin likvidusu sadə eutektik sistemlərdə olduğu kimi eutektik nöqtədə birləşən və A və B komponentlərinin kristallaşma əyriələrindən ibarətdir. Solidusla $A^{III}B^{III}$ və $A^{II}B^{II}$ horizontları arasında S birləşməsi davamsız olur və sistem A ilə B mexaniki qarışıqından ibarətdir. $A^{III}B^{III}$ xətti üzrə üç bərk faza tarazlıqda olur: A, B və S. Temperaturun sonrakı azalması zamanı S-in A və B ilə qarışığının mövcud sahələri olur. Bu iki fazalı sahələr də S birləşməsi davamlı olur.

Əgər 4.26-da göstərilən diaqrama uyğun soyunma əyriələrini tədqiq etsək, o zaman fiqurativ nöqtəni yerindən asılı olaraq ya A, ya da B növbə ilə ərintidən kristallaşacaqlar. Sonrakı soyudulma eutektik kristallaşmaya səbəb olacaq. Soyudulmanın davam etdirilməsi hər hansı t_1 temperaturunda S birləşməsinin $mA + nB = qS$ tənliyi üzrə əmələ gəlməsinə səbəb olur. Burada m, n və q stexiometrik əmsallardır. Bu proses şerti olaraq nonvariantdır, yəni üç bərk faza A, B və S tarazlıqdadır. $A^{III}B^{III}$ üfüqi xətt tərkib oxuna paralel olmaqla hal məkanındır. Burada S birləşməsinin əmələ gəlməsi (soyudulma) və ya parçalanmasına (qızma) t - sabit temperaturda baş verir. $A^{III}B^{III}$ -dən aşağı iki ikifazlı sahələr A+S və S+B biri digərinə SS^I xətti boyunca, bir fazalı hal məkanı ilə ayrılır ki, bu da S birləşməsinin tərkibinə uyğun gəlir.

Əgər A və B arasında sistem soyutduqda parçalanan S endotermik birləşməsi mövcuddursa, belə sistemin hal diaqramı 4.27-ci şəkildə təsvir olunan hala uyğun gəlməlidir. CD temperaturundan

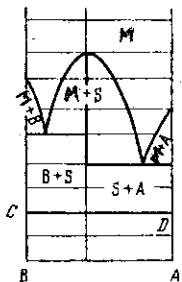
IV Fəsil

aşağıda iki bərk fazanı, A + B-dən ibarət mexaniki qarışığının mövcudluğu sahəsi alınacaqdır.

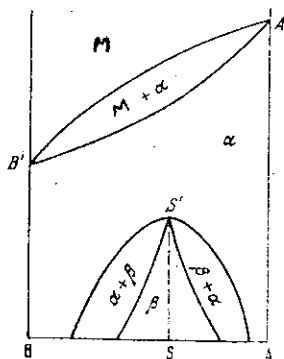
4.9.2. Bərk məhlullar sahəsində çevrilmələr

Bərk məhlul sahəsində çevrilmələrin təbiəti temperatur dəyişdikcə birləşmə əmələ gəlməsi, polimorfizm və həllolmanın dəyişməsilə olaqədər ola bilər.

Bunları nəzərdən keçirərək aşağıdakıları göstərə bilərik. Birləşmə bərk məhlullar sahəsində əmələ gəldikdə, ikili kondensləşmiş sistemin hal diaqramı 4.28-də təsvir olunan hala uyğun gəlir. Burada əmələ gələn birləşmə α bərk məhlulları ilə β bərk məhlulu əmələ gətirir. β - faza ikifazlı sahələrə α bərk məhlullarından ayırılır.



Şəkil 4.27. Evtetik temperaturdan aşağıda parçalanmayan endotermik birləşmə olduqda ikili kondensləşmiş sistemin hal diaqramı



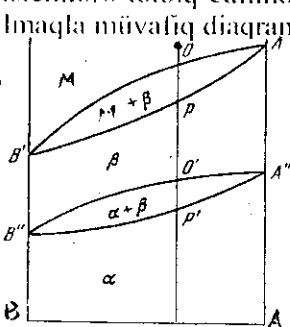
Şəkil 4.28. Bərk məhlul sahəsində birləşmə alınan I növ Rozebom diaqramı

4.28, 4.29, 4.30 və 4.31-ci şəkilərdə polimorf çevrilmələrlə olaqədər bərk şaldə baş verən çevrilmələr olan sistemin hal diaqramlarının müxtəlif variantları verilmişdir. Bu diaqramların elementlərinin analizi xüsusi təcrübi əhəmiyyət kəsb edir və polimorfizm mahiyyətini aşkarlayır.

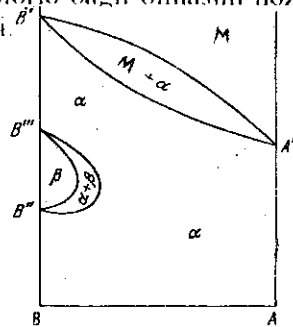
Şəkil 4.31-də Rozeboma görə I növ bərk məhlulların bərk halda evtektoid bərk məhlullara, V növ Rozebom diaqramına uyğun olaraq bərk halda parçalandığını göstərən hal diaqramı verilmişdir. Bu diaqramın elementlərinin analizi və həmin hal II və III növ Rozebom diaqramları əsasında bərk məhlul əmələ gəltirən

İki komponentli sistemlər

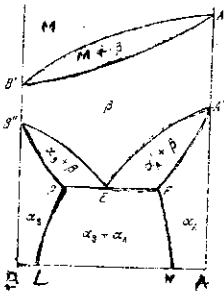
sistemlərə tətbiq edilməsi təcrübi nəticələrlə bağlı olmasını nəzərə almaqla müvafiq diaqramları tərtib etməli.



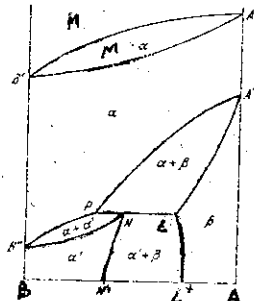
Şəkil 4.29 A və B komponentinin polimorf çevrilməsi olduqda bərk məhlulların I növ Rozebom diaqramı



Şəkil 4.30 Bir komponentin iki polimorf çevrilməsi olan I növ Rozebom diaqramı



Şəkil 4.31 Bərk halda evtektoid parçalanma olan I növ Rozebom diaqramı



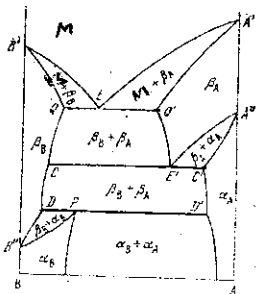
Şəkil 4.32 Bərk halda peritektoid parçalanma olan I növ Rozebom diaqramı

4.33-cü şəkildə III növ Rozebom diaqramı üzrə əmələ gələn bərk məhlulların solidusla peritektoid parçalanmaya, yəni IV növ Rozebom diaqramı üzrə uğradığı halı təsvir edən ikili kondensə olunmuş sistemin hal diaqramı təsvir edilmişdir. Bu diaqramların elementlərini analiz edərək, I və III növ Rozebom diaqramı üzrə bərk məhlul əmələ gətirən diaqramları müəyyən etmək olar.

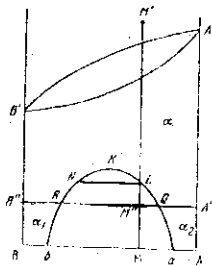
4.34-cü şəkildə Rozebom diaqramı üzrə əmələ gələn bərk məhlulların solidusla A komponentinin polimorf çevrilməsi peritektoid, B komponentinin iso polimorf keçidi evtektoid tarazlıqda baş verir. B-nin β şökildəyişməsinin (B_{β}) bərk məhluldan iki fazalı sahəyə keçidi evtektikaya oxşar olduğundan çevrilişin baş verməsinə

B_{β} -nin B_{α} -şökildəyişməsinə keçidinə evtektoid çevrilmə deyilir.

IV Fəsil

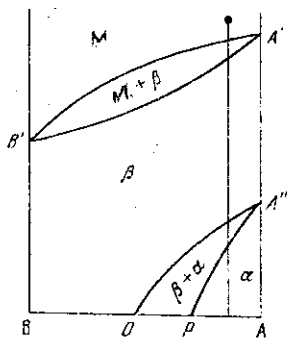


Şəkil 4.33. Bərk məhlul sahəsində hər iki komponentli polimorf keçidi olan IV növ Rozebom diaqramı



Şəkil 4.34. Bərk məhlul sahəsində parçalanma olan I növ Rozebom diaqramı

Bərk məhlulların şəkildəyişmənin peritektik tarazlıqda keçidə uğramasına iso peritektoid çevriliş deyilir. Məsələn: $A_B \leftrightarrow A_A$ keçidi (şəkil 4.33) peritektoid xarakterlidir.



Şəkil 4.35. A komponentinin polimorf çevrilməsi olan I növ Rozebom diaqramı

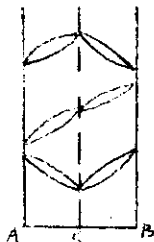
Şəkil 4.34 və 4.35-də I növ Rozebom diaqramı verilmişdir. Burada arası kəsilməz bərk məhlullar (α -faza) diaqramda göstərilən K nöqtəsindən yuxarıda davamlıdır. Bu temperaturdan aşağıda bərk məhlullar öz növbəsində iki bərk məhlullara α_1 və α_2 ə parçalanırlar. Heterogen sahə mK_{α} binodal ayrısı ilə əhatə edilmiş və K nöqtəsi böhran nöqtəsidir. Bu sahədə baş verən proses iki bir-birində qismən həll olan maye sistemlərdə olduğu kimidir. Lakin nəzərə almaq lazımdır ki, 4.35-ci şəkildəki bərk həldən söhbət gəldiyindən onların parçalanması kiçik sürətlə gedir. Çox zaman sürətlə soyumaqla bərk məhlulun strukturunu bütün qatılıqlarda otaq temperaturunda saxlamaq olar. Burada a fiqurativ nöqtənin soyudulmasını nəzərdən keçirmək xüsusi təcrübi əhəmiyyətə malikdir. DC və DC' tərkib oxuna paralellər üzərində hər iki məhlulun tərkibini təyin etmək mümkündür.

İki komponentli sistemlər

4.10. BƏRK MƏHLUL SAHƏSİNDƏ BİRLƏŞMƏ ƏMƏLƏ GƏLƏN İKİLİ KONDENSLƏŞMİŞ SİSTEMLƏRİN HAL DİAQRAMLARI

4.10.1 Daltonidlər və onlara aid real diaqramlar

Əgər iki komponentli sistemdə konkruent əriyən birləşmə əmələ gəlirsə, o, başlanğıc maddələrdə bərk halda həm arası kəsilməz, həm də məhdud həll olma verə bilər. Fərz edək ki, bizə A- B ikili sistem verilmiş və burada S birləşməsi başlanğıc komponentlərlə Rəzobomun I növ bərk məhlulunu əmələ gətirir. O zaman birləşmənin ərimə nöqtəsindən asılı olaraq A-S və S-B tabeli (törəmə) sistemlərinin şəkil 4.36-da olduğu kimi üç variantda diaqramı alın bilər. Nəzərə alsaq ki, 3 növ bərk məhlullar mövcuddur və ikili tabeli sistemlərdə müxtəlif növdə bərk məhlullar da əmələ gələ bilər, ona belə variantların sayı çox olacaqdır. Bu variantların müəyyənləşdirilməsi xüsusi əhəmiyyət kəsb edir.



Şəkil 4.36. Birləşmənin ə. komponentlərlə I növ Rəzobom bərk məhlulları əmələ gətirən hal diaqramı



Şəkil 4.37. Likvidus və solidus əyrilərinin bir nöqtədə birləşib sinqulyar maksimum əmələ gətirəcəyi (M)

Əgər birləşmə dissosiasiya etməyirsə, belə diaqramın hamısında birləşmənin tərkibinə uyğun sinqulyar nöqtələr olur ki, burada likvidus və solidus əyriləri görüşürlər. Bu əyrilər iki hissədən ibarət olub, sinqulyar nöqtədə kəsişirlər (şəkil 4.37).

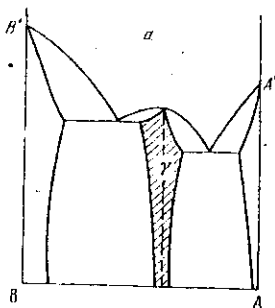
N.S.Kurnakov bu nöqtələri rəasional və ya daltonid nöqtələri adlandırır; çünki onlara müvafiq komponentlərin sadə stexiometrik miqdarlarına uyğun gəlir. Daltona görə kimyəvi birləşmədə sadə stexiometrik nisbət daha çox reallaşacağı, gözlənilməlidir. Sinqulyar

IV Fəsil

nöqtələrə müvafiq birləşmələr Kurnakovun təklifi ilə «daltonidlər» adlandırılır.

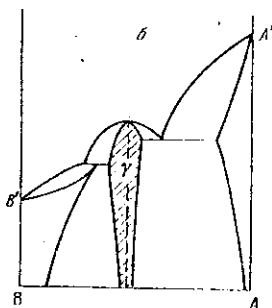
Mə'lumdur ki, iki başlanğıc komponentlər arasında arası kəsilməz bərk məhlullardan birləşmə əmələ gətirən real sistemlərə təcrübədə olduqda az təsadüf edilir. Əsasən bərk məhlullar sistemin ilkin komponentlərilə birləşmə aralığında yaranır. Birləşmə əsasında əmələ gələn γ - faza adlandırılır (şəkil 4.37).

γ - faza oksəriyyot hallarda V və IV növ Rozeboom diaqramı şəklində təsadüf edilir.



Şəkil 4.38. Təbii sistemlərdə V növ bərk məhlulun və daltonoidin mövcudluğu halı

4.38-ci şəkildə birləşmə ilə təmiz komponentlər arasında γ - faza V növ Rozeboom diaqramına uyğun daltonid fazanın əmələ gəlməsini təsvir edən sistemin hal diaqramı verilmişdir.



Şəkil 4.39. Təbii sistemlərdə müxtəlif növ bərk məhlul mövcud olan sistemlərdə daltonoidin əmələ gəlməsi

Göründüyü kimi hər iki təbii sistemlərdə A-S və S-B ikili sistemlərində V növ bərk məhlullar olduqda daltonid fazasının γ - əmələ gəlməsi, halı təsvir edilmişdir.

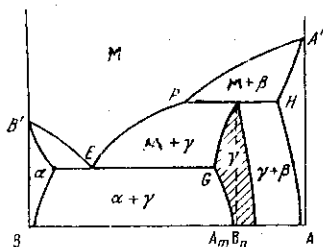
4.39-cu şəkildə isə təbii sistemlərdən birincidə A-S-də V növ, ikincidə S-B-də IV növ bərk məhlullar olduqda daltonid fazasını əmələ gəlməsi halı təsvir edilir. Bu diaqramlarda ümumi cəhət

Iki komponentli sistemlər

sinqulyar nöqtələrin olması və bu nöqtələrdə komponentlərin stexiometrik nisbətlərinin tərkibi uyğun gəlməsidir. Bunun daltonid əsasında onlara daltonid faza kimi baxılır.

Şəkil 4.40-daltonid özünə hər iki komponenti həll edən inkonruent birləşmə başlanğıc komponentlərlə bərk məhlul əmələ gətirmə halı təsvir edilmişdir. Burada γ -faza sahəsində daltonid əmələ gələn hal göstərilmişdir.

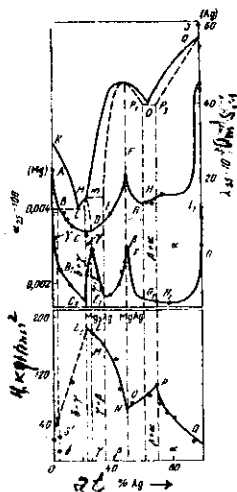
Inkonruent birləşmə bəzi hallarda komponentlərdə birini özündə həll edə bilər. Təxribi əhəmiyyətə malik olan belə diaqramları nəzəri olaraq, 4.38 və 4.39-cu şəkildə göstərilən diaqramlardan fərqli olaraq 4.40-cu şəkildə təsvir edilən diaqramda γ - fazasının davamlılığı sahəsindəki solidus ayrıları görüşürək, (D nöqtəsi) likvidusa çatır, lakin onlar kəskin bucaq altında görüşürlər. Yəni nD və bD ayrıları bir fazalı sahəni iki fazalı sahələrlə sərhədləndirirlər. D nöqtəsi sinqulyar nöqtə olmaqla komponentlərin rasionel nisbətinə uyğun gəlir və stexiometrik tərkiblə sociyolənir.



Şəkil 4.40. İkonruent əriyən birləşmə olan sistemdə daltonoidin əmələ gəlməsi

Tərkib xassə diaqramlarında daltonid birləşməsinin tərkibinə uyğun nöqtədə maksimum alınır. Belə xasələrdən bərkliyi, elektrikkeçiriciliyi, sıxlığı, termoelektrik hərəkət qüvvəni (T e.h.q.), istilik keçiriciliyi, istilikdən genişlənmə əmsalını, axma təzyiqini və s. göstərmək olar. Bu xassələrin izotermələrində daltonid fazaların tərkibinə uyğun maksimum alınır. İzotermələri bərk məhlullara uyğun hissəsində xasələrin monoton dəyişməsini təsvir edən ayrılar alınır. İzotermələri mexaniki qarışıqlara uyğun hissələrində düz xətlə asılılıqda isə kimyəvi qarışıqlı təsirin xarakterindən asılı olaraq kənara çıxmalar müşahidə edilir. Şəkil 4.41-də Mg-Ag sisteminin hal diaqramı və bəzi tərkib - xassə izotermələri verilmişdir.

IV Fəsil



Şəkil 4.41. Sistemin hal diaqramının elektrik keçiriciliyi (I), termo e.h.q. (II), bərklik (III) izotermələri

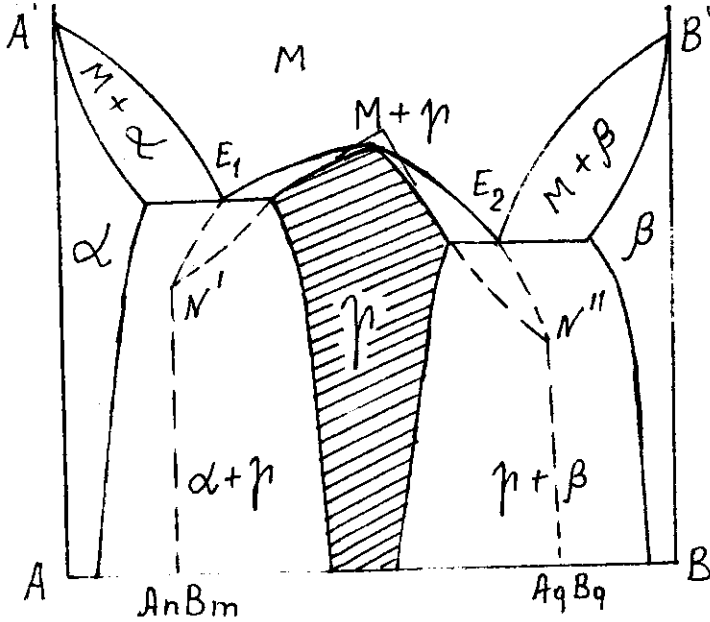
Göründüyü kimi Mg-Ag sistemində MgAg tərkibli açıq maksimumla əmələ gələn daltonid birləşmə özündə maqneziumu və gümüşü həll edərək γ bərk məhlullar əmələ gətirir. İkinci daltonid faza isə inkonkruent birləşmə Mg₂Ag tərkibli dir ki, onun daltonid əsasında γ' bərk məhlullar əmələ gəlir, bu zaman həll olma Mg ilə Mg₂Ag arasında gedir. Tərkib xassə ayrılarda elektrik keçiricilik (I), termo e.h.q. (II) və bərklik izotermələrində γ və γ' bərk məhlul sahələrindəki ekstremumlar daltonid fazaların tərkibinə tam uyğun gəlir.

4.10.2. Bertolidlər. Real diaqramlar

Bərk məhlul sahəsində bə'zi sistemlər əmələ gələ bilər ki, onlar daltonidlərdən fərqli olaraq, ərimə nöqtəsində dissosiasiya etməklə yanaşı tərkiblərin likvidusla solidus ayrılıqlarının bir nöqtəsində birləşmədikləri üçün müəyyən edilə bilmirlər. Bu birləşmələrin tərkibi stexiometriyaya uyğun gəlmir. Ona müvafiq nöqtələri Kurnakov irrasional nöqtələr, diaqramları isə irrasional adlandırılmışdır. Bə'zi halda bu nöqtələr likvidus və solidus ayrılıqları arasında yerləşirlər.

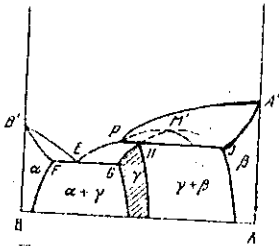
Şəkil 4.42-də A-B sistemində irrasional açıq maksimumla əmələ gələn bertolid fazası olmasını təsvir edən ikili sistemin hal diaqramı verilmişdir. Belə sistemləri birinci dəfə N.S.Kurnakov öyrənmiş, sonralar isə onların tədqiqi genişlənərək, tək metal deyil, həm də metal və qeyri metallardan ibarət, məsələn, selen, tellur və başqa elementlərin iştirakı ilə sistemlərdə əmələ gələn bertolid fazalar aşkar edilmişdir.

Iki komponentli sistemlər



Şəkil 4.42. Açıq-irrasional maksimumla əmələ gələn birtəhlid fazası

Şəkil 4.42-dən görüldüyü kimi irrasional maksimumla likvidus və solidus ayrılıqlarının ümumi toxunanları vardır. Əgər maksimumu əhatə edən likvidus və solidus ayrılıqlarını ekstrapolyasiya etək, şəkilə qırıq xətlərlə ifadə olunan sahələr alınar. O zaman hər bir komponentin əsasında əmələ gələn birləşmənin təqribi tərkibini müəyyən etmək olar ki, bunlar da $A_n B_m$ və $A_q B_q$ tərkibləridir. Diaqramın bütün qalan elementləri 4.38 şəkilədeki sxemə uyğun olaraq alınar.



Şəkil 4.43. Gizli maksimumla hər hansı birləşmə əsasında birtəhlid fazasının əmələ gəlməsi

Mə'lumdur ki, γ - faza yalnız açıq maksimumla deyil, gizli maksimumla daltonid əmələ gələ bilər (şəkil 4.43). burada iki hal ola bilər:

IV Fəsil

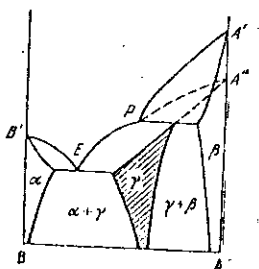
1. Hər hansı nəzərdə tutulan davamsız birləşmə əsasında γ - fazanın əmələ gəlməsi (şək. 4.43)

2. Hər hansı komponentin polimorf çevrilməsi əsasında (şəkil 4.44) bertolid fazası əmələ gələ bilər.

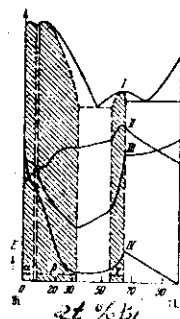
Birinci halda 4.43-cü şəkildə γ -fazasının əsasını təşkil edən fazanın tərkibi EP və m n ayrılıqlarını ektropolyasiyası (qırıq xətlərin kəşşməsi) iki fazalı $M + \beta$ sahəsində görüşürək maksimum nöqtəsini verir.

Diagramda dörd bir fazalı sahə M, α , γ və β kristallaşma sahələri, beş ikifazlı sahə vardır ki, bunlardan üçün maye fazanın iştirakı ilə: $M+\alpha$, $M+\beta$, $M+\gamma$ ikisi isə bərk fazanın $\alpha+\beta$ və $\gamma+\beta$ mexaniki qarışığının kristallaşma sahələridir.

4.44-cü şəkildə δ - faza B komponentinin modifikasiya keçidi əsasında əmələ gəlir. EP və m n ayrılıqları ektropolyasiya ayrılıqlarından alınan B nöqtəsində, yəni psevda $B_{\alpha} \rightarrow B_{\beta}$ keçid temperaturu nöqtəsində görüşürlər.



Şəkil 4.44. Komponentlərdən birinin polimorfizmi əsasında bertolid fazasının əmələ gəlməsi



Şəkil 4.45. Tl-Bi sisteminin ərimə və axma kəmərləri, nisbətən aşağı təzyiqli, 3-elektrik müqavimətinin temperatur əmsali, 128°C-də elektrik keçiriciliyi

Bertolid fazaların ən səciyyəvi xüsusiyyəti tərkib - xassə diagramlarında ekstremum nöqtələrinin olmamasıdır. Bunu real diagram üzərində daha aydın görmək mümkündür. 4.45-ci şəkildə bertolid faza əmələ gətirən Tl-Bi sisteminin hal diagramı və tərkib - xassə əyriləri verilmişdir. Absis oxunda tərkib, ordinat oxunda isə uyğun olaraq, yuxarı hissədə hal diagramı (I), nisbətən aşağı hissələrdə isə axma təzyiqinin (II), elektrik müqavimətinin

İki komponentli sistemlər

temperatur əmsalı (III), 25°C-də elektrik keçiriciliyi (IV) izotermi verilməmişdir. Burada α , β , γ fazalar bertolidlərdir. Tərkib - xasso ayrılarda heç bir ekstremum nöqtəsi olmayan ardıcıl ayrılar üzrə asılılıq olduğu aydın görünür. Məsələn, IV əyrisində elektrik keçiriciliyinin 25°C temperaturda tərkibdən asılılığının araşdırılması bir daha təsdiq edir ki, orada ekstremum müşahidə olunmur, α - bərk məhlulları uyğun bertolid faza sahəsində elektrik keçiriciliyi monoton əyri üzrə azalır. İki fazalı $\alpha - \beta$ sahəsində isə elektrik keçiriciliyi xətti dəyişir. Yəni də bertolid sahəsində β - bərk məhlullar ekstremumu olmayan əyri boyunca elektrik keçiriciliyi tərkibinin monoton funksional asılığını verir. $\beta - \gamma$ fazalardan ibarət iki fazalı sahədə xətti asılılıq, γ - faza sahəsində isə dəyişən əyri üzrə asılılıq və nəhayət $\gamma + \text{Bi}$ -dən ibarət iki fazalı sahədə yəni xətti asılılıq müşahidə olunur.

4.11. KOMPONENTLƏRİN MAYE HALDA MƏHDUD HƏLL OLAN İKİ KOMPONENTLİ KONDENSLƏŞMİŞ SİSTEMLƏRİN HAL DİAQRAMLARI

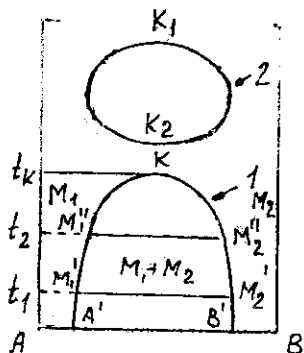
4.11.1. İki maye fazadan ibarət sistemlər

Əgər iki komponentli kondensləşmiş sistemdə maye halda qismən həll olma baş verərsə, o halda diaqramda hər iki maye fazasının uyğun mövcudluğu sahələri olmalıdır. Bunlardan biri A-nın B-də həll olduğu M_1 , ikinci isə B-nin həll olduğu M_2 fazalar yaranacaqdır. Bunlar iki təbəqə əmələ gətirəcəkdir. Bu zaman iki hal ola bilər: 1. Bərk B fazanın əriməsi zamanı iki maye faza əmələ gəlir: $B \rightarrow M_1 + M_2$. Bu hala sintetik proses deyilir. 2. Ola bilər ki, M_1 fazadan bir bərk (B) və ikincisi maye (M_2) faza ayrılırsın: $M_1 \leftrightarrow B + M_2$. Bu zaman mayelərdən birinin tərkibi digər maye ilə bərk fazaların tərkiblərinin arasında orta qiymətə uyğun gələcəkdir. Bu proses monotektik adlandırılır. Eyni zamanda sistem şerti nonvariant tarazlıqda olur. Bu isə xasasına görə bir növ eutektikamı xatırladır, lakin ondan fərqli olaraq M_1 -dən iki bərk faza deyil, bir bərk və bir maye faza çökmür. Aralıq tərkibli mayeyə monotektik maye deyirlər.

Temperatur artdıqca iki bir - birində həll olmayan mayələrin həll olması arta da bilər, yaxud da azala bilər.

IV Fəsil

Şəkil 4.46-(1)-də temperaturun yüksəlməsi M_1 və M_2 maye fazaların qarşılıqlı həll olmasının artımına səbəb olur. Burada A^1KB^1 binodal əyrilərlə onun daxilində iki maye qarışığı vardır, sol tərəfdə B komponentinin A-daltonid M_1 məhlulu, sağda isə A komponentinin B-də M_2 məhlulu əmələ gəlir.



Şəkil 4.46. Bir-birində məhdud həll olan iki komponentli maye sisteminin hal diaqramı

Sistemdə temperatur artdıqca ($t_1 \rightarrow t_2$) M_1 və M_2 maye fazaların tərkibi bir-birinə yaxınlaşır və nəhayət t_1 böhran temperaturunda tam həll olmağa başlayır. Bu nöqtəyə yuxarı böhran nöqtəsi deyilir, ona müvafiq temperaturu həll olmanın böhran temperaturu adlandırılır. Bəzən isə temperatur azaldıqca həll olma çoxalır, o zaman aşağı böhran nöqtəli binodal əyrilərlə iki böhran nöqtəsi binodal əyrilərdə mövcuddur, bu zaman qapalı dövrə alınır (şəkil 4.46-2). İki maye sistemində (su – fenol) bütün bu proseslər yuxarıdakı kimi olur. Hal diaqramları isə forma etibarilə 4.46-cı şəkildə təsvir olunan quruluşda olurlar.

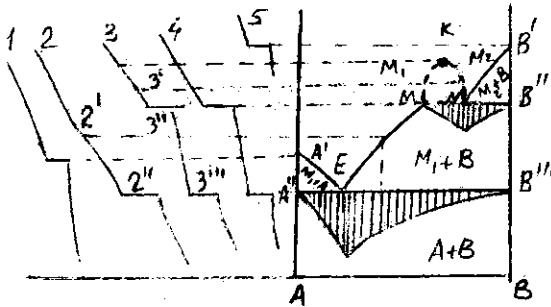
4.11.2. Komponentləri bərk halda həll olmayan maye halda qismən həll olan sistemlər

Hər hansı A – B sistemində bərk halda qarışıq şəkildə A və B fazaları mexaniki kristallaşır, yəni həll olmağa başlayır, maye halda isə məhdud həll olma olduğundan təbəqələşmə gedir. Şəkil 4.47-də bu halı təsvir edən soyuma əyriləri əsasında qurulan diaqram verilmişdir.

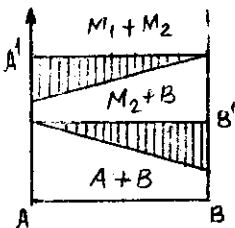
1 və 5 ərintilərin soyuma əyrilərində ancaq bir dayanma, təmiz komponentlərin ərimə nöqtələri müşahidə olunur. Hal diaqramında bunlar müvafiq olaraq A^1 və B^1 nöqtələrinin yerini müəyyən edirlər. A^1EM əyrilərin sahəsindəki ərintilərin soyuma əyriləri sadə eutektik sistemlərdə olduğu kimidir. Lakin 2-ci ərinti üçün sınıma likvidus

İki komponentli sistemlər

əyrisinə (2¹), dayanma isə (2¹¹) evtektik prosesə müvafiq gəlirlər. 3-cü ərintini soyutduqda fiqurativ nöqtə M sahəsinə düşür binodal əyriyə çatdıqda, M₂ və M₁-dən ibarət iki maye faza sahəsinə daxil olduğundan soyuma əyrisində əvvəlcə sinma baş verir (3¹), sonra isə dayanma (3¹¹), monotektik prosesin gəldiyini göstərir, burada iki maye və bərk B tarazlıqda olduğundan sistem şərti nonvariantdır. B-nin kristallaşması nəticəsində tərkibi N olan M₂-faza azalacaq və tərkibi M olan maye M₁ çoxalacaqdır. Nəhayət, M₂-in son danması qurtaranda fiqurativ nöqtə monovariant müvazinətlə iki fazalı M₁+B sahəsində hərəkət edəcəkdir. Sonrakı soyuma evtektik dayanmaya (3¹¹¹) çatanda soyuma əyrisində növbəti dayanma alınacaqdır. 4-cü ərinti tərkibcə N nöqtəsinə uyğun gəldiyi üçün monotektik dayanma ən uzun müddətli olacaqdır. Sonrakı soyuma 3-cü ərintidə baş verən hala uyğun olacaqdır.



Şəkil 4.47. Komponentləri bərk halda həll olmayan, maye halda isə qismən həll olan ikili kondenslanmış sistemin soyuma əyrisinin əsasən hal diaqramı



Şəkil 4.48. Bərk və maye halda həll olmayan ikili kondenslanmış sistemin hal diaqramı

Bundan əvvəlki bənddə maye halda komponentləri məhdud həll olan, bərk halda isə həll olmayan sistem səciyyələndirildi. Elə hal da ola bilər ki, həm maye, həm də bərk halda həll olma baş verməsin. Bu hal təsvir edən diaqram şəkil 4.48-də verilmişdir.

Şəkil 4.48-dən görüldüyü kimi diaqram iki xətdən ibarətdir. Bir – birindən həm bərk, həm də maye halda həll olmayan

IV Fəsil

komponentlər, fiziki – kimyəvi sistem əmələ gətirirlər; çünki burada fazalar arası maddə mübadiləsi yoxdur.

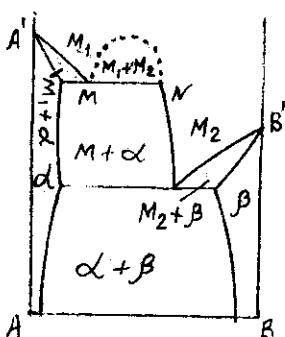
Əgər təbəqələşmə qapanmış bindal öyri ilə məhdudlaşsınsa, o likvidusdan yuxarıda yerləşir və ərimə diaqramında aşkar müşahidə olunmur.

Əgər binodal öyri likvidusa yaxınlaşsınsa, lakin onunla toxunmursa, o zaman həmin yerdə likvidus öyrisində sımna baş verəcək, ancaq toxunan tərkib oxuna doğru meyil edəcəkdir.

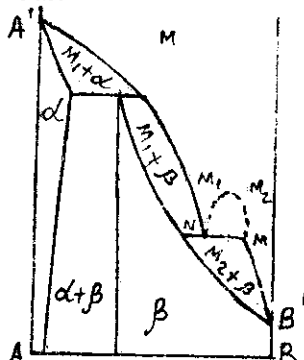
Əgər təbəqələşmə sahəsi likvidus xətti ilə iki nöqtədə görüşürlərsə, şəkil 4.47-də olduğu kimi likvidusun bu hissəsi tərkib oxuna paralel düz xəttə çevrilir (MN xətti). Nəhayət, təbəqələşmə sahəsi likvidusdan aşağıda da yerləşə bilər (metastabil hal). Bu halda yuxarı böhran nöqtəsi likvidusa yaxın yerləşsə, o zaman likvidusun həmin yerində sımna nöqtəsi ola bilər. Beləliklə, əgər likvidusda sımna nöqtəsi müşahidə edilərsə, bu təbəqələşmənin mümkünliyünü göstərən amil hesab edilir. Lakin bu hələ təbəqələşmə olacağı demək deyildir.

4.11.3. Bərk məhlullar sahəsi mövcud olan sistemərdə təbəqələşmə

Maye halda məhdud həllolma zamanı bərk məhlullar mövcud olan müxtəlif növlü diaqramlar mümkündür.



Şəkil 4.49. V növ Rozebom bərk məhlulu əmələ gələrkən təbəqələşmə baş verdikdə sistemin hal diaqramı

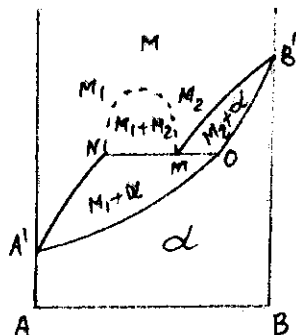


Şəkil 4.50. IV növ Rozebom bərk məhlulu əmələ gələrkən təbəqələşmə baş verdikdə sistemin hal diaqramı

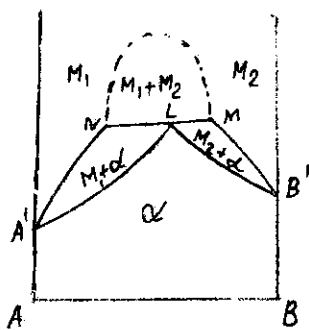
4.49-cu şəkildə V növ Rozebom diaqramı, 4.50-ci şəkildə isə IV növ Rozebom diaqramı üzrə məhdud həll olma olan sistemlərdə

İki komponentli sistemlər

təbəqələşmə olduğu halda diaqramlar təsvir edilmişdir. 4.49-cu şəkildəki A^1HNE boyunca α - bərk məhsulları çökür Guya monotektik üfqi xətt α - bərk məhlulların likvidusunu kəsib onu iki A^1M və NE hissələrinə bölmüşdür. Eyni fikri 4.50-ci şəkildə β -bərk məhlullarının kristallaşması ayrıları B^1H və GP haqqında da yürütmək düzgün olar. 4.49-cu şəkildə V növ Rozebom diaqramı, 4.50-ci şəkildə isə IV növ Rozebom diaqramı üzrə məhdud həll olma olan sistemlərdə təbəqələşmə olduğu halda diaqramlar təsvir edilmişdir. 4.49-cu şəkildəki A^1HNE boyunca α - bərk məhsulları çökür. Guya monotektik üfqi xətt α - bərk məhlulların likvidusunu kəsib onu iki A^1M və NE hissələrinə bölmüşdür. Eyni fikri 4.50-ci şəkildə β -bərk məhlullarının kristallaşması ayrıları B^1H və GP haqqında da yürütmək düzgün olar.



Şəkil 4.51. I növ Rozebom bərk məhlulu əmələ gələrkən təbəqələşmə baş verdikdə sistemin hal diaqramı



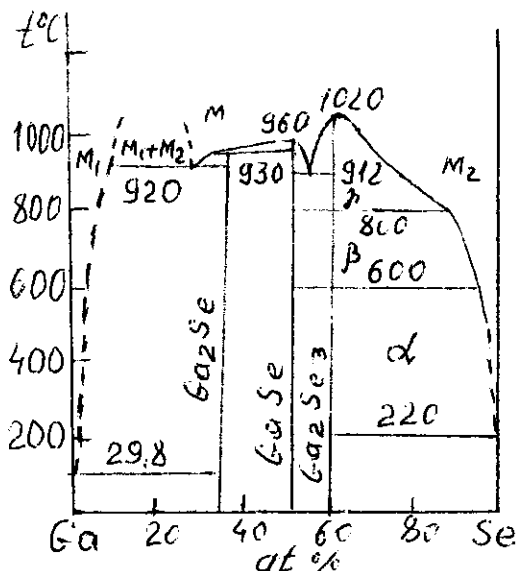
Şəkil 4.52. II növ Rozebom bərk məhlulu əmələ gələrkən təbəqələşmə baş verdikdə sistemin hal diaqramı

4.51 və 4.52-ci şəkillərdə təsvir edilmiş I və II növ Rozebomun arası kəsilməz bərk məhlulları əmələ gələrkən halda likvidus ayrılarını kəsərək, maye fazada təbəqələşmə olmasına uyğun hal diaqramları təsvir edilmişdir. Şəkil 4.51-də NMO üfqi xətti monotektik tarazlığı əks etdirir. Bu xətt boyunca 3 faza tarazlığında olduğundan (NMO hal məkanıdır) sistemin halının nonvariant olur, yəni sərbəstlik dərəcəsi sıfıra bərabər olur. Diaqramda α -bərk məhlulları bərk fazanın iştirakı ilə M_1 , həm də M_2 ilə ikifazlı, $M_1 + M_2$ isə üçüncü ikifazlı sahələri mövcuddur. Solidusda isə ancaq α - bərk

Iki komponentli sistemlər

nöqtəsinə yaxında yerləşdiyindən o diaqramda görünür. Diaqramı təsvir edin.

2. *Dəmir-qurğuşun sistemi.* Dəmir 1539°C , qurğuşun isə $327,4^{\circ}\text{C}$ -də əriyirlər və bir-birində nə maye ərintidə, nə də bərk halda həll olmaırlar. Belə qarışıqda bir-birindən asılı olmayaraq əvvəl Pb əriyir, sonra isə Fe. Diaqramı qurmaqla, analiz etməli.



Şəkil 4.54. Ga-Se sisteminin hal diaqramı

3. *Qalium-selen sistemi.* Şəkil 4.54-də sistemdə Ga, Se, GaSe, Ga₂Se₃ birləşmələri ilə yanaşı qalium tərəfdən gırlaşmış evtektikadan sonra təbəqələşmə sahəsi gəlir. Yə'ni iki maye fazanın maye qalium və peritektik xassəli məhluldan ibarət sahə əmələ gəlir. Bu sahə diaqramda qırıq xətlərlə verilmiş binodal əyrinin

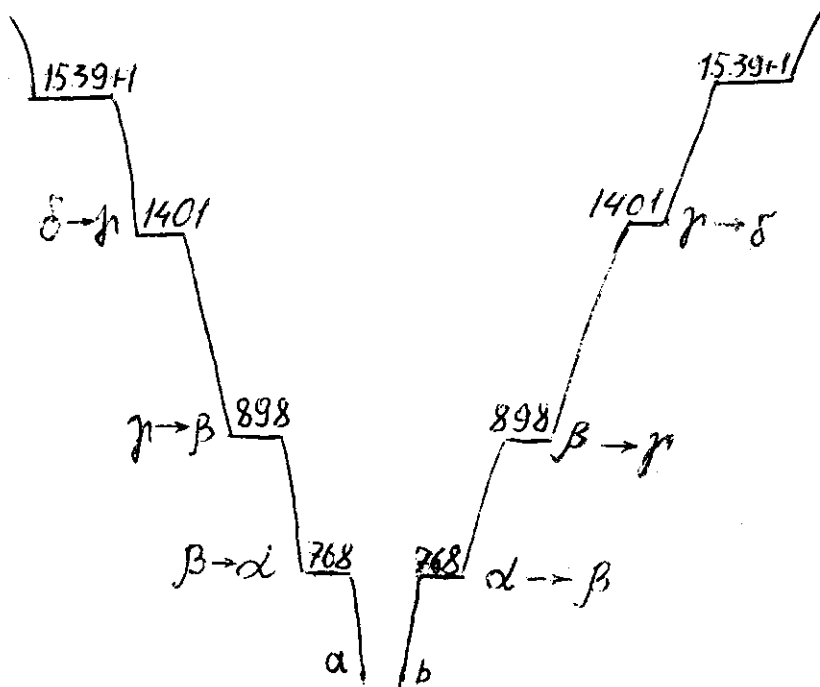
xətlərilə sərhədlənir. Diaqramın ayrı-ayrı sahələrini səciyyələndirməli.

4. *Üç-fenil-metan-m.* Fenilendiamin sintetik sistemə misal ola bilər. Komponentlərin 1:1 tərkibdə 83°C -də əriyən birləşmə əmələ gəlir ki, o da əridikdə bir-birində iki həll olmayan mayeyə ayrılır. Bərk m.-fenilendiamin iştirakı ilə bölünən sahəsi tərkibə 11,5-dən 77 kütlə faizinə uyğun gəlir. Böhran temperaturu $97-98^{\circ}\text{C}$ müvafiq gəlir. Kimyəvi birləşmə ilkin komponentlərlə iki evtektika əmələ gətirir: üç fenilmetanla 80°C , 10 kütlə faiz, miqdarında m-fenilendiamində isə $58,5^{\circ}\text{C}$ -də 97 kütlə faiz m-fenilendiamindən ibarətdir. Diaqramı təsvir etməli.

Dəmir-karbon iki komponentli sistemin hal diaqramı. Bu sistemin diaqramı qurulana qədər qara metallurgiyada tarixən

IV Fəsil

təcrübə əsasında nəsilən nəsilə keçən və ən'ənəvi üsulla alovun rənginə, temperaturuna və s. əsaslanaraq həyati tələbatı materiallarla təmin edilirdi. Sonralar hal diaqramının öyrənilməsi metallurgiya sənayesini elmi əsaslar üzrə qurmağa imkan verdi. Rus metallurqiyasının atası Çernova (1868–1869) görə, metallurgiya sənayesinin yaranması və inkişafı Fe–C diaqramının öyrənilməsi ilə başladı. Bu diaqramın Fe–Fe₃C (səmentit) hissəsi daha mükəmməl tədqiq edilmişdir ki, buda dəmirə $\approx 6,68$ kütlə faiz karbon olan qatılığa mövcud olan sahəni əhatə edir.

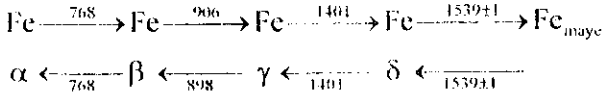


Şəkil 4.55. Dəmirin soyuma və qızma əyriləri a) soyuma əyrisi; b) qızma əyrisi

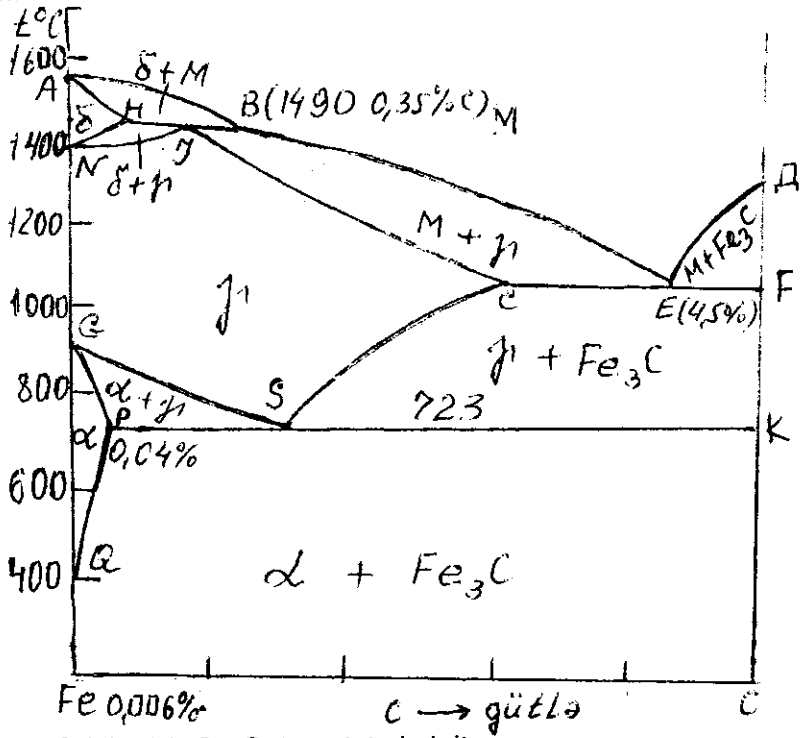
Bu sistemin hal diaqramını qurmaq üçün ilk növbədə başlanğıc komponentlərin öyrənilməsi tələb olunur. Buna görə də şəkil 5.55-də Fe–C sisteminin komponentlərindən olan dəmirin soyudulma və

İki komponentli sistemlər

qızdırılma öyriləri təsvir edilmişdir. Göründüyü kimi dəmirin dörd şəkildəyişməsi mövcuddur ki, bunların da keçid temperaturları soyudulma və qızdırılma öyrilərindən təyin edilmişdir. Uyğun temperaturlarda aşağıdakı kimidir ($t^{\circ}\text{C}$):



Dəmirin α , β və δ şəkildəyişmələri mərkəzləşmiş kub kristalloqrafik quruluş növünə, qəfəs sabitləri isə $\approx 2,63 \text{ \AA}$ uyğun gəlir. γ isə üzrə doğru mərkəzləşmiş kub növündə kristallasır və 1000°C -də $a=3,63 \text{ \AA}$. Bunlardan α və β eyni kristal quruluşda olmalarına baxmayaraq α -Fe fərqlənərək 768°C -də maqnit xassəsini itirir.

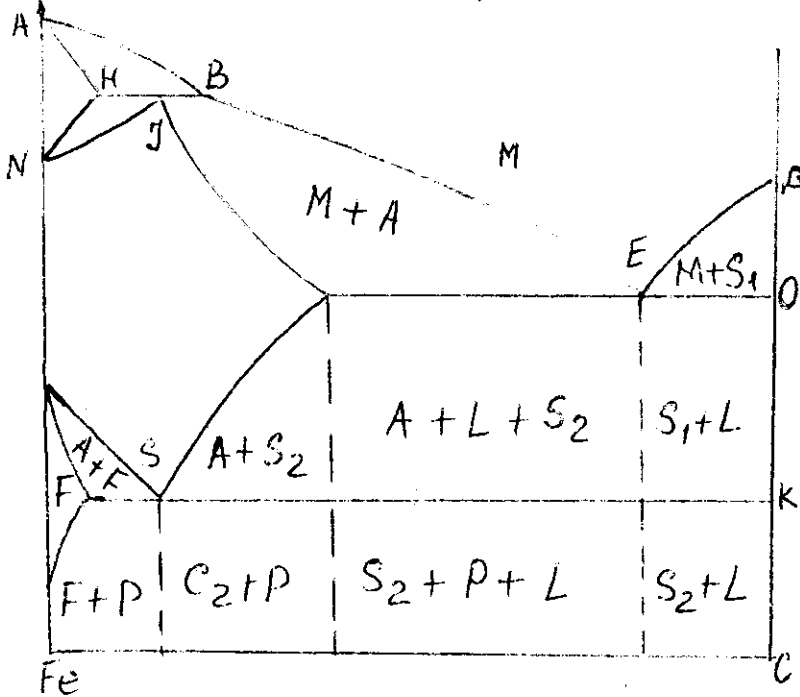


Şəkil 4.56. Fe-C sisteminin hal diaqramı

IV Fəsil

İlk dəfə, 1897-ci ildə Roberts Auten ərimə üsulu ilə Fe–C sisteminin tədqiq etmişdir.

Dəmir–karbon sisteminin hal diaqramı şəkil 4.56-da təsvir edilmişdir. Eyni zamanda 4.57-ci şəkildə onun faza diaqramı da verilir. Göründüyü kimi sistemdə distetik birləşmə dəmir karbidi (Fe₃C–sementit) əmələ gəlir. Karbonun iştirakı ilə dəmirin γ -Fe \leftrightarrow δ -Fe keçidi mayenin iştirakı ilə evtetikadan yuxarı temperaturda gedir və peritektik xassəlidir: α -Fe $\xrightarrow{723}$ γ Fe keçidi isə evtektoid xarakterli olmaqla evtetik temperaturdan (1130°C) aşağıda –723°C-də baş verir. α -Fe \rightarrow β -Fe keçidi termiki analizlə aşkar olunmur. Çünki, α -Fe 768°C-də maqnit xassəsini itirərək β -Fe çevrilir və bu keçid istilik effekti ilə baş verir.



Şəkil 4.57. Fe–C sisteminin faza diaqramı

İki komponentli sistemlər

Bu sistemdə həllolma zamanı əmələ gələn ərintilərin texniki adı vardır. Faza diaqramında bu adların ilk hərfləri götürməklə müvafiq sahələr onlarla işarə edilmişdir (şəkil 4.56) α -Fe əsasında əmələ gələn bərk məhlullar ferrit (F) adlanır (bərkliyi 130°C-də Binodal şkalasında 65-dir); Fe₃C və γ -Fe əsasında bərk məhlullar Asuten (A) adlanırlar (A bərkliyi 200-250 intervalındadır). Ferrit və sementit qarışığı perlit (p) adlanır.

Fe₃C-sementit (C) adlanır, kövrək olmaqla, bərkliyi 800 olub ən maksimal qıymətlidir; zəif ferromaqnitdir.

Austenitlə sementitin əmələ gətirdiyi evtiektik qarışıq Ledeburit (L) adlanır. İstənilən xassəli material almaq prosesi diaqramdan istifadə edərək ərintini müəyyən şəraitdə termiki tablama vasitəsilə təcrübə olaraq aparılır.

Polada əlavə edilən aşqarlar iki qrupa bölünür:

1. γ -bərk məhlulların mövcudluğu sahələrini genişləndir; bunlardan Mn, Co, Ni, Pt qeyri-məhdud bərk məhlullar verdiyi halda, Cu, Au, Zn, C, N elementləri isə məhdud (qismən həll olurlar).

2. γ -bərk məhlullar sahəsinin nisbətən azalmasına səbəb olanlar: Be, Al, Si, As və V.

Xəlitələrin ərimə temperaturunu artıran elementlər Ar, oksinə azalan elementlər isə Ag ilə işarə edilir.

Ce, B, Zr, Nb və Ta isə dəmirlə intermetallidlər əmələ gətirirlər.

4.12. İKİLİ SİSTEMLƏRDƏ SULU HƏLLOLMA DİAQRAMLARI

4.12.1. Su iştirakı ilə ikili həllolma diaqramları

İki komponentli sistemlərdə komponentlərdən biri adi halda maye olursa, belə sistemlər şərti həllolma sistemləri adlanır. Həllədicinin buxar təzyiqi arasında asılılığı səthi diaqram şəklində ifadə etmək olar. Belə diaqramların qurulması ikili kondensə sistemlərin termodinamiki yolla izobar potensialların izoterm ayrılırlarından və termiki analizin nəticələrindən çıxarılışı 4.5.1 və 4.5.2 bölmələrində verildiyi kimi olacaqdır. Beləliklə, iki

IV Fəsil

komponentli həllolma sistemlərində də ikili kondensə olunmuş sistemlərin bütün elementləri mövcud olacaqdır. Yəni həllolma ayrıları, evtektika və s. elementlər cyni olaraq müşahidə olunur. Qatılığın ifadəsi adətən, kütlə, mol payları və ya onların faizlə ifadəsi ilə, həm də 100, 1000 q və ya mol həllediciyə düşən qramların və molların sayı ilə və ya 1 litr məhlulda olan qramların və ya molların sayı ilə ifadə olunur. sulu məhlullarda molyal qatılıqda, yəni 1000 q yaxud 55,5 mol suda həll olan maddənin ifadəsi işlənir.

Bu diaqramların hündəsi təsviri iki oxlu koordinat sistemindən istifadə etdikdə müəyyənləşdirilir: absis oxunda temperatur, ordinat oxunda isə qatılıq ifadə edilir. Bəzən absis oxunda qatılığı və ordinat oxunda isə temperatur da götürülür.

Həllolma diaqramlarının öyrənilməsi üsulları geniş şəkildə bu dərsləyin III fəslində geniş şərh edilmişdir. Burada isə onların mahiyyəti veriləcəkdir.

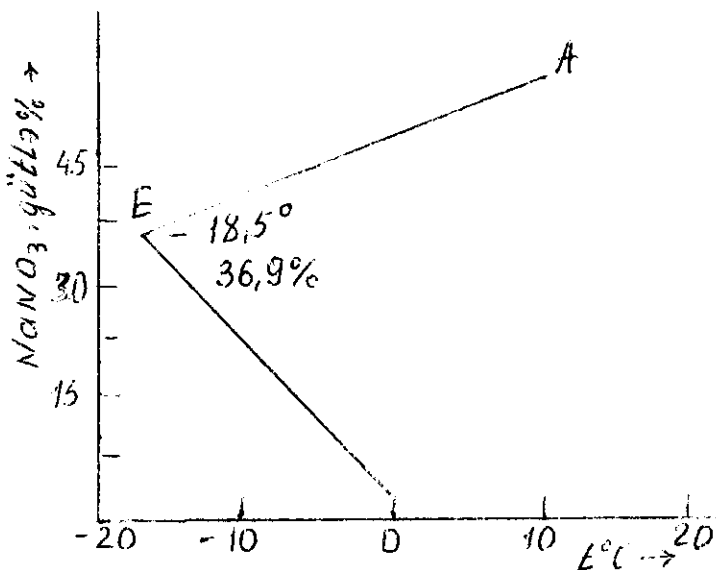
Fərz edək ki, B maddəsi A həlledicidə–suda müəyyən temperaturda həll olaraq, doymuş məhlul əmələ gətirir. Belə doymuş məhlulu soyutduqda bundan B maddəsi kristallaşacaqdır və hər bir aralıq temperatur üçün doymuş məhlul alınacaqdır. Əgər daha duru məhlulları soyutsaq, o zaman həlledicinin kristalları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

4.12.2. Həll omaya aid real diaqramlar

a) NaNO_3 - H_2O sisteminin hal diaqramı. Qatılıq şəkil 4.58-də kütlə faizlə, 4.59-da isə mol faizlə verilmişdir. Həllolma diaqramlarından görüldüyü kimi OE həlledicinin H_2O doymuş məhlullarının, EA isə NaNO_3 -in doymuş məhlullarının ayrılarıdır. Bundan evtektik nöqtə olan E-də' görüşürlər: bu nöqtənin koordinatları $-18,5^\circ\text{C}$ və 36,9 kütlə faiz NaNO_3 qatılığna uyğun

İki komponentli sistemlər

gəlir. Əgər fiqurativ nöqtəni verilən qatılıqdan kiçik qiymətlərə uyğun sahələrdə təsəvvür etsək, belə tərkibləri soyutduqda bu nöqtə OE əyrisinə yaxınlaşar və məhluldan buz kristalları ayrılmağa başlayacaqdır. Diaqramdan görüldüyü kimi qatılıq 36,9 kütlə faizi NaNO_3 çox olduqda bütün götürülmüş tərkibli məhlullardan NaNO_3 komponenti kristallaşacaqdır. OE və EA əyirələri kristallaşmanın başladığı əyirələr olduğu üçün onlar həllolma diaqramının likvidus əyirələri adlanır. OEA-dan sağdakı sahələr doymuş məhlullar sahəsidir. Belə qatılıqla temperatur arasındakı asılılığı təsvir edən həllolma diaqramları həllolma politermləri də adlanır.



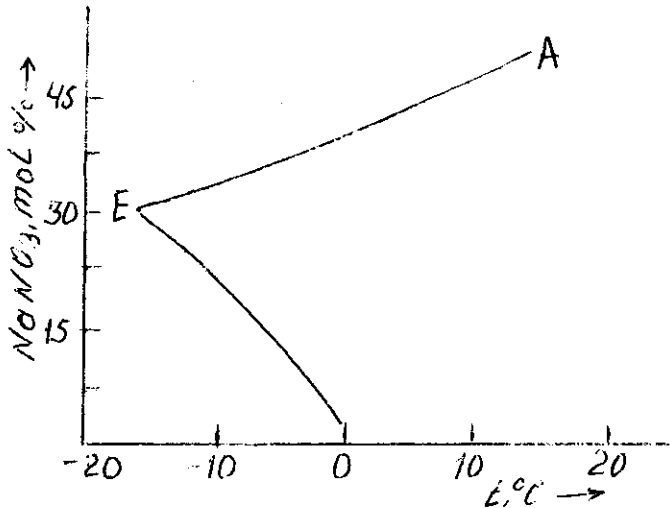
Şəkil 4.58. NaNO_3 - H_2O sisteminin həllolma politermi

Şəkil 4.58 və 4.59-da diaqramların ümumi görünüşləri bir-birinə çox oxşayır, lakin EA əyrisi 4.58-də düz xətti, 4.59-da isə müəyyən bucaq altında meyil etməsi ilə fərqlənirlər. Bu qatılığın ifadəsinin bir üsulanın başqa üsula keçməsi ilə yaranan fərq hesabındadır.

b) K_2SO_4 - H_2O sisteminin həllolma diaqramı. Uzun müddət K_2SO_4 duzumun kristalhidratının tərkibi təyin edilməmiş qalırdı. Son zamanlar məlum olmuşdur ki, $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ tərkibli kristalhidrat əmələ gəlir. Ona görə də həllolma diaqramının likvidusu üç

IV Fəsil

hissədən ibarət olmalıdır: buz (QE), $K_2SO_4 \cdot H_2O$ (Eq) və K_2SO_4 (qA) doymuş məhlulları ayrıləri (şəkil 4.60). Bu diaqramda OE buzun, Eq- $K_2SO_4 \cdot H_2O$ və qA isə susuz K_2SO_4 doymuş məhlullarında həllolmanın tarazlıq vardır. E evtektik (kriohidrat) nöqtəsində buz ilə $K_2SO_4 \cdot H_2O$ ayrılırlar ($-1,8^\circ C$, 7,48 kütlə faizi K_2SO_4), q nöqtəsi $K_2SO_4 \cdot H_2O$ susuzlaşma nöqtəsi olmaqla burada $K_2SO_4 \cdot H_2O$ və K_2SO_4 tarazlıqdadırlar ($9,7^\circ C$, 8,9 kütlə faizi K_2SO_4) hər iki üçlü nöqtəyə müvafiq doymuş məhlullar uyğun gəldiyindən sistem şərti nonvariantdır.

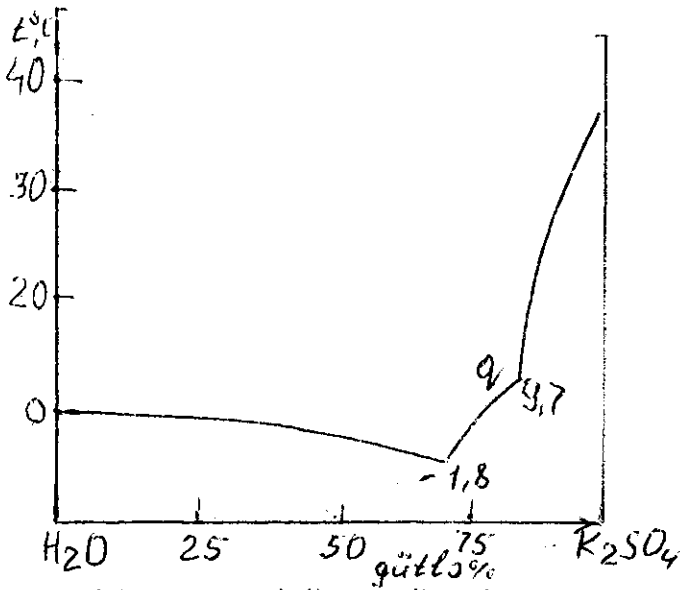


Şəkil 4.59. $NaNO_3-H_2O$ sisteminin həllolma izotermi

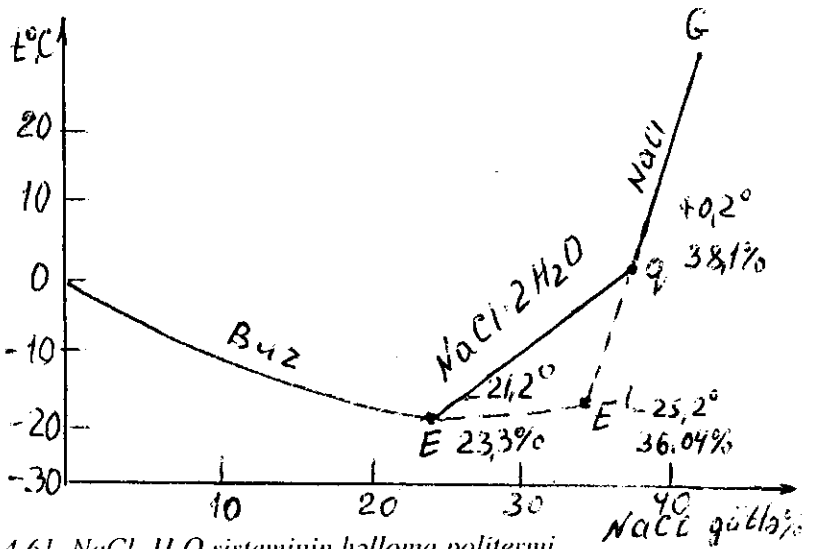
$NaCl-H_2O$ sisteminin həllolma izotermi şəkil 4.61-də verilmişdir. Göründüyü kimi likvidus üç ayrıdan ibarətdir: OE-buzun, Eq- $NaCl \cdot H_2O$ və qG isə susuz $NaCl$ -in doymuş məhlulların ayrıləridir. Bundan başqa sistemin həllolma diaqramlarında qırıq xətlərlə verilmiş metastabil tarazlığı ifadə edən EE' ifrat soyudulmuş susuz $NaCl$ doymuş məhlulların ayrıləridir.

Həllolma diaqramında 2 stabil şərti nonvariant E (buz+ $NaCl \cdot 2H_2O$ +məhlul) və q($NaCl+NaCl \cdot 2H_2O$ +məhlul) həm də bir metastabil nonvariant E' (buz+ $NaCl$ +məhlul) nöqtələri vardır.

İki komponentli sistemlər



Şəkil 4.60. K_2SO_4 sisteminin həlloma politermi

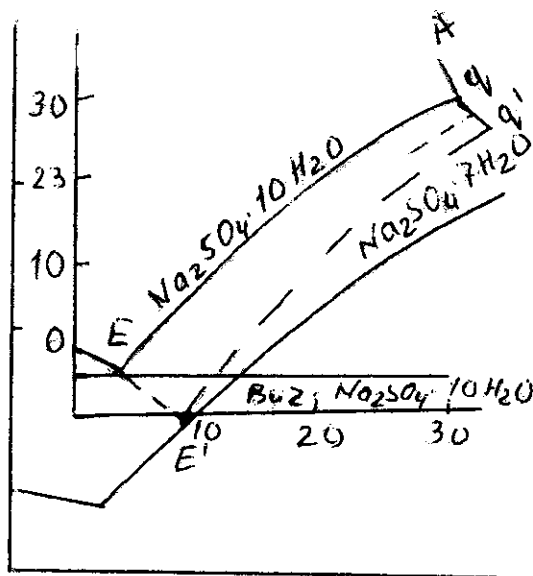


Şəkil 4.61. $NaCl$ - H_2O sisteminin həlloma politermi

IV Fəsil

$\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ sisteminin həllolma politermi müşahidə politermik yolla donma temperaturundan otaq temperaturuna kimi öyrənilmiş və həllolma diaqramı şəkil 4.62-də verilmişdir. Temperatur artdıqca maddənin suda həll olmasının azalması müşahidə olunur ki, bu hal susuz Na_2SO_4 (tenardit) suda həllolma prosesinə uyğun gələn qG əyrisindən görünür. $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ sistemində məhlulun iştirakı ilə nonvariant nöqtələr aşağıdakı koordinatlarla verilir:

E – 4,08% Na_2SO_4 – 125°C (buz + $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$); q – 32% Na_2SO_4 – 23,38°C ($\pm 0,001$) ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ + Na_2SO_4); E' – 12,7% Na_2SO_4 və –3,85°C (buz + $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$); q' – 34% Na_2SO_4 və 24,25°C ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ + Na_2SO_4)



Şəkil 4.62. $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ sisteminin həllolma diaqramı

4.12.3. Təzyiq – temperatur diaqramları

Bir komponentli sistemləri araşdırarkən, P–T diaqramları ikinci fəsilə ətraflı nəzərdən keçirilirdi. Həmin halda bu diaqramlarda komponentlərin məxsusi doymuş buxar bölmədə təzyiqli nəzərə

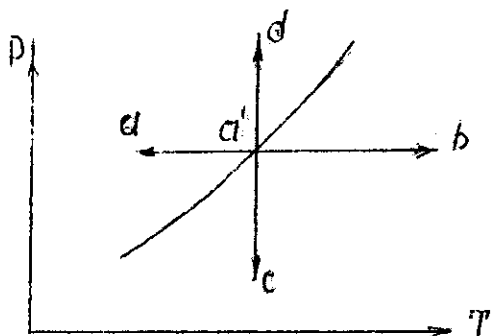
İki komponentli sistemlər

almır. Burada ikili komponentli sistemdə P-T diaqramları nəzərdən keçirilirdi. Klauzius - Klapeyron tənliyindən və Le - Şatlye prinsipindən məlumdur ki,

a) əgər temperatur sabit qalarsa təzyiğin artması zamanı sistemin o halı davamlı olur ki, bu halda həcm azalması baş versin. Təzyiq azaldıqda isə o hal davamlı olacaq ki, o həcm artması istiqamətində tarazlığı yaratmış olsun

b) əgər təzyiq sabit qalarsa, temperatur artdıqca, sistemin o halı tarazlığa gəlir ki, o istilik udması ilə yaransın. Temperatur azaldıqda isə sistemin o komponentləri davamlıdır ki, istilik effektinin sistemdən ayrılması baş versin (endotermiki hal).

Fərz edək ki, sistemin hər hansı monovariant əyri üzərində a' nöqtəsi verilmişdir (şəkil 4.63). Əgər sabit təzyiqdə temperaturu artırıbsaq, sağa «b» nöqtəsinə azaldıqda isə «a» nöqtəsinə doğru hərəkət edəcəkdir. Əgər sabit temperaturda təzyiği artırıbsaq, fiqurativ nöqtə d-yə, azaltsaq c-yə doğru hərəkət edəcək. Elə nəticəyə gəlmək olar ki, d fazalar kompleksi a-dan sabit temperaturda təzyiğin artması, c fazalar kompleksi isə əksinə azalması ilə əmələ gəlir.



Şəkil 4.63. Bir sabit parametrlə çevrilmələr

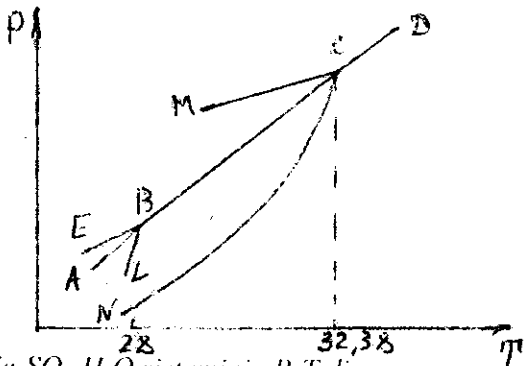
Eyni ilə «b» fazalar kompleksi sabit təzyiqdə temperaturun artması, «a» isə azalması ilə əmələ gəlirlər. Buna xaç qaydası deyilir. Beləliklə, yeni fazanın əmələ gəlməsi iki bir-

birinə qarşıqlıq perpendikulyar ab və dc xətləri ilə müəyyən edilir.

İki komponentli sistemdə P-T diaqramında, yəni $K=2$ olarsa, nonvariant tarazlıqda dörd faza olmalıdır. Bu o deməkdir ki, nonvariant nöqtədən dörd əyri çıxmalıdır ki, hər bir əyriyə də üç faza uyğun gəlməli və monovariant tarazlıqda olmalıdırlar. Divariant tarazlıqdakı sahələrin sayı isə altı olmalıdır.

4.12.4. R-T həllolma real diaqramları

Təzyiq – temperatur asılılığını ifadə edən P-T diaqramları ikili üçlü sulu sistemlər üçün geniş öyrənilmişdir. Burada $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ sistemi üçün tərtib edilmiş diaqram araşdırılır. Bu diaqram həm də 4.12.2-də nəzərdən keçirdiyimiz tərkib – temperatur diaqramı ilə müqayisə etməklə bir çox xassələrin aşkar edilməsinə imkan yaradır.



Şəkil 4.64. $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ sisteminin P-T diaqramı

Şəkil 4.64-də $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ sisteminin R-T diaqramı daha doğrusu onun bir səthə proyeksiyası verilmişdir. Məlum olduğu kimi biz sistemdə $32,38^\circ\text{C}$ -də əriyən $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kristalhidratı əmələ gəlir. Bu zaman $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{SO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$ prosesini şəkil 4.62 ilə müqayisə etdikdə prosesin mexanizmi aşkar olur. Bu asılılığı $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{məhlul} + \text{buxar}$ üçün şəkil 4.54-də ABCD əyrisi ifadə edir. Şəkildə NC əyrisi üzrə $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{buxar}$, MC əyrisi üzrə isə $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{məhlul} + \text{buxar}$ tarazlıqda olurlar. Bu üç əyri C nonvariant dördlü nöqtədə görüşürlər ki, burada $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{məhlul} + \text{buxar}$ fazaları $32,38^\circ\text{C}$ -də tarazlıqdadırlar. Şəkil 4.54-dən görüldüyü kimi $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kristalohidratları $32,38^\circ\text{C}$ -dən aşağı temperaturda NC əyrisi MC əyrisindən aşağıda yerləşir. Eyni qayda ilə ABCD əyrisinin NC və MC əyriləri arasında yerləşdiyi əsaslandırmaq olar.

Dördlü nöqtədə hər birində üç faza tarazlıqda olan dörd əyri birləşməlidir ($K=2$). Bunlardan dördüncü əyri kondensə edilmiş halı

İki komponentli sistemlər

əks etdirir. $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{məhlul}$ fazalarının tarazlığını ifadə edən 4-cü əyri isə C nöqtəsində birləşir.

Şəkil 4.54-də metastabil sahəni təmsil edən B nöqtəsi də nonvariant dördlü nöqtədir. Bu B nöqtəsinə buxar mövcud olmayan və $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{məhlul}$ tarazlığını əks etdirən 4-cü əyri birləşəcəkdir.

Dördlü nonvariant nöqtələrdə monovariant nöqtələri ayrıləri iki yerə bölünürlər. Onların bir hissəsi metastabil digərləri isə stabil tarazlığı əks etdirir.

V FƏSİL

ÜÇKOMPONENTLİ SİSTEMLƏR

5.1. Fazalar qaydasının tətbiqi

Üçkomponentli sistemlərdə komponentlərin sayı üç ($K=3$) olduğundan fazalar qaydasına əsasən sistemin sərbəstlik dərəcəsi aşağıdakı qiymətləri alır:

$$v = K + 2 - \varphi = 3 + 2 - \varphi = 5 - \varphi \quad v = 5 - \varphi$$

Üçüncü temperatur və ya təzyiqlik sabit qalarsa, variantlıq şərti olur $v = 4 - \varphi$ ifadəsi ilə hesablanır:

$\varphi =$	1	2	3	4	5
$v =$	4	3	2	1	0
$v_{\text{şərti}} =$	3	2	1	0	–

Deməli üçkomponentli sistemdə beş faza olanda tarazlıq nonvariant, dörd faza olanda isə şərti nonvariant olur.

5.2. Tərkibin qrafik təsviri üsulları

Üçkomponentli sistemlərin tərkibinin təsvirində üçbucaq şəkilli diaqramlardan istifadə edilir (Gibbs 1876), Stoks (1891), Rozebon (1894) bərabərtərəfli üçbucağın daxilində götürülmüş hər hansı bir nöqtədən onun tərəflərinə çəkilmiş perpendikulyarların uzunluqlarının cəmi sabit olub, onun hündürlüyünə bərabərliyindən istifadə edərək, üçkomponentli sistemin qatılığını bərabərtərəfli üçbucaqla təsvir etməyi təklif edirlər (şəkil 5.1 (a, b)).

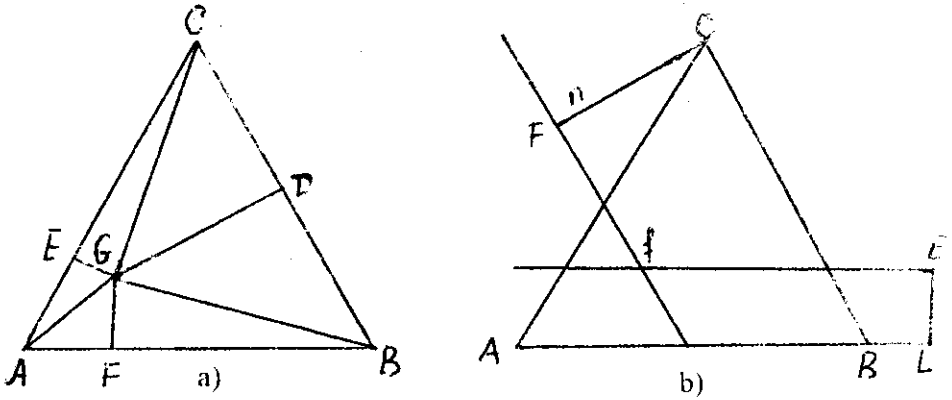
Qatılıq paylarla və ya faizlə (çəki, atom, molyar) götürülə bilər. Fərz edək ki, üçkomponentli A–B–S sistemin də $a\%$ –A, $b\%$ –B, $c\%$ –C komponentləri vardır. Şərtə görə $a+b+c = 100\% = H$ olmalıdır.

Şəkil 5.1-də bərabərtərəfli üçbucaq verilmişdir. Bu üçbucağın hündürlüyünü yüz yərə bölməklə alınan hissə miqyas vahidi götürülür və miqyas $H:100=1\%$ olur.

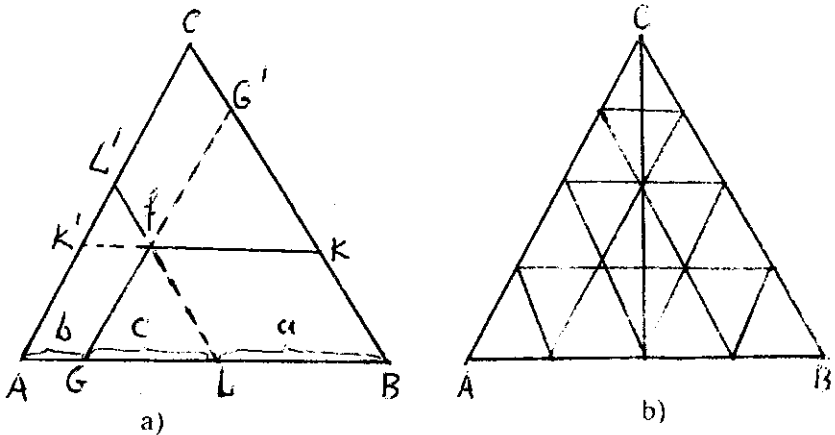
Tutaq ki, üç komponentli A–B–C sistemində A və C-nin miqdarı verilib. Gibbs üsulu ilə bunların tərkibini təsvir edən Ci nöqtəsinin yerini tapmaq tələb olunur. Onda, A-nın miqdarını həmin bucağın qarşısında duran CB tərəfə çəkilmiş perpendikulyar

Üçkomponentli sistemlər

üzərində $A = \mathbf{GD}$ kəsiyi ilə, C komponentinin miqdarını iso həmin qayda ilə AB -yə çəkilmiş $C = \mathbf{GF}$ kəsiyi ilə müəyyənləşdirilir.



Şəkil 5.1. Gibbsə görə üçlü sistemin tərkib diaqramlarının ümumi sxemi (a) və səciyyəvi nöqtələrin qurulması (b)



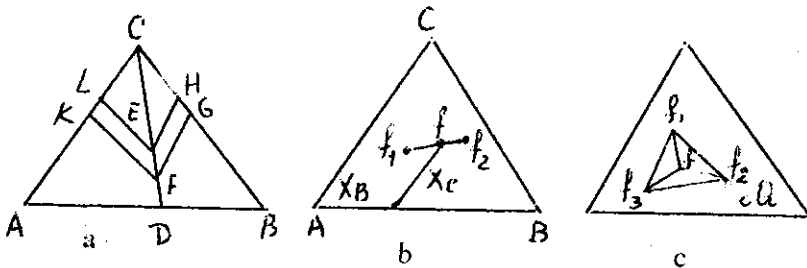
Şəkil 5.2. Rozeboma görə üçlü sistemin tərkib diaqramının ümumi sxemi (a) və üçlü sistemin tərkib diaqramının qurulması üçün bölgülü üçbucaq (b)

V Fəsil

Perpendikulyarın qurtaracağından müvafiq tərəfə paralellər çəkilir və onların üçbucağın daxilində kəsildiyi G nöqtəsi sistemdə komponentlərin tərkibini əks etdirən həndəsi məşhumdur. Əksinə, əgər G nöqtəsi verilmişdirsə, həmin nöqtəyə uyğun tərkibi təyin etmək üçün tərəflərə G nöqtəsindən perpendikulyarlar çəkilir, bu uyğun perpendikulyarların uzunluğu tərəfin qarşısında duran komponentin miqdarını müəyyən edir.

Üçkomponentli sistemin qrafiki təsvirinin digər üsulunu Rozebom vermişdir. O ədəbiyyatda Rozebomun ikinci üsulu da adlandırılır. Bu üsul ilə diaqram qurmaq üçün bərabərtərəfli üçbucaq götürülür və bunun hər hansı bir tərəfi yüz bərabər hissəyə bölünərək miqyas qəbul edilir. Hibbs üsulunda isə hündürlüyün 1:100 hissəsi miqyas qəbul edilmişdir. Yə'ni $BC(100, AC), AC(100, AB)100$ miqyas qəbul edilir.

Şəkil 5.2 a)-da Rozebom qaydası tətbiq edilən üçbucağın sxemi verilmişdir. Əgər səciyyəvi nöqtəni tapmaq tələb olunursa, bunun üçün B komponentinin miqdarını AB tərəfində, A nöqtəsindən B -yə doğru götürsək $AG(b)$ kəsiyi alınır. A komponentinin miqdarını isə B nöqtəsindən A -ya doğru götürərək $BL(a)$ kəsiyi alınır. Deməli, AG kəsiyi B komponentinin miqdarını (b), BL kəsiyi isə A komponentinin miqdarını (a), GL kəsiyi isə C komponentinin miqdarını (c) göstərir. Alınmış G və L nöqtələrindən müvafiq tərəflərə paralel çəksək, onların kəsişdiyi nöqtə səciyyəvi f nöqtəsində qarışığın tərkibini göstərəcəkdir.



Şəkil 5.3. Üçbucağın tərəf nöqtəsindən çəkilən, düz xətt üzərində A və B -nin qatlıqlarının mütənasibliyinin sabitliyini sübut edən diaqram (a), ling qaydasının çıxarışı üçün diaqram (b), ağırlıq mərkəzinin çıxarışı üçün diaqram (c)

Üçkomponentli sistemlər

Ögər tərkib diaqramında səciyyəvi nöqtə verilsə, onun tərkibini tapmaq məqsədilə üçlü fiqurativ nöqtədən müvafiq tərəflərə LL' , GG' və KK' paralelləri çəkilir. Tərəflərin birində alınmış AG kəsiyi B komponentinin, GL kəsiyi C komponentinin, BL isə A komponentinin miqdarını uyğun olaraq müəyyən edir.

Ögər eyni bir üçbucaqda sistemin tərkibi Iİibbs, həm də Rəzebom üsulu ilə ifadə olunsaydı, eyni səciyyəvi nöqtə alınacaqdır. Bunun səbəbi odur ki, bərabərtərəfli üçbucağın hündürlükləri onun tərəfləri ilə mütənasibdir.

Tərkib diaqramından görüldüyü kimi üçbucağın təpə nöqtələri təmiz komponentlərə, yan tərəfləri isə ikili $A - B$, $B - C$, $A - C$ sistemlərinə uyğun gəlir.

Tərkib diaqramından asan istifadə etmək üçün üçbucağın hər tərəfini yüz bərabər hissəyə bölüb, alınmış nöqtələri birləşdirirlər. Bu zaman bölgülərlə cizgilənmiş üçbucaq alınır ki, onun üzərində tərkibinin təyini nisbətən asan olur. Belə üçbucaqlı diaqramların aşağıdakı xassələri vardır:

1. Üçbucağın hər hansı təpəsindəki çəkilmiş düz xətt üzərindəki nöqtələrin ifadə etdiyi qarışıqların tərkibində iki digər təpə nöqtələrinə uyğun gələn komponentlərin miqdarının nisbətləri dəyişməyib, sabit qalır.

2. Hər hansı bir tərəfə çəkilmiş paralel xətt üzərindəki nöqtələrdə qarşı tərəfdəki uyğun komponentin miqdarı bütün xətt boyu yenə dəyişməyib, sabit qalır (şəkil 5.3 a).

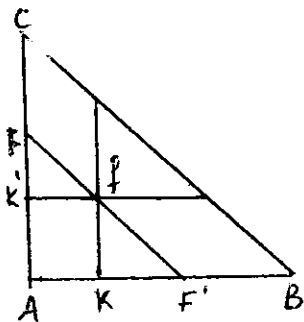
3. Üçbucağın daxilində hər hansı iki f_1 və f_2 (şəkil 5.3. b) nöqtəsi götürsək qarışıqın əmələ gətirdiyi yeni tərkiblər bu səciyyəvi nöqtələri birləşdirən düz xətt üzərində yerləşəcəkdir: alınmış yeni f_3 nöqtəsində tərkibdəki komponentlərin miqdarını ling qaydasına əsasən tapmaq olar. Burada iki qayda tətbiq edilir:

4. Ögər müxtəlif f_1 , f_2 , f_3 üç qarışıq verilibsə, onların əmələ gətirdiyi yeni qarışıqın tərkibi ağırlıq mərkəzi qaydasına əsasən təyin edilir (şəkil 5.3 c)

Burada göstərdiyimiz üçbucağın xassələrini həndəsi yolla sübut etmək olar. Digər tərəfdən qeyd etməliyik ki, ling və ağırlıq mərkəzi qaydaları o zaman tətbiq edilə bilər ki, diaqramın qurulması zamanı götürülmüş qatılıqların cəmi sabit kəmiyyətlə ifadə edilsin.

V Fəsil

Rozebomun I üsulu ilə üçkomponentli sistemlərin tərkibini təyin etmək üçün bərabəryanlı düzbucaqlı üçbucaqdan istifadə edilir. Bu zaman düzbucağın təpəsini koordinat sisteminin başlanğıcı hesab edərək, A komponentinin tərkibi müəyyən edilsə, absis oxunda B, ordinat oxunda isə C komponentlərinə uyğun miqdarları götürülsə, sistemin hər hansı qarışıqdakı tərkibi aşağıdakı kimi hesablanır. Absis oxu üzərində B komponentinin miqdarı A-dan başlayaraq tapılırsa, məsələn K nöqtəsində (şəkil 5.4), ordinat oxunda isə C komponentinin miqdarı təyin edilsə, K^1 nöqtəsini müəyyən etmiş olarıq, bunlar isə (K və K^1) səciyyəvi f nöqtəsinin koordinatları kimi qəbul edilir. Əksinə, səciyyəvi f nöqtəsi verilsə, hər iki komponentin qatılığının bu nöqtələrin koordinatlarını tapmaqla təyin etmək olar. Üsulun çatışmamazlığı ondadır ki, A – C və A – B sistemləri bir yeni, OB sistemi isə başqa fərqli miqyasla ifadə edildiyi üçün iki komponentli sistemlərin qurulması yenidən əlavə çevrilmələr aparılmasını tələb edir. Belə ki, Skreynemakers bu düzbucaqlı koordinat sistemindən istifadə etməyi təklif edir. Bu zaman qatılıq ya 100 q həlledici A komponentinə uyğun gələn B və C-nin qramları və ya 1000 mol həllediciyə düşən B və C molları ilə ifadə edilir.



Şəkil 5.4. Rozebomun I üsulu ilə üçlü sistemin tərkibini təsvir edən diaqram

Koordinat sisteminin başlanğıcı həlledicinin səciyyəvi nöqtəsi A qəbul edilir (şəkil 5.5). Absis oxunda B komponentinin, ordinat oxunda isə C komponentinin həll olmasını ifadə edirlər və onlardan çəkilmiş paralellərin kəsişdiyi nöqtə f səciyyəvi nöqtə olur. Əksinə, f nöqtəsi verilsə, onun

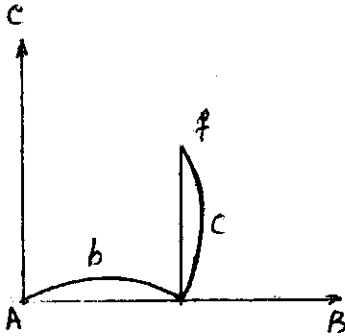
koordinatlarını təyin etmək olar.

Skreynemakers üsulunun çatışmayan cəhəti təmiz A və C komponentlərindən ibarət tərkibi ifadə edən nöqtələrin sonsuzluqda yerləşməsidir.

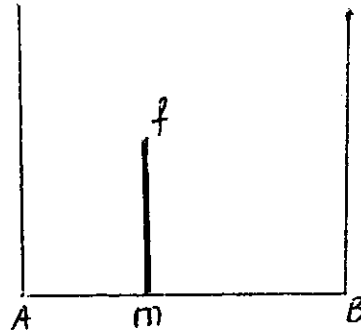
Van Reyn Van Alkemade üsulu. Bu üsulu Yeneke üsulu da adlandırırlar, çünki öz işlərində o bu üsuldən daha çox istifadə etmişdir. Bu üsul tərkibində eyni ionlu iki duz və su olan məhlulların

Üçkomponentli sistemlər

tərkibini ifadə etmək üçün çox hallarda tətbiq edilir. Sistemin (şəkil 5.6.) tərkibi f nöqtəsində təyin edilərsə, deməli 100 mol duz kütləsinə mf qədər mol su müvafiq gəlir. Bu üsulun çatışmamazlığı suyun fiqurativ sosiyyəvi nöqtəsinin sonsuzluqda yerləşməsidir.



Şəkil 5.5. Üçkomponentli sistemin tərkibinin Skreynemakers üsulu ilə təsviri

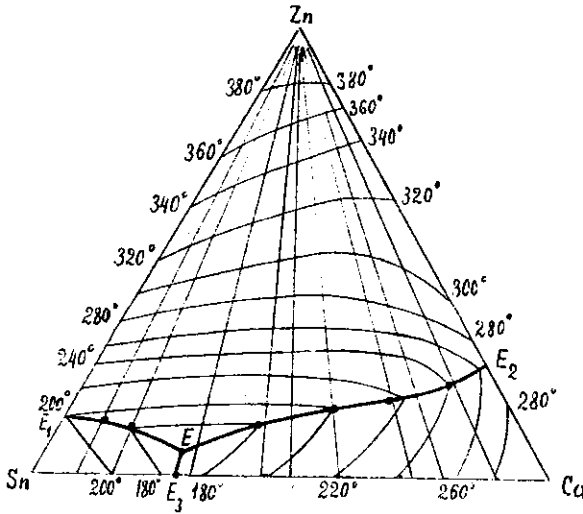


Şəkil 5.6. Üçlü sistemlərin tərkibinin təsvirində Van Reyn Van Alkemade (Yeneke) üsulu

5.3. Tərkib – xassə diaqramlarının qurulması

Tərkib diaqramına perpendikulyar müstəvilər qaldıraraq, onların bu diaqram üzərində xassələrini göstərsək, və müstəvilərə üzərindəki uyğun kəsişmə nöqtələrini birləşdirsək xassə müstəvisi alınır. Xassə müstəvilərinin tərkib diaqramı üzərinə ortoqonal proyeksiyası fəza həndəsi fiqurdan müstəviyə keçilməsinə imkan verir. Bu zaman xassələrin eyni qiymətli nöqtələrini birləşdirdikdə müəyyən öyrilər əmələ gəlir. Məsələn, eyni temperaturlu nöqtələr birləşərək, izotermələr, eyni təzyiqa malik nöqtələr isə izobarlar, eyni özlülüklü nöqtələr izoözlülüklər (izokamlar) və s. əmələ gətirirlər.

Şəkil 5.7-də izotermələr vasitəsilə təsvir edilmiş sisteminin likvidusunun səthi verilmişdir.



Şəkil 5.7. Zn-Cd-Sn üçlü sisteminin likvidusunun səthinin izotermərə təsviri

5.4. TƏMİZ KOMPONENTLƏRDƏN KRİSTALLAŞAN ÜÇKOMPONENTLİ KONDENSLƏŞMİŞ SİSTEMLƏR

5.4.1. Fəza və səthi hal diaqramları, likvidus səthi

Hal diaqramlarının quruluşu ikikomponentli sistemlərdə komponentlər arasında mövcud olan kimyəvi qarşılıqlı təsirdən asılıdır. Yuxarıda belə sistemlərin hal diaqramlarını araşdırarkən, ən sadə haldan başladığı kimi üçlü sistemlərin də hal diaqramlarını araşdırarkən, ən sadə halda başlanmalıdır. Aşağıda hal diaqramlarının ən bəsit variant, A – B – C-dən ibarət üçkomponentli sistem verilmişdir. Tutaq ki, ikili və üçlü sistemdə maye halda tam həll olma baş verir. Komponentlər heç bir halda birləşmə və bərk məhlullar əmələ gətirmirlər. Belə sistemin tərkibini Gibbs-Rozeboom üsulu ilə bərabərtərəfli üçbucaqla təsvir etsək, 5.8-ci şəkildə ifadə olunan diaqram alınır.

Burada üç perpendikulyar üzərində verilmiş A^I , B^I və C^I nöqtələrinə müvafiq surətdə A, B və C komponentlərinin ərimə nöqtələridir. Üç komponentin ərintisi bir-birində tam həll olub, maye fazanı əmələ gətirir. Bu ərintini soyutduqda əvvəlcə ən

Üçkomponentli sistemlər

yüksək temperaturda əriyən bir komponent kristallaşmağa başlayır, məhlul isə həmin komponentlə doymuş olur, belə məhlula birqat doymuş məhlul, hadisəyə isə ilkin kristallaşma deyilir. Sonrakı soyudulma nəticəsində ikinci komponent də kristallaşmağa başlayır ki, belə məhlula ikiqat doymuş, bərkiməyə isə ikinci kristallaşma deyilir. Nəhayət, üçüncü komponent də bərkiməyə başlayanda üçqat doymuş məhlul alınır, hadisəyə isə üçüncü kristallaşma deyilir.

Ərimə temperaturundan və məhlulun tərkibindən asılı olaraq birinci A, B yaxud da C kristallaşma bilər; ikinci A+B; A+C; C+B-nin hər hansı bir qoşa komponenti kristallaşma bilər; A+B+C, yəni kristallaşma hər üç komponentin birgə bərkiməsi ilə başlayır.

Maye sahədə sistem üçvariantlı (trivariant), birinci kristallaşma başladığında, ikivariantlı (divariant), ikinci kristallaşmada bir variantlı (monovariant), üçüncü kristallaşmada isə «0» variantlı (nonvariant) tarazlıqda olur.

Yuxarıdakılara uyğun olaraq, fəza diaqramlarında trivariantlılığı – həcmli variantlılığın sahə (səth), monovariantlılığı – əyri, nonvariantlılığı isə nöqtə təsvir edir. Bunları nəzərə alaraq üçlü sistemin hal diaqramı düzgün prizma üzərində, ya termodinamik və ya da termiki analiz üsullarının nəticələri əsasında qurulur. Prizmanın oturacağı ABC, bərabərtərəfli üçbucağın tərkibini, yan tilləri AA', BB', CC' təmiz komponentləri, yan üzvləri ABB'e, A'A', ACC'e, A'A' və BCC'e, B'B' isə müvafiq surətdə ikili A – B, A–C, B–C sistemləri təsvir edir.

Likvidusun səthi ehtə deyilir ki, soyuma zamanı ərinti buradan ikili kristallaşmağa başlayır. Yəni likvidus səthi təmiz komponentlərin kristallaşmasından başlayır, A', B', C' nöqtələrindən başlayaraq ikili sistemlərin likvidusuna doğru istiqamətlənir, yəni A'e, B', A'e, C' və B'e, C'-lərə, ordan isə üçlü kristallaşma nöqtəsinə yönəlir və nəhayət üçlü eitektikada (E') birləşirlər. Birinci kristallaşma təmiz komponentlərin sahəsindən başlayaraq soyuduqca sürətlənir, sistemin fiqurativ nöqtəsi isə ondan uzaqlaşır. İkinci kristallaşma isə prizmanın yan tərəfindəki eitektikadan başlayır və aşağı enməklə ondan getdikcə uzaqlaşmış olur. İkinci kristallaşma əyriləri likvidusun ayrı – ayrı hissələrinin sahələrini ayırdığından onlara sərhəd əyriləri deyilir. Burada maye faza iki bərk faza ilə tarazlıqdadır. Sərhəd əyriləri daxili və yan sərhəd əyriləri ola bilər. Əgər sərhəd əyriləri bir maye və iki bərk faza ilə tarazlıqdadırsa və

V Fəsil

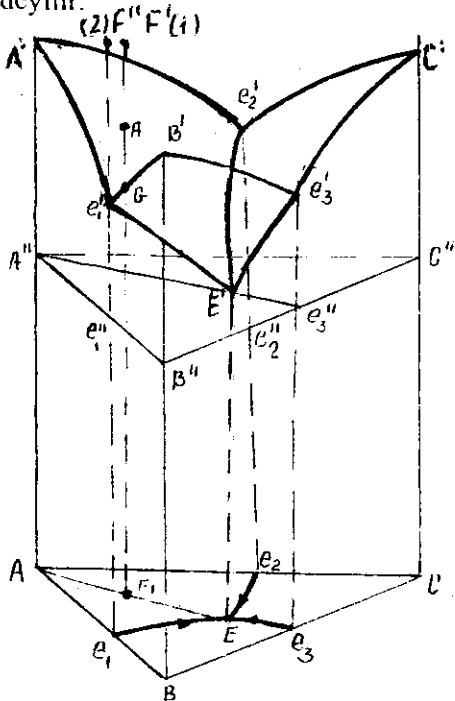
hər üç komponent bu prosədə iştirak edirsə, daxili sərhəd ikisi iştirak edirsə (bir maye və bir bərk fəza) yan sərhəd adlanırlar.

Göründüyü kimi üç sahə (səth) və üç ikinci kristallaşma əyrisi üçlü evtektika nöqtəsində (E^1) (şəkil 5.8) birləşirlər. Üçlü nöqtənin aşağıdakı xüsusi xassələri vardır:

1. Evtektika likvidusun ən aşağı nöqtəsi olmaqla sistemdə minimum ərimə temperaturu tərkibi səciyyələndirən nöqtədir

2. Üçlü nöqtə komponentlərin hər üçünün sahəsində yerləşdiyindən A, B, C-nin üçlü kristallaşmasını təsvir edir. Üçlü nöqtədə bir mayedən üç bərk fəza kristallaşır, odur ki, sistem şərti nonvariantdır. Konqruent proses eyni temperatur və tərkibdə baş verir və buna üçlü evtektika, ona uyğun mayeyə üçlü evtektik maye, temperatura isə evtektik temperatur deyilir.

İkili sistemlərin e_1, e_2, e_3 nöqtələrinə isə ilkin evtektika nöqtələri deyilir.



Şəkil 5.8. Üçlü sadə evtektik sistemin fəza hal diaqramı

Üçlü sistemdə ikili evtektikadan, üçlü evtektikaya keçən əyriləri (e_1^1E, e_2^1E, e_3^1E) ikili evtektika əyrisi adlandırmaq düz deyil, çünki proses zamanı temperatur sabit qalmayıb dəyişilir.

Fəza diaqramından səthi diaqramlara keçmək üçün likvidusun təsvirinin tərkib üçbucağına ortoqonal proyeksiyası alınır, yəni fəza diaqramının bu nöqtələrindən perpendikulyar endirməklə səthi diaqrama keçirlər. Şəkil 5.8-də belə proyeksiya

alınmış likvidusa müvafiq hərflərlə qeyd edilmişdir. Orada A, B, C təmiz komponentləri, AB, AC və BC xətləri ikili sistemləri, e_1, e_2, e_3

Üçkomponentli sistemlər

müvafiq ikili evtektik nöqtələri Ae_1Ee_2 , A, Be_1Ee_2 , B, Ce_1Ee_2 – C uyğun komponentlərin kristallaşma sahələridir. e_1E, Ee_2 və Ee_3 ayrılırları ikinci kristallaşma ayrılırları, E nöqtəsi isə üçlü evtektikadır. Burada E -səthi diaqramın ulduz nöqtəsi, yəni həndəsi elementlərin birləşdiyi ümumi nöqtədir. Uyğunluq üçün üçbucağın bu elementlərinə proyeksiyası deyil, sadəcə olaraq öz adları ilə adlandırılırlar. Məsələn E -ə üçlü evtektikanın proyeksiya əvəzinə üçlü evtektika deyirlər və s.

Yuxarıda göstərilən nöqtə, ayri (xətt), səth üçlü sistemin elementləri adlanır. Onlar fiziki – kimyəvi analizin uyğunluq prinsipinə tabe olaraq, müəyyən fazalar toplusunu əks etdirirlər.

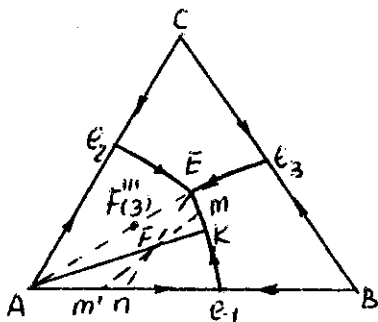
5.4.2. Soyuma ayrılırları, solidus səthi

Üç komponentli sadə evtektika əmələ gələn halda sistemin soyuma ayrılırları dörd halda ifadə edilir.

Birinci hal. Şəkil 5.10-da I-ci ərintinin (şəkil 5.8-də bu tərkib $F^1(I)$ -lə işarə edilib) soyuması görüldüyü kimi əvvəlcə mayenin soyudulması FD əyrisi üzrə gedərək, mayədə A komponentinin birinci kristallaşması başlayır; bu prosese əyrisində (D) sınıma nöqtəsi uyğun gəlir, sonra isə ikifazlı sahəyə müvafiq olaraq temperaturun aşağı enməsi nisbətən ləngiyən DG əyrisi üzrə davam edir. Soyumanın zəif sürətlə getməsinin səbəbi A komponentinin ekzotermik kristallaşması nəticəsində əlavə istiliyin ayrılmasıdır. İkinci kristallaşmaya müvafiq G sınıma nöqtəsi müşahidə edilir. Sonrakı soyudulma ikili kristallaşma $M + (A + B)$ sahəsinə uyğun daha çox ləngiyən ayri GE üzrə baş verir. Soyuma ayrılırlarının müqayisəsindən görüldüyü kimi GE əyrisinin meyli bucağı GD əyrisinə nisbətən daha kiçik olur. Nəhayət, üçüncü kristallaşma dörd fazanın $M + A + B + C$ iştirakı ilə etdiyindən nonvariant proses başlayır və bunun üçün daha uzun müddət tələb edildiyindən temperatur – zaman əyrisindən dayanma EA -ya uyğun əmələ gəlir. Bu dayanma müddəti tərkibin üçlü evtektikaya yaxınlaşması səbəbindən arta bilər.

Nəhayət, bütün maye kristallaşmaya sərf edilib qurtarıqda soyudulma əyrisində üç bərk fazanın $A + B + C$ tarazlığını əks etdirən hissə alınır (OH). Artıq kristallaşma prosesi qurtarıqdan soyumanın sürəti artır.

V Fəsil



Şəkil 5.9. Üçlü sadə eutektik sistemin səthi hal diaqramı (Ortoqonal proyeksiya)

Soyudulmanın hər hansı bir anında maye və bərk fazanın tərkibinin təyini üçün fiqurativ nöqtədən tərkib oxuna üfüqi müstəvi keçirilir, onun üçbucaqlı prizmanın yan tərəflərini

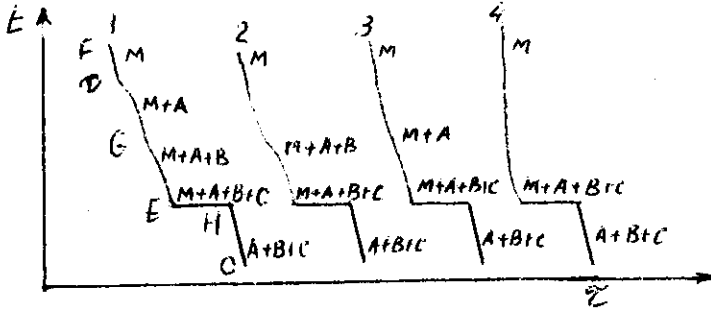
kəsdiyi nöqtə bərk fazanın, likvidusun səthini kəsdiyi nöqtə isə maye fazanın tərkibini təyin edəcək nöqtələrdir. Ortoqonal proyeksiya ilə (şəkil 5.9) verilmiş fiqurativ nöqtədən və kristallaşan fazanın tərkibindən çəkilmiş şüanın üçbucağın yan tərəfləri ilə kəsişmə nöqtəsi bərk fazanın tərkibinin, birgə kristallaşma ayrılarını kəsən nöqtə isə maye fazanın tərkibini göstərir. Məsələn, A komponentinin kristallaşma sahəsindəki F nöqtəsində təmiz A komponenti çökdüyündən mayenin tərkibini tapmaq üçün üçbucağın A tərəfi ilə F nöqtəsini birləşdirən şüanı uzatdıqda, maye fazanın tərkibini müəyyən edən K nöqtəsi alınır. F nöqtəsində uyğun maye və bərk fazanın miqdarı isə ling qaydasına əsasən təyin edilir. Əgər F nöqtəsinə uyğun (maye fazanın tərkibinə uyğun) m nöqtəsi verilsə, səciyyələndirici F nöqtəsinə m nöqtəsini birləşdirən şüanın davamının AB tərəfi kəsdiyi m' nöqtəsi m nöqtəsinə müvafiq bərk fazanın tərkibini verəcəkdir. Üçlü E nöqtəsinə uyğun maye ilə tarazlıqda olan bərk fazanın tərkibi n nöqtəsi olacaqdır. Oxlarla üçbucaqda temperaturun azalma istiqaməti işarə edilir.

İkinci hal soyumaya məruz olan (2) örentisi $E\epsilon_1$ - ikinci kristallaşma ayrısı ilə kəsişən şaquli müstəvisinin tərkibinə uyğun gəldiyindən F'' (2) soyuma ayrısında birinci hissədə sistem maye fazaya uyğun əyri üzrə dəyişəcək və birinci kristallaşma baş verməyəcək, e_1' nöqtəsinə çatdıqda maye fazadan iki bərk faza çökəcəkdir. Şəkil 5.8-dən ikinci səciyyələndirici nöqtənin soyuma zamanı hərəkəti bundan əvvəl təsvir edilən I ayrısındakı hala oxşar olacaqdır. Sonrakı soyuma zamanı maye fazanın tərkibi eE ayrısı üzrə E-ə doğru hərəkət edəcəkdir ki, burada mayedən üç bərk faza

Üçkomponentli sistemlər

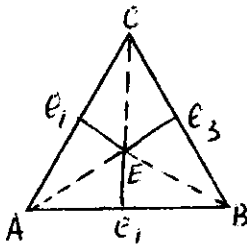
ayrılmağa başlayacaqdır. Yə'ni üçlü evtektik - şorti nonvariant proses baş verəcəkdir.

Üçüncü hal. Əgər səciyyələndirici nöqtə üçlü evtektika ilə üçbucağın topə nöqtəsini birləşdirən şüa üzərinə düşürsə (şəkil 5.9-da F''' (3)) o zaman birinci kristallaşmadan sonra birdən – birə üçüncü kristallaşma başlayacaqdır. İkinci kristallaşma baş vermir. Bu hal şəkil 5.10-da 3-cü əyridə görünür.



Şəkil 5.10. Sadə evtektik üçlü sistemin soyuma əyriləri

Dördüncü hal. Nəhayət, əgər fiqurativ nöqtə üçlü evtektikadan keçən vertikal xətt üzrə düşürsə, o zaman birinci və ikinci kristallaşma baş verməyəcək və birdən–birə üçlü kristallaşma prosesi başlayacaqdır. Şəkil 5.10-da bu hala müvafiq olaraq 4-cü soyuma əyrisi verilmişdir.



Şəkil 5.11. Üç komponentli sistemdə səthi diaqramının mövcud olan elementləri

Beləliklə, faza diaqramı altı həcmdən ibarət olur. Onun proyeksiyası isə üçbucaq üzərində altı sahədən ibarət olur (şəkil 5.11).

1. Ae_1E , 2. Ae_2E , 3. Be_1E , 4. Be_3E , 5. Ce_1E , 6. Ce_3E . Bu sahələrdən başqa üçbucaqda altı yan sərhəd xəttəri: Ae_1 , Ae_2 , Be_1 , Be_3 , Ce_1 , Ce_3 , üç birgə orta kristallaşma sərhəd əyriləri e_1E , e_2E , e_3E üç düz xətt AE , BE və CE , altı nöqtə e_1 , e_2 , e_3 , A , B , C və bir üçlü E ulduz nöqtəsi mövcuddur.

Bu həndəsi elementlərdə gedən kristallaşmanın ardıcılığı cədvəl 5.1-də verilmişdir.

V Fəsil

Bir və ya bir neçə bərk faza ilə tarazlıqda olan maye fazanın səciyyəvləndirici nöqtəsinin keçdiyi yola, kristallaşma yolu deyilir. Səthi diaqramda kristallaşma yolu səciyyəvləndirici nöqtəni kristallaşan komponentin tərkibini müəyyən edən nöqtə ilə birləşdirən düz xətlə başlayır və birgə kristallaşma əyrisinə qədər davam edir. Sonra birgə kristallaşma əyrisi boyunca davam edərək, nəhayət, kristallaşma üslü nonvariant nöqtədə (E) qurtarır.

Cədvəl 5.1.

Başlanğıc qarışığın tərkibindən asılı olaraq üçkomponentli sistemdə kristallaşma prosesləri

Şəkil 5.11-dəki səciyyəvləndirici yeri	Üçbucaqda element	Kristallaşma			Qeyd
		İlkin	ikinci	Üçüncü	
1	2	3	4	5	6
Sahə daxilində	Ac_1E	A	A+B	–	Bütün kristallamalar baş verir
	Ac_2E	A	A+C	–	
	Be_1E	B	B+A	A+B+C	
	Be_2E	B	B+C	–	
	Ce_1E	C	C+B	–	
	CFe_2	C	C+A	–	
İkinci kristallaşma əyriləri	e_1E	–	A+B	–	Birinci kristallaşma yoxdur
	e_2E	–	B+C	A+B+C	
	e_3E	–	C+A	–	
Düz xətlər üzərində	AE	A	–	–	İkinci kristallaşma yoxdur
	BE	B	–	A+B+C	
	CE	C	–	–	
Yan xətlər üzərində	Ac_1	A	A+B	–	Üçüncü kristallaşma yoxdur
	Be_1	B	B+A	–	
	Be_2	C	C+B	–	
	Ce_2	C	C+A	–	
	Ce_3	C	A+C	–	
	Ac_2	A	A+C	–	

Üçkomponentli sistemlər

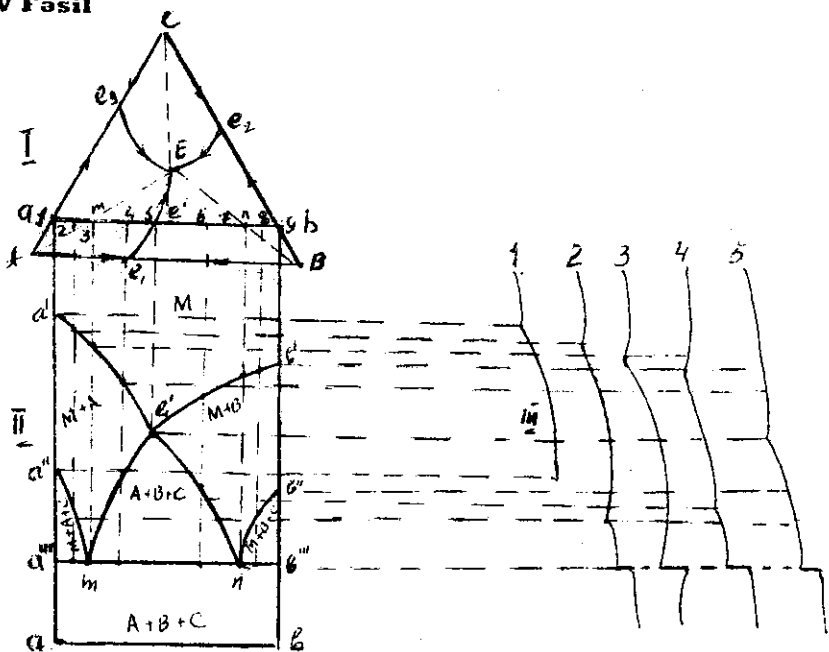
Cədvəl 5.1-in ardı

1	2	3	4	5	6
Nöqtələrdə	E	-	-	A+B+C	I və II kris. yoxdur
	e ₁	-	A+B	-	I və III kris. yoxdur
	e ₂	-	A+C	-	
	e ₃	-	B+C	-	
	A	A	-	-	II və III kristallaşma yoxdur
	B	B	-	-	
	C	C	-	-	

5.4.3. Politermik kəsiklər

Fəza diaqramlarını vertikal müstəvilərlə kəsdikdə politermik diaqramda bu kəsik düz xətlə olur. Fərz edək ki, $A-B-C$ sadə evtektik sisteminin şəkil 5.12-də olduğu kimi ab kəsiyinin diaqramını qurmaq tələb olunur. Bunun üçün üçbucağın bütün elementləri müəyyən edilir və 5.1-ci cədvəldən istifadə edərək kristallaşmanın növü kəsiyin yerləşdiyi yerdən asılı olaraq müəyyənləşir. Bu məqsədlə AB tərəfinə paralel, ab politermik kəsiyini eyni miqyasda temperatur oxunu bərpa etməklə müəyyənləşdirilir (şəkil 5.12 (II)). Şəkildə (I) diaqramından görüldüyü kimi a və b nöqtələri (1,9 örintiləri) müvafiq olaraq A-C və B-C ikili sistemlərin üzərində olduğu üçün a^I və b^I nöqtələrində A və B komponentlərinin birinci kristallaşması başlayır. Şəkil 5.12-də (I) tərkib üçbucağında və kəsiyin diaqramında (II) bütün uyğun nöqtələr və ayrılar eyni hərflərlə işarə edilmişdir. 1-ci və 9-cu örintilərin soyudulması müvafiq ikili evtektik temperaturda a^{II} və b^{II} mayedən A+S və B+S ikinci bərgə kristallaşması ilə qurtarır. 5-ci örinti e₁E ikinci kristallaşma əyrisi üzərində yerləşdiyi üçün burada birinci, ilkin kristallaşma baş verməyəcək (cədvəl 5.1). İkili kristallaşmadan sonra üçlü evtektikaya uyğun temperaturda üçüncü kristallaşma (A+B+C) başlayacaq. Həmin temperaturdan tərkib oxuna paralel xətt çəkdikdə, bu xətt temperaturu a^{III} və b^{III} nöqtələrində kəsir. Bu xəttədən aşağıda yerləşən sahə sistemin solidus sahəsidir.

V Fəsil



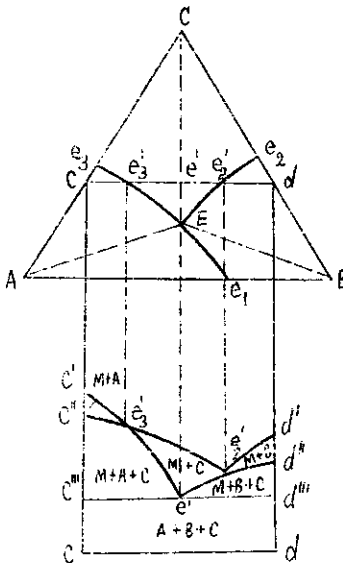
Şəkil. 5.12. Sadə evtektik üçlü sistemin səthi diaqramı (I) və ab kəsiyinin hal diaqramı (II), soyuma əyriləri (III)

1-ci və 9-cu örintilərin soyuma əyrilərində birinci kristallaşmanın başlanğıcını göstərən sırtıq xətt və ikili evtektikaya uyğun dayanımlar 5.12 şəkilin III hissəsində verilmişdir. 2 – 8 örintilərdə birinci, ikinci kristallaşma prosesi gedəcəkdir. İkinci kristallaşmanın hansı örintilərdə getməyəcəyini təyin etmək üçün təmiz komponentlərə uyğun gələn nöqtələrə üçlü evtektikani düz xətlə birləşdirirlər. Bu şüaların (AE və BE) ab kəsiyinin m və n nöqtələrində birinci kristallaşma başlayır. Bu nöqtələr 5.12-ci şəkildə (II) m və n ilə işarə edilmişdir (3 və 7-ci örintilər). Deməli m və n nöqtələrində ikinci kristallaşma əyriləri görüşməlidir. 1 və 3-cü örintilər arasında yerləşən örintilərin hamısında eyni hadisə baş verir. Məsələn, 2-ci örinti aşkarlanarsa, burada likvidus temperaturda birinci kristallaşmadan sonra 2-ci örinti AEe_1 sahəsində yerləşdiyindən ikinci kristallaşma zamanı A və S birgə kristallaşır. A və S-in kristallaşma temperaturu şəkil 5.12-nin II hissəsində göstərilmişdir. Alınmış temperaturları a'' və m ilə birləşdirdikdə

Üçkomponentli sistemlər

birinci və ikinci kristallaşmanın sərhəd əyrisi $a''m$ alınır. 2-ci örintinin soyudulma əyrisində likvidusa (ilkin kristallaşma) və ikinci kristallaşmanın başlanmasına uyğun sıxqlar və üçlü evtektikaya uyğun dayanma mövcud olur (şəkil 5.12-də III hissə). 4-cü örintinin soyudulması A komponentinin ilkin kristallaşması ilə başlayır. 4-cü nöqtə Ae_1E sahəsində olduğu üçün ikinci kristallaşma zamanı A + B birgə kristallaşacaq. İkinci kristallaşmanın başlanğıc temperaturu şəkil 5.12-də II hissədə göstərilmişdir. Beləliklə Ae_1E hissəsindəki örintilərin ikinci kristallaşma ilə başlanğıc temperaturları birləşdirilərsə, k, e_1m sərhəd əyrisi alınır ki, o da maye ilə tarazlıqda olan A ilə A + B sahələrini ayırmış olar. Bütün bunları 6,7,8 örintilərə aid edərək, eyni qayda ilə ab kəsiyinin sağ tərəfinin diaqramı alınmış olar. Bu örintilərin də təbiəti 2,3,4 örintilərində olduğu kimi eynidir. Beləliklə, ab kəsiyinin diaqramı şəkil 5.12-də II hissədəki kimi ifadə olunacaqdır.

Bütün bunları 6, 7, 8 örintilərə aid edərək, eyni qayda ilə ab kəsiyinin sağ tərəfinin diaqramı alınmış olar. Bu örintilərin soyuma ayrılmasının də təbiəti 2, 3, 4 örintilərində olduğu kimi eynidir. Beləliklə, ab kəsiyinin diaqramı şəkil 5.12-də I hissədəki kimi ifadə olunacaqdır.



Şəkil 5.13. Sadə evtektik üçlü sistemin cd kəsiyinin hal diaqramının təsviri

Üçlü sistemlərin daxili kəsiklərinin hal diaqramını qurmaq məqsədilə əvvəlcə m' , n' və e' nöqtələri müəyyən edilərək, onları komponentlərin və ikili sistemlərin hal diaqramından götürülmüş müvafiq nöqtələrlə ekstrapolyasiya yolu ilə birləşdirərək üçlü kəsiyin diaqramını qururlar. Soyuma ayrılması isə bunları yoxlamaq və dəqiqləşdirmək üçün zəruridir.

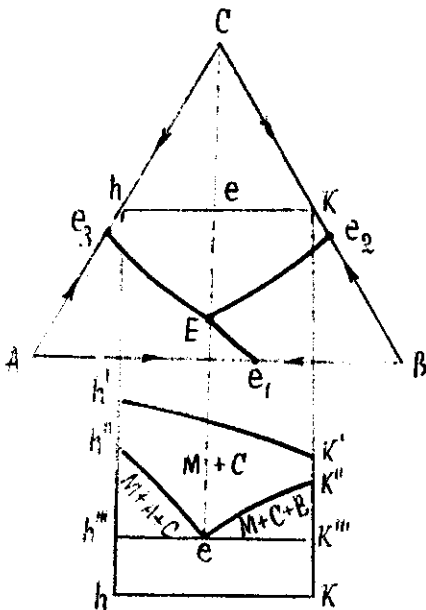
Verilmiş kəşik iki müxtəlif ikinci kristallaşma əyrisini kəsərsə,

V Fəsil

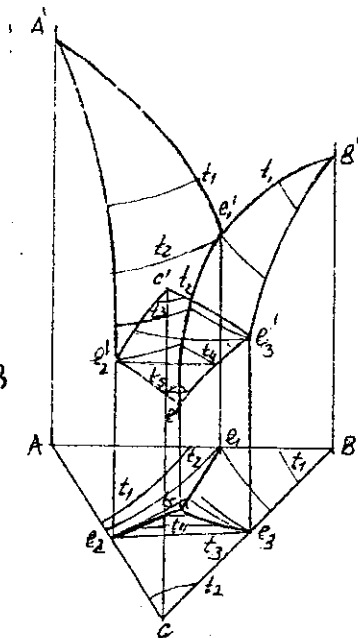
məsələn, 5.13-cü şəkildə buna uyğun hal cd kəsiyi ilə təsvir edilmişdir.

Kəsiyin diaqramını qurmaq məqsədilə 5.13-cü şəklın yuxarı hissəsində verilmiş CE şüası qırıq proyeksiyalanır. O , e^I nöqtəsində cd kəsiyini kəsdiyindən həmin nöqtədə ikinci kristallaşmanın olmaması və birinci kristallaşmadan sonra üçüncü kristallaşmanın başlanması müəyyənləşdirilir. Üçüncü kristallaşmanın başlanğıc temperaturdan $e^III d^III$ düz xətti keçdiyindən, bu kəsiyin altındakı hissə diaqramın solidusu olur. C nöqtəsi AC' yan xəttinin üzərindəki e_3A kəsiyində yerləşdiyi üçün mayedən e^I temperaturunda ilkin A kristallaşacaq e_1 -ə uyğun olaraq, $A+C+M$ tarazlığı yaranmış olur. C'' temperaturu ikinci kristallaşmanın başlanğıc temperaturudur.

d nöqtəsi ərintiləri haqqında da eyni mühakimə yürütməklə d' və d'' nöqtələrini alırıq.



Şəkil 5.14. Sadə eutektik üçlü sistemin «hk» kəsiyinin diaqramının təsviri



Şəkil 5.15. Sadə eutektik üçlü sistemin fəzu diaqramları və izotermik kəsiklər

Üçkomponentli sistemlər

cd kəsiyi e_3^1 nöqtəsində e_3E ikeili kristallaşma əyrisini kəsdiyindən burada birinci kristallaşma baş verməyəcək, ikinci kristallaşmadan sonra üçüncü kristallaşma başlayacaqdır. e_3^1 nöqtəsi haqqında eynilə mühakimə yürüdüür və nəticədə bu nöqtədə (e_3^1) B komponentinin ilkin kristallaşması getməyəcəkdir. $e_3^1e^1e_2^1$ xətti üzərində bütün kristallaşmalar baş verməlidir. Ancaq Ce_3F üçbucağındakı ərintilərdə C-dən sonra B+C kristallaşır və nəhayət, hər iki üçbucaqda ifadə olunan ərintiləri – A+B+C birgə kristallaşması ilə bərk halda olurlar (şəkil 5.13).

Şəkil 5.14-də verilən «hk» kəsiyinin diaqramı da eyni yolla qurulmuşdur. Göründüyü kimi kəsiklə birgə kristallaşma əyriləri görüşmədiyindən likvidus vahid arasıkəsilməz C komponentinin kristallaşması əyrisindən ibarətdir. İkinci kristallaşmalar müvafiq üçbucağın yan tərəfindəki ikili sistemlərdə başlayır və e nöqtəsində, yə'ni CE şüasının hk kəsiyini kəsdiyi nöqtədə görüşərək, üçlü kristallaşma (A+B+C) ilə bərk hala keçirlər. Nəhayət, bu qayda ilə «e» nöqtəsinə uyğun ərintinin birinci və üçüncü kristallaşmalarının getməsini və kəsiyin digər ərintilərdə hansı kristallaşmalar baş verməsini müəyyən etmək olar.

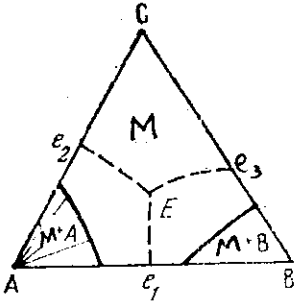
5.4.4. İzotermik kəsiklər

İzotermik və ya üfiqi kəsiklər şəkil 5.15-də fəza diaqramında və onların müvafiq surətdə səthi diaqramda təsviri isə 5.16-5.20 şəkillərdə verilmişdir.

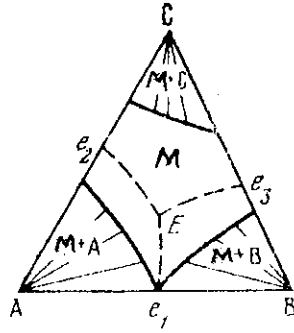
Göründüyü kimi A-B-C sistemində A və C komponentləri yuxarı temperaturda, B komponenti isə nisbətən aşağı temperaturda əriyirlər. Fəza diaqramında t_1 izotermi bu iki A^1 və C^1 temperaturlarından aşağı, B^1 temperaturundan isə yuxarı qiymətə malik olduğundan A komponenti daha çox, C komponenti isə ondan bir az kiçik sahədə ilkin kristallaşdıqları halda, B komponenti kristallaşmayı. Bu hal şəkil 5.16-da verilmişdir.

Göründüyü kimi, iki heterogen sahə M+A və M+C mövcud olur. Bu sahələrdən konodlar çəkilərək, onlar birincisi maye sahədən təcrid olunmuşlar.

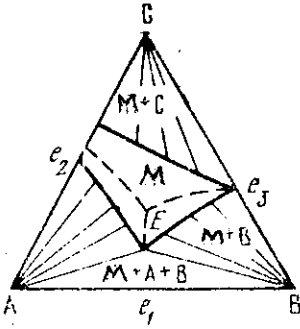
V Fesil



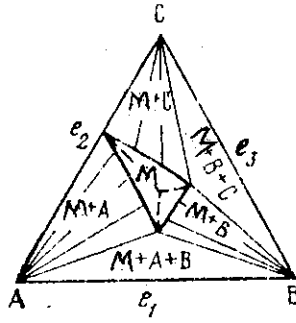
Şekil 5.16. (t_1 izotermi)



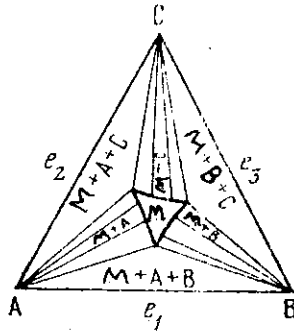
Şekil 5.17. (t_1 izotermi)



Şekil 5.18. (t_1 izotermi)



Şekil 5.19. (t_1 izotermi)



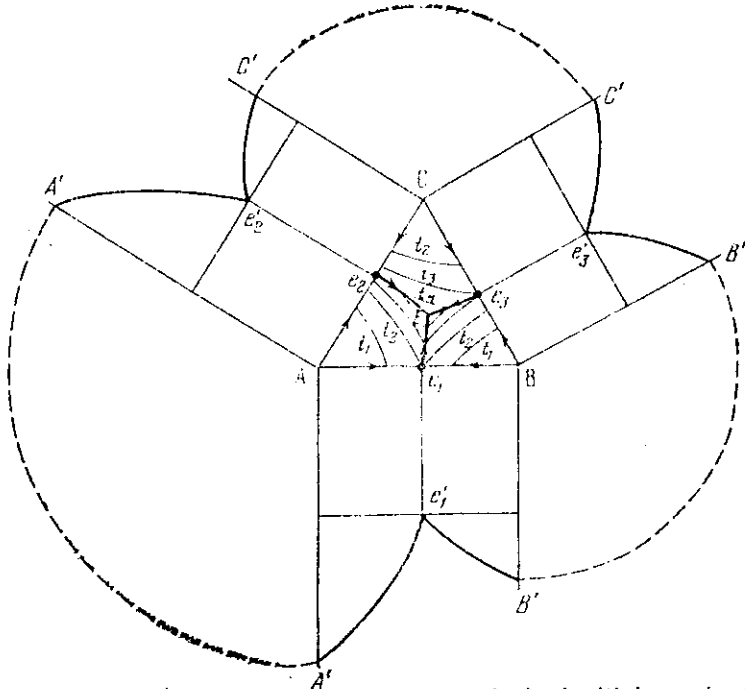
Şekil 5.20. (t_5 izotermi)

Üçkomponentli sistemlər

İkinci t_1 izotermi A-C ikili sistemin evtetikası e_1 temperaturuna uyğun olduğu, həm də üç komponentin ərimə nöqtəsindən aşağıda yerləşdiyindən A və C birgə, B komponenti isə ilkin kristallaşmaya uğrayır. Odur ki, A ilə C-nin kristallaşma sahələri böyüyür və nəticədə bu sahələr birləşərək, ikinci kristallaşma e_2 nöqtəsinə qədər artmış olur.

Şəkil 5.17-dən görüldüyü kimi üç fazlı sahə, M+A, M+C, M+B və bir fazlı sahə mövcud olur. Görüldüyü kimi bu izotermdə üçfazlı sahə əmələ gəlmir.

Üçüncü t_1 izotermnin uyğun gəldiyi temperatur B-C sisteminin ikili evtetik nöqtəsinə $-e_2$ uyğun gəldiyindən və A-C sisteminin ikili evtetik nöqtəsindən aşağıda yerləşdiyindən bu izoterm A-C, ikinci kristallaşması səthi üçfazlı sahə əmələ gətirir (şəkil 5.18). Beləliklə üçbucağın beş sahəsi olur: M+A+C, M+A, M+C, M+B və M.



Şəkil 5.21. İkikomponentli və izotermrlə birlikdə sadə üçlü evtetik sistemlərin səthi diaqramı

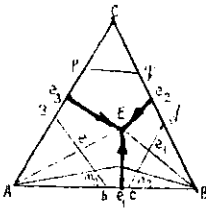
V Fəsil

Dördüncü t_4 izoterminin temperaturu sistemdə ikili evtektikaların ən aşağı temperaturuna malik «e» nöqtəsinə uyğun gəldiyindən, o, A+C və A+B ikinci kristallaşma həcmələrini kəsir. Ona görə də şəkil 5.19-dan görüldüyü kimi iki üç fazlı sahə əmələ gəlir (M+A+C) və (M+B+C). Bir fazlı mayenin sahəsi daha da kiçilir, eyni zamanda iki fazlı ilkin kristallaşma sahələri də azalır.

Nəhayət, t_5 izotermi bütün üç ikili evtektik temperaturlardan aşağıda və üçlü evtektikadan yuxarıda yerləşdiyindən hər üç ikili və üçlü kristallaşma sahələri əmələ gəlir. Şəkil 5.20-dən görüldüyü kimi bir fazlı mayenin sahəsi daha da kiçilmiş olur.

Üçbucaq şəklini almış, üçfazlı sahələr isə böyümüşlər; iki fazlı sahələr də kiçilmişdir. Yuxarıda nəzərdən keçirdiyimiz izotermərin səthi diaqramdakı vəziyyəti və ikili sistemlərin diaqramları birlikdə 5.21 şəkildə verilmişdir. Belə diaqramlar üçlü sadə evtektik sistemin hal diaqramının açılışı halı adlanır.

İkili kristallaşma əyriləri e_1E , e_2E və e_3E bütöv qalın xətlərlə, izotermələr isə nazik xətlərlə verilmişdir. İzotermələrin üzərindəki temperaturlar şəkil 5.15-5.20-yə uyğun verilmişdir. Oxlarla temperaturun azalma istiqamətləri göstərilir. İkili və üçlü evtektiki nöqtələr daha aşağıda komponentə doğru meyli edirlər. Üçbucağın yan tərəflərində A - B, B - C və A - C ikili sistemlərin diaqramları verilmişdir. Bu sxemi şəkil 5.15-də verilmiş prizmanın yan tərəflərinin tillərindən kəsinib və onun üzvlərini müstəvi alınana qədər oturacağı əsasında çevirməklə almaq olar. Səth diaqramı üzərindəki izotermələrə həmin temperaturda birinci doyma əyriləri və ya həll olma əyriləri deyilir. İkiqat doyma əyriləri e_1E , e_2E və e_3E isə sərhəd əyriləridir.



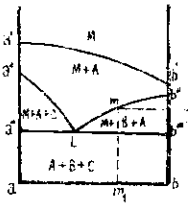
Şəkil 5.22. Petrov üsulu ilə üçlü evtektikanın müəyyənləşdirilməsi

Petrov tərəfindən ən az vertikal kəsik öyrənməklə sərhəd əyrilərinin və üçlü evtektikanın vəziyyətini təyin etmək qaydası irəli sürülmüşdür. Bunun üçün ab və cd kəsiklərini təcrübə üsullarla müəyyən edirlər.

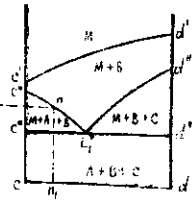
Bu kəsiklər şəkil 5.22-dən görüldüyü kimi A və B komponentlərinin sahəsindən keçirlər və onlar üçbucaqdan müvafiq

Üçkomponentli sistemlər

küneləri ayırırlar. Bu üsul ona əsaslanır ki, b yaxınlığında ab kəsiyinin ifadə etdiyi orientilərin ikinci kristallaşma əyrisi, cd kəsiyinin c -ə yaxın hissəsindəki səciyyəvi nöqtələrin ikinci kristallaşma əyrisi boyunca eyni komponentlər $A+B$ birgə kristallaşırlar (şəkil 5.23 və 5.24-də olduğu kimi). Hər iki kəsiyin diaqramı eyni temperatúra, yəni ordinat oxunun eyni hündürlüyünə müvafiq gəlməlidir. Fərz edək ki, m və n eyni t_1 temperaturuna uyğun nöqtələrdir. Bu temperaturda $A+B$ çökür, m və n nöqtələrinə uyğun tərkibləri m_1 və n_1 diaqramdan müəyyən edilərək şəkil 5.22-də ab və cd kəsikləri üzərinə köçürsək, m_2 və n_2 nöqtələri tapılır. Bu nöqtələrə uyğun orientilərdən ilk kristallaşma zamanı müvafiq olaraq A və B kristallaşdığından m_2 nöqtəsini A tərkibi ilə, n_2 nöqtəsini isə B tərkibi ilə birləşdirib davam etdirilsə, bu iki şüanın birləşdiyi «1» nöqtəsi ilə $A+B$ birgə kristallaşma nöqtəsi təyin edilir.



Şəkil 5.23. ab kəsiyinin hal diaqramı



Şəkil 5.24. cd kəsiyinin hal diaqramı

Həmin qayda üzrə müxtəlif temperaturlarda Lb'' və L_1c'' (şəkil 5.23 və 5.24) boyunca eyni temperaturda nöqtələrin tərkibini tapıb, 5.22-i şəkildəki müvafiq kəsiklər üzərində qeyd etsək və şüaların kəsişdiyi nöqtələri birləşdirsək, e_1E əyrisini alırıq. Digər tərəfdən e_1E və e_2E əyriləri də yuxarıda göstərilən qayda ilə müəyyən edilir. Beləliklə üç ab , cd və pq kəsiyi təcrübi yolla öyrəndikdən sonra üçlü diaqramın likvidusunun proyeksiyasını qurmaq olar. Çünki 3 ikili kristallaşma əyrilərini üçlü evtektik nöqtədə birləşdirməklə üçlü evtektika E nöqtəsi təyin edilmiş olur.

5.4.5. Üçlü evtektik sistemin bə'zi xüsusiyyətləri

Üçkomponentli sistemin hal diaqramının düzgünlüyünü təyin etməkdə toxunan sahələr qaydasından deyil, toxunan fəzalar

V Fəsil

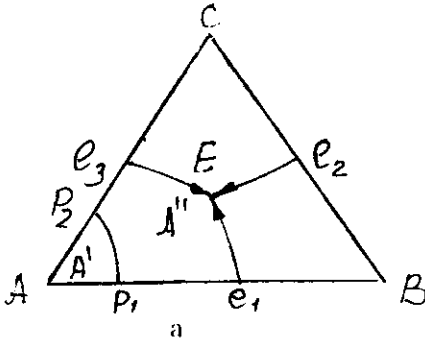
qaydasından istifadə edilir. Əgər üçlü sistemin iki fəzası (həcmi) toxunursa, onlardan biri digərindən bir faza ilə fərqlənə bilər. Məsələn, maye faza kimi, ilkin kristallaşma həcmindən likvidus müstəvisi ilə ayrılır və bunlar ancaq bir bərk faza ilə fərqlənirlər. İkinci kristallaşma həcmi ikinci kristallaşma həcmindən birgə kristallaşma müstəviləri ilə ayrılır və bir faza ilə fərqlənirlər və s.

Üçlü sistemlərin nümunələrinin mikroquruluşunu, öyrənmək üsulu ikili sistemlərdə olduğu kimi aparılır.

Ümumi şəkildə ilkin kristallaşmadan sonra ikinci və nəhayət üçüncü kristallaşma başlayır. İkinci və ikinci kristallaşmanın mikroquruluşu ikili eutektik sistemlərində olduğu kimidir. Lakin ikinci kristallaşmada ikili eutektikadan fərqli olaraq, nisbətən «qaba» quruluş müşahidə olunur. Nəhayət, bu fazalar üçlü eutektika ilə əhatə olunur. Bu ikili eutektikaya oxşar olmaqla, üçüncü fazanın olması ilə ondan fərqlənir. Bəzən üçlü eutektikada iki faza aşkar müşahidə olunur, üçüncü faza isə görünür.

5.4.6. Polimorf çevrilmə baş verən hal

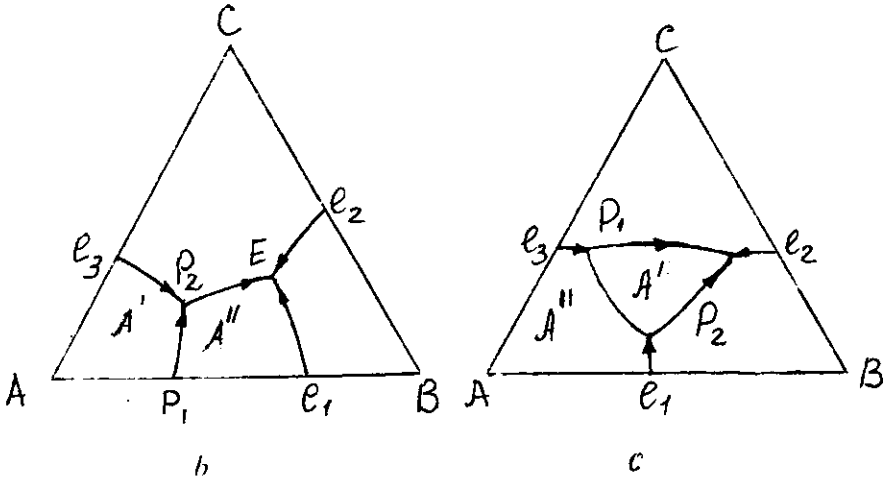
Əgər komponentlərdən hər hansı biri polimorfizmə uğrayarsa, o zaman polimorf keçid temperaturun, onun iştirak etdiyi ikili sistemlərin eutektika nöqtələrinin temperaturuna görə qiymətindən asılı olaraq hal diaqramları üç halda ola bilər:



Şəkil 5.25. İkili sistemləri əmələ gətirən komponentin birində polimorfizm olduqda hal diaqramının növləri

- 1) $A_a \rightarrow A_p$ -yə keçid temperaturu, ikili eutektikaların (e_1 və e_2) temperaturlarından yuxarı (şəkil 5.25 a);
- 2) Keçid temperaturu bir ikili sistemin eutektikasından (e_1) aşağıdadır (şəkil 5.25 b);
- 3) Keçid temperaturu hər iki e_1 , e_2 eutektikadan aşağıda yerləşir (şəkil 5.25 c);

Üçkomponentli sistemlər



Şəkil 5.25

Şəkil 5.25-dən görüldüyü kimi diaqramların quruluşu üçün sadə ehteklik sistemlərdən A komponentinin hər iki modifikasiyasına uyğun sahənin mövcudluğu ilə fərqlənir.

5.5. BİRLƏŞMƏ ƏMƏLƏ GƏLƏN VƏ BƏRK HALDA HƏLL OLMAYAN MAYE HALDA TAM HƏLL OLAN ÜÇLÜ KONDENSLƏŞMİŞ SİSTEMLƏRİN HAL DİAQRAMLARI

5.5.1. Konkruent əriyən birləşmə əmələ gələn üçlü sistemlər

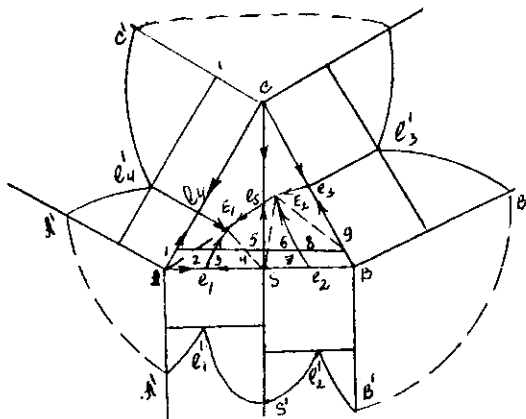
Fərz edək ki, A – B – C üçlü sistemində A ilə B komponenti birləşərək konkruent əriyən ikili birləşmə əmələ gətirir. Tutaq ki, bu halda A – B – C sistemində maye halda tam həll olma baş verir, bərk halda isə həll olma baş vermir, birləşmə ərimə temperaturunda azacıq dissosiasiya edir. Bu halda kondensləşmiş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

Verilən şərtlərə əsasən qurulmuş hal diaqramı 5.26 şəkildə təsvir edilmişdir. Aydınlıq məqsədilə yan ikili sistemlərin hal diaqramları temperatur oxu bərpa edilərək çəkilmişdir ki, buna da hal diaqramının açılışı deyilir.

V Fəsil

Qəbul etdiyimiz şərtlər daxilində tərtib edilmiş üçlü sistem (şəkil 5.26) GS kəsiyi ilə iki tabeli üçlü sistemlərə bölünmüşdür. A-C-S və S-C-B.

Üçlü sistemin hal diaqramının quruluşunu araşdıraraq aşağıdakıları qeyd etmək lazımdır.



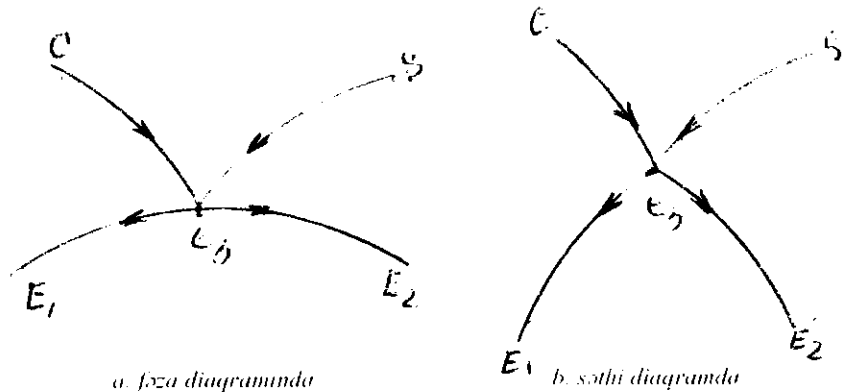
Şəkil 5.26. İkili konqruent birləşmə əmələ gələn üçlü sistemin səthi hal diaqramının açılışı

Şəkil 5.26-dan görüldüyü kimi SC kəsiyinə göstərdiyimiz tabeli üçlü sistemlərin ortaq bir yan tərəfi olmaqla ona ayrılıqda S – C ikili sistemi kimi baxmaq olar. Ona görə də iki üçlü sistemlər, beş ikili sistemlərdən təşkil olunmuşdur. Burada beş ikili evtektika (e_1 , e_2 , e_3 , e_4 və e_5) iki üçlü evtektika E_1 və E_2 nöqtələrində ikili kristallaşma sərbəhd əyriləri ilə birləşirlər. Üçlü sistemlərin belə tərkib tabeli üçbucaqlara bölünməsinə və ya birinci, əsas, sistemin iki dərəcəli (tabeli) sistemlərə ayrılmasına N.S.Kurnakov trianqulyasiya adlandırılmışdır. Beləliklə, C – S sistemi özünü ikili sistem kimi aparır, e_5 isə bu sistemin evtektika nöqtəsidir. C – S sistemi kvazibinar ikili sistem adlanır. Bu termin qeyri real olmasına baxmayaraq, fiziki – kimyəvi analizə daxil olmuş və termin kimi saxlanılır. Diaqramdan görüldüyü kimi C – S sistemi həqiqətən ikili sistemdir. Diaqramın şəkil 5.26-da verilən quruluşda görüldüyü kimi

Üçkomponentli sistemlər

A - B - C sistemində dörd bir fazlı ($A + B + C + S$) sahə vardır ki, bunlar beş ikili kristallaşma əyrilərilə sərhədlənirlər: e_1E_1 sərhəd əyrisi üzrə: $A+S$; e_1E_2 üzrə $C+B$; e_1E_1 əyrisi üzrə $A+C$; E_2E_1 əyrisi üzrə $A+S$; e_2E_2 əyrisi üzrə $B+S$ birgə kristallaşırlar. Şəkildən görüldüyü kimi A - B - C sistemində beş ikili sistemlər beş ikili evtektikaya uyğun gəlir A - S (e_1), S-B(e_2), C-A (e_1), C-B (e_2), C-S (e_3). Üçlü sistemdə iki üçlü evtektik nöqtə də üçüncü kristallaşma gedir; E_1 nöqtəsində $A+S+C$, E_2 -də $S+C+B$ kristallaşmaları baş verir.

5.27-ci şəkildə e_3 nöqtəsinin vəziyyəti a - fəzada, b - səthi diaqramda uyğun olaraq verilmişdir. Görüldüyü kimi bu nöqtədə dörd əyri birləşir. Bu əyrilərin likvidus səthində vəziyyətini təsvir etdikdə məlum olur ki, Ce_3S -də e_3 nöqtəsindən başlayaraq iki sahə yuxarıya doğru əks istiqamətdə qalxır, $E_1e_3E_2$ birgə kristallaşma əyriləri isə e_3 -dən əks istiqamətə doğru azalır. e_3 nöqtəsi Ce_3S əyrisi boyunca ən aşağı, $E_1e_3E_2$ 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 kəson də deyilir.



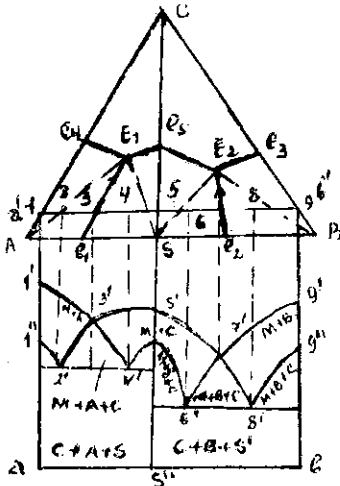
Şəkil 5.27. Van Reynin yəhərvari nöqtəsinin üçlü sistemin kvazibinar kəsiyi üzərində görünüşü

V Fəsil

Birləşdirici düz xətt E_1E_2 birgə kristallaşma xətt əyrisini maksimum temperaturda kəsir. Bu qaydada birləşdirici düz xətt qaydası və ya Van Reyn qaydası deyilir. İnkonzuent əriyən birləşmə əmələ gələn halda birləşdirici xətt birgə kristallaşma əyrisini deyil, ancaq onun davamını kəsə bilər. Şəkil 5.26-da verilən diaqramda oxlarla temperaturun azalma istiqaməti göstərilmişdir.

5.5.2. Politermik və izotermik kəsiklər

Şəkil 5.28-də yuxarı hissədə S birləşməsi əmələ gələn A–B–C üçlü sistemin, aşağı hissədə isə $a'b'$ kəsiyinin hal diaqramı təsvir edilir. Diqqətlə araşdırdıqda ab kəsiyinin hal diaqramının iki hissədən aS'' və $S''b$ -dən ibarət olduğu və bu hissələrin ayrılıqda şəkil 5.12-də çəkilmiş kəsiyin hal diaqramına tam oxşarlığı aydın görünür.



Şəkil 5.28. Konzruent birləşmə əmələ gələn A–B–C sisteminin $a-b$ politermik kəsiyinin hal diaqramı

Beləliklə, politermik kəsiyin hal diaqramını qurmaq üçün ABC üçbucağını trianqulyasiya edib, sadə evtektik sistemin kəsikləri diaqramına göstərildiyi kimi kristallaşma nöqtələrini müəyyənləşdirdikdən sonra onları birləşdimək lazımdır. Bu zaman miqyasın müxtəlif-

liyi nəzərə alınmalıdır.

Şəkil 5.29-da A–B sistemində açıq maksimumla əriyən S birləşməsi əmələ gələn üçlü sistemin izotermik kəsikləri verilmişdir.

1. izoterm E_1, E_2, e_1, e_2 nöqtələrinin uyğun temperaturlarından yuxarıda keçir.

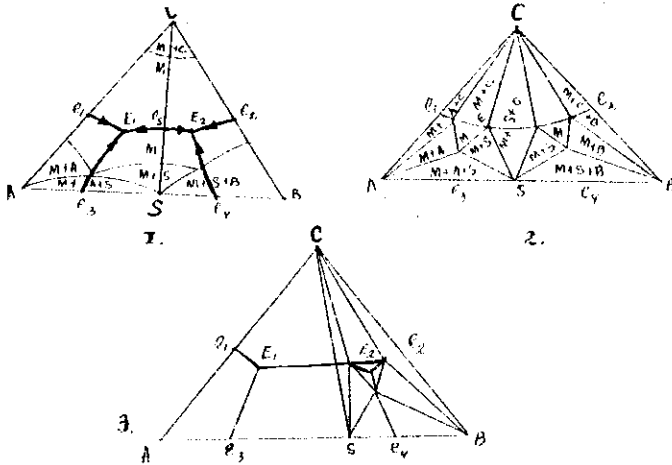
Üçkomponentli sistemlər

2. izoterm E_1, E_2 -dən yuxarı və bütün ikili eutektik nöqtələrin temperaturundan aşağı keçir.

3. izoterm E_1 -lə E_2 üçlü eutektikanın temperaturlarının arasından keçir ($T_{13} < T_{12}$).

Şəkil 1-ci halında izotermnin temperaturu e_1 (A-S ikili sistemin), e_2 (S-B sistemin) və S komponentinin əriməsi temperaturundan aşağı və üçlü E_1, E_2 və ikili e_1 (A-S), e_2 (B-S), e_3 (S-C) eutektikaların ərimə temperaturundan yuxarıdadır. Buna görə kəsinin çox hissəsi maye fazadan ibarətdir. Bərk faza S komponentinin, A-S və B-S ikili sistemlərin ətrafında əmələ gəlir.

5.29-cu şəkilin 2-ci halında göstərilən üçlü izotermik kəşik isə hər iki üçlü eutektikanın temperaturu ilə bütün ikili eutektikaların temperaturlarının orta qiymətində yerləşdiyi üçün maye faza sahəsi yalnız hər iki üçlü eutektikanın ətrafında saxlanılır.



Şəkil 5.29. A-B sistemində açıq maksimumla əriyən S birləşməsi əmələ gələn üçlü sistemin izotermik kəsikləri

Nəhayət, 5.29-cu şəkilin 3-cü hissəsində isə izoterm E_1 -lə E_2 üçlü eutektikanın temperaturlarının arasında keçir və ona görə də M faza

V Fəsil

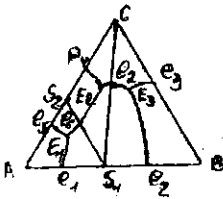
ancaq E_2 -nin ətrafında mövcud olur. Bu isə E_2 -nin aşağı temperatura malik olması ilə izah edilir.

5.5.3. Trianqulyasiya üsulları

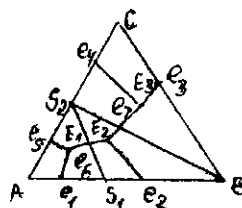
Yuxarıda dediyimiz kimi üçbucaqların öz tərkib üçbucağına bölünməsi – trianqulyasiya ancaq açıq maksimumla əriyən ikili və üçlü birləşmələr əmələ gəldikdə aparılır.

Əsas sistemləri tabe ikidərəcəli sistemlərə ayırmaq proses trianqulyasiya adlanır. Ayırıcı (bölicü) diaqonalin təyini üsulu 1920-ci ildə Qyurtler tərəfindən verilmişdir. Bunun üçün diaqonalların kəsişmə nöqtəsinə uyğun ərintinin mikroquruluşunu öyrənirlər. Bu zaman ərinti iki fazalıdırsa, onu əmələ gətirən fazalardan ibarət kəşik kvazibinar hesab edilir.

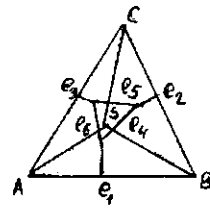
Şəkil 5.30 və 5.31-də $A - B$ və $A - C$ ikili sistemlərinə S_1 və S_2 birləşmələrinin konqruent əriyən olması halı üçün trianqulyasiyanın, iki müxtəlif variantı verilmişdir. Birinci halda S_1S_2 və S_1C trianqulyasiyaedici – ayırıcı diaqonallar (şəkil 5.30) $A-S_1-S_2$, S_1-S_2-C və $C-S_1-B$ tabeli üçlü sistemlərə ayırdığı halda, ikinci S_1S_2 və S_2B ayırıcı diaqonallar (şəkil 5.31) $A-S_1-S_2$ və S_1-S_2-B tabeli üçlü sistemlərə ayrılması halları təsvir edilmişdir.



Şəkil 5.30. A-B-C üçlü sisteminə iki ikili sisteminə S_1C və S_1S_2 birləşmə əmələ gəldikdə kvazibinar kəsiklər olduğu hal diaqramı



Şəkil 5.31. A-B-C üçlü sisteminə iki ikili sisteminə konqruent birləşmə əmələ gəldiyi zaman S_1B və S_1S_2 kəsikləri kvazibinar olduğu hal diaqramı



Şəkil 5.32. Konqruent əriyən üçlü birləşmə əmələ gələn halda A-B-C üçlü sisteminin hal diaqramı

Fərz edək ki, üçlü sistemdə bir üçlü konqruent əriyən birləşmə əmələ gəlir (şəkil 5.32). Bu zaman üçlü birləşmənin S tərkibinin fiqurativ nöqtəsinə başlanğıc komponentlərin fiqurativ nöqtələri ilə birləşdirən kəsiklərlə (AS , BS , CS) $A - B - C$ sistemi üç ikidərəcəli tabeli sistemlərə ayrılır: $A - B - S$, $A - C - S$, $B - C - S$.

Üçkomponentli sistemlər

5.5.4. İnkongruent birləşmə əmələ gətirən üçlü kondensləşmiş sistemlər

Əgər $A - B - C$ üçlü sistemində A ilə B arasında kimyəvi qarşılıqlı təsir nəticəsində ikili inkongruent 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 5.33-dəki kimi olacaqdır. Şəkildən göründüyü kimi ikili kongruent 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 5.27) fərqli olaraq CS xəsiyi kvazibinar deyil və üçlü nonvariant nöqtə P onunla müvazinətdə olan CBS fazalarının əmələ gətirdikləri üçbucağın daxilində deyil, ACS üçbucağında yerləşir. Üçlü evtektikada V_1 , V_2 və V_3 bərk fazaları M maye faza ilə $M \leftrightarrow V_1 + V_2 + V_3$ tənliyi üzrə tarazlıqda olmaqda üçlü evtektik mayenin tərkibi üç bərk fazanın əmələ gətirdikləri tərkib üçbucağın daxilində yerləşir (şəkil 5.34 a).

V .Meyerhofferə görə faza başqa fazalarla o zaman kongruent olur ki, həmin fazaya digər fazaların qarışığı kimi baxmaq mümkün olsun. Əks halda, o inkongruentdir. Əgər M -maye faza bərk fazalarla kongruent tarazlıqdadırsa, proses kongruent adlanır. Əgər faza tarazlıq prosesi zamanı bərk fazalarla inkongruent tarazlıqdadırsa, bu inkongruent proses adlanır.

Üçlü evtektikanın kristallaşma prosesi kongruentdir. Sərhəd əyrilərində mayədə eyni zamanda iki bərk fazanın kristallaşması da kongruent prosesdir. Üç bərk faza ilə kongruent tarazlıqda olan məhlulə monokenetik məhlul deyilir (şək. 5.34).

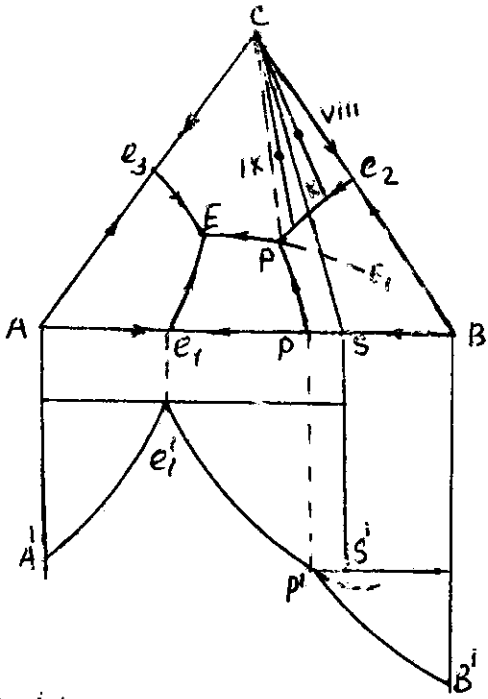
Şəkil 5.34 b -də isə məhlulun tərkibi üç bərk fazanın sosiyyəvi nöqtəsinin əmələ gətirdiyi üçbucaqdan kənarında yerləşir. Burada gedən prosesi müəyyən etmək üçün həmin nöqtələr birləşdirilir. Əmələ gələn dördbucaqlının diaqonalları- MV_2 və V_1V_3 -dir. Orada belə bir sxem üzrə dönən proses getdiyi hal ifadə edilir:



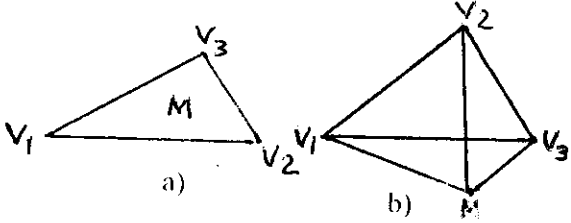
Əgər sistemdə istilik xaric olursa (soyuma), o zaman bir bərk faza, yəni V_2 həll olacaq, digər iki başqa faza isə V_1 və V_3 əksinə

V Fəsil

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



Şəkil 5.33. Inkonqruent ikili birləşmə əməli gəldikdə üçlü sistemin hal diaqramı



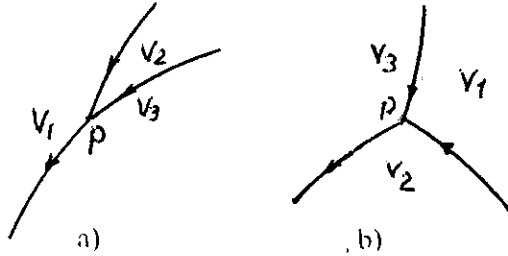
Şəkil 5.34. Maye (M) və üç bərk fazaların (V_1, V_2, V_3) vəziyyətləri: a) konqruent, b) inkonqruent hallar

Üçkomponentli sistemlər

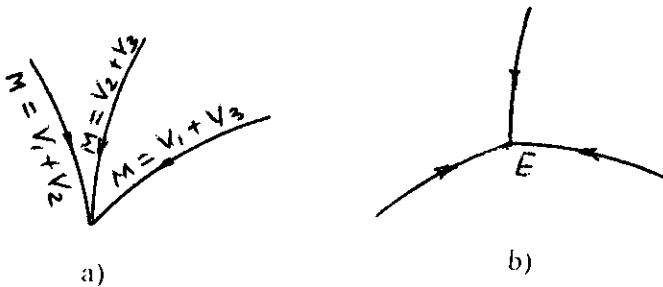
Nonvariant inkonkruent proses zamanı bəzi fazalar həll olub, digərləri isə kristallaşırsa, bu tarazlıq peritektik proses adlanır. Maye fazanın halını müəyyən edən nöqtə peritektik nöqtə və ya sadəcə olaraq, peritektika adlanır. Üç bərk faza ilə tarazlıqda olan məhlulu soyutduqda, bir faza həll olarsa,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

Bikenetik məhlul ilə istilik mübadiləsi olduqda $M+V_2 \leftrightarrow V_1+V_3$ tənliyi üzrə üç hal ola bilər:

1) məhlulu qızdırdıqda V_1 və V_3 bərk fazalarının hər ikisi eyni zamanda tam həll olur, bu zaman məhlulda V_2 qalacaq, yəni proses divariant olacaqdır. Bu halda səciyyəvi nöqtə V_2 -nin kristallaşma sahəsində yerləşdirməyə uğrayacaqdır.



Şəkil 5.35. İkiqat yüksəliş nöqtəsi: a) fəza, b) səthi diaqramda görünüşü



Şəkil 5.36. Üçlü eutektik nöqtə: a) fəza; b) səthi diaqramda görünüşü

V Fəsil

2) V_1 bərk fazası tamamilə həll olaraq məhlulə keçir, bu zaman V_2 , V_3 , M fazalarından ibarət monovariant tarazlıq baş verir, bu da V_2 və V_3 fazalarının sərhəd əyrisinə uyğun gələcəkdir.

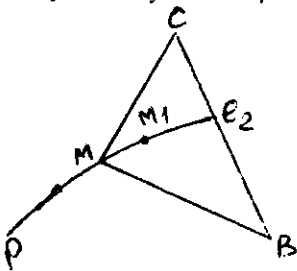
3) V_1 fazası həll olur, əvvəlcə bütünlüklə məhlulə keçir, bu zaman sistem üç fazadan, yəni $M+V_2+V_1$ ibarət olacaq, proses V_1 və V_2 bərk fazaların sərhəd əyrisi boyunca baş verəcəkdir.

Peritektik nöqtədən iki əyri üzrə temperatur artır, bir əyri üzrə isə azalırsa, belə peritektik nöqtəyə ikiqat artım nöqtəsi, ona müvafiq mayeə isə bikenetik məhlul deyilir (şək. 5.35). Həm də iki əyri üzrə temperatur azalan, bir əyri üzrə isə artan peritektik nöqtələr də məlumdur ki, onlara ikiqat enmə nöqtəsi, məhlulə sə trikenetik məhlul deyilir.

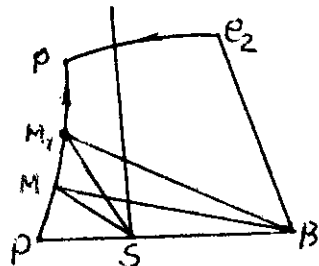
Şəkil 5.36-da müqayisə üçün likvidus sahəsinin üçlü evtektik nöqtə ətrafında fəza və müstəvi diaqramlarının təsviri verilmişdir. Hər üç sərhəd əyriləri nonvariant nöqtədən uzaqlaşdıqca yüksəlirlər və onlardan hər biri sistemdən istilik ayrıldıqca mayedən iki fazanın ayrılma prosesinə uyğun gəlir. Yuxarıda qeyd edildiyi kimi məhlul monogenekdir.

Üçlü evtektik nöqtə üçlü yüksəliş nöqtəsindən adlana bilər, ancaq bu termin istifadə olunmur.

Örüntülərin kristallaşması proseslərinin araşdırılması aşağıdakı nəticələri verir: 5.33-cü şəkildə e_1E əyrisi üzrə A və e_1E üzrə isə $A+C$ komponentlərin konqruent kristallaşmalar, lakin pP , E_1E və e_2P sərhəd əyriləri üzrə kristallaşma prosesinin xüsusiyyətlərini ayrı-ayrılıqda aydınlaşdırmaq məqsədilə əvvəlcə 5.33 şəkildəki e_2P əyrisi ayrıca böyüdülmüş halda 5.37-ci şəkildə təsvir edilmişdir.



Şəkil 5.37. İkonqruent birləşmə əmələ gəldikdə, e_2P əyrisi üzrə kristallaşma baş verən hal



Şəkil 5.38. pP əyrisi üzrə kristallaşma baş verən hal

Üçkomponentli sistemlər

Tutaq ki, e_2P əyrisi üzərində ikiqat doymuş M_1 məhlulu verilmişdir (şək. 5.37). Onu soyutduqda sistemin fiqurativ nöqtəsi M_1 -dən M_2 -yə doğru e_2P əyrisi üzrə hərəkət edəcəkdir. Alınmış mayenin tərkibi $M_2(IV)$ ondan çökən C və B komponentlərinin uyğun fiqurativ nöqtələri ilə birləşdirsək, BM_2C üçbucağı alınır ki, M_1 nöqtəsi həmin üçbucağın daxilində yerləşir. Buradan görünür ki, M_1 tərkibli maye fazə B , M_2 , C fazaları ilə konqruent tarazlıqdadırlar. Digər halda isə (şək. 5.38) pP əyrisi üzrə M_1 tərkibli maye soyudularsa, bu zaman M_2 -də B və S çökəcəkdir. M_2 nöqtəsini S komponentlərinin uyğun fiqurativ nöqtələri ilə birləşdirdikdə SM_2B üçbucağı alınır. Övvəlki haldan fərqli olaraq M_2 nöqtəsi bu üçbucaqdan kənarında yerləşir.

Deməli, M_1 tərkibli mayedən M_2 tərkibli mayeyə keçdikdə, B və S komponentlərinin çökməsi baş verir. Hansı proses getdiyini təyin etmək üçün S ilə M_2 -ni birləşdirib, M_1B diaqonalını alırlar. Bu zaman BM_2M_1S düzgün olmayan dördbucaqlısı əmələ gəlir. Burada SM_2 və BM_1 onun diaqonallarıdır. Onda belə nəticəyə gəlmək olar ki, soyuma zamanı $M_1+B = M_2 + S$ və ya qızdırıldıqda əks proses $M_2 + S = M_1+B$ baş verəcəkdir.

Lakin ilkin məhlul M_1 olduğundan ikinci proses baş vermir. PB əyrisi boyunca inkonqruent bikenetik proses gedir və B həll olur. S isə kristallaşır.

5.33-cü şəkildə təsvir olunan diaqramın digər elementlərində gedən proseslər sadə üçlü evtektik sistemdə konqruent birləşmə əmələ gələn halda olduğu kimidir. Yəni Ac_1Ee_3-A komponentinin, e_1EPe_2-C komponentinin, e_2PpB-B komponentinin, e_1ePp və S birləşməsinin kristallaşma sahələridir. E üçlü evtektik nöqtə olmaqla, orda $A + S + C$ ilə üçlü evtektik maye konqruent tarazlıqda olur. e_1E sərhəd əyrisi boyunca $A + S$, e_1E -boyunca $A + C$ ikinci kristallaşmaları gedir.

PE sərhəd əyrisi boyunca temperatur P -dən E -yə doğru azalacaqdır. Çünki birləşdirici düz xətt EP əyrisini kəsmir. Lakin diaqramda B və S komponentlərinin və SC birləşdirici düz xəttin əmələ gətirdiyi üçbucaqlar yaxınlığında orintilərin kristallaşması yalnız xüsusi halda gedəcəkdir. Bu prosesi izləmək məqsədilə şəkil 5.39-da bu hissə 5.33-dəki diaqrama uyğun olan müvafiq işarələrlə böyüdülmüş halda verilmişdir.

V Fəsil

Övvələ A-B-C sistemində birləşdirici düz xəttin əmələ gətirdiyi üçbucaqları nəzərdən keçirək. Ərintilər SCB üçbucağı sahəsində yerləşirsə, sistem tam kristallaşmadan sonra B, S və C komponentlərinin qarışığından, SCA üçbucağı sahəsində mövcud olanlar isə, A, S, C komponentlərinin qarışığından ibarət olacaqdır. Bunu nəzərə alaraq B və S komponentləri ətrafında əmələ gələn ərintilərin kristallaşmasını müəyyən etmək olar.

B-nin kristallaşmasına gəldikdə diaqramdan görüldüyü kimi mövcud olduğu sahəni SC birləşdirici xətt iki hissəyə bölür: Ske₂B və SKPp dördbucaqları. Son kristallaşma həddində birincidə S, birləşməsi B və C; ikincidə isə yenə də S, A və C komponentlərinin qarışıqları əmələ gəlir. Əgər fiqurativ nöqtə Ske₂B sahəsində BP xəttindən sağda yerləşirsə, (5.39-cu diaqramda I nöqtə) o zaman ilkin kristallaşma zamanı B komponenti bərk hala keçəcək və maye fazanın fiqurativ nöqtəsi B komponentinin təmiz halı istiqamətindən əks tərəfə BI şüası boyunca a nöqtəsinə doğru hərəkət edəcəkdir, a nöqtəsində konkruent proses başlayacaq, B ilə yanaşı C komponenti də bərk hala keçəcək və M fazanın səciyyəvi nöqtəsi P-ə doğru hərəkət edəcəkdir, burada nonvariant peritektik proses başlayır, yəni B həll olur, S birləşməsi və C komponenti bərk hala keçir. Lakin I nöqtəsi CS xəttindən solda olduğu üçün B-nin müəyyən miqdarı $A + B = S$ reaksiyası üzrə S birləşməsini əmələ gətirmək üçün A ilə birləşdikdən sonra artıq qalır. Ona görə də bərkimə prosesi üç qarışıqın S, B və C əmələ gəlməsilə E nöqtəsində başa çatır.

BfS üçbucağı sahəsində yerləşən II ərintisinin kristallaşması aşağıdakı kimi baş verir. M fazanın tərkibi B II şüası üzrə pP sərhəd öyrisinə doğru hərəkət edəcək i nöqtəsinə çatana monovariant inkonkruent proses başlayacaq, B həll olacaq S ilə çökəcəkdir, səciyyəvi nöqtə pP sərhəd öyrisi boyunca P-ə doğru hərəkət edəcəkdir. P nöqtəsində nonvariant peritektik proses başlayacaqdır. B həll olacaq, S və C ayrılacaqdır. Lakin II nöqtəsi SC birləşdirici düz xəttindən sağda yerləşdiyi üçün I-də olduğu kimi proses P nöqtəsində S, C və B-nin qarışığının kristallaşması ilə tamamlanır. Çünki II ərintidə B-nin miqdarı çox olduğundan A komponenti tam sərf olaraq S birləşməsi əmələ gəlir, B isə artıq qalır.

B komponentinin mövcudluğu sahəsindəki digər, yəni SC birləşdirici düz xətdən solda olan ərintilərin kristallaşmasını

Üçkomponentli sistemlər

araşdırmaq üçün SKPp sahəsində S ilə P nöqtələrinin birləşdirilməsi lazımdır. Nəticədə iki üçbucaq alınır: SPK və SPP.

Nəzərə alsaq ki, III nöqtəsi tərkib etibarilə SPK üçbucağında və PS xəttindən yuxarıda yerləşir. PB düz xətti SKPp dördbucaqlını iki SPf və sPK üçbucaqlara bölür: ikinci üçbucaqda olan III nöqtəsində maye fazanın kristallaşması zamanı B komponenti çökəcək, maye fazanın tərkibi BIII şüası üzrə a nöqtəsində e_2E sərhəd əyrisini kəsəcəkdir. Nəticədə a nöqtəsində monovariant konqruent proses başlayacaq. B və C komponentləri çökəcəkdir. M tərkibli fiqurativ nöqtə P-yə doğru hərəkət edəcəkdir. P nöqtəsində nonvariant peritektik proses başlayır: B həll olur S və C ilə çökür. Bura qədər proses I və II ərintilərdə olduğu kimi baş verir. Lakin burada B həll olub qurtarır, mayədə isə A-nın artığı qalır. III nöqtəsinin birləşdirici düz xətdən solda yerləşdirilməsi ilə izah edilir. Deməli M+S+C arasında tarazlıq başlayır və mayenin tərkibini səciyyələndirən nöqtə P-dən E-ə doğru hərəkət edir. E nöqtəsində üçlü nonvariant evtektik proses başlayır və sistem A+S+C-dən ibarət qarışıq halında bərk hala keçir.

Diagramda SPK üçbucağında yerləşən IV fiqurativ nöqtəsi PB xəttindən aşağıda yerləşir, yəni SPf üçbucağına düşür. E kristallaşdıqca maye fazanın tərkibi B_i üzrə i nöqtəsinə yaxınlaşır. İnkonqruent proses başlayır: B-nin kristallaşma prosesi onun həll olması və S-in ayrılması ilə özəz olunur. Mayenin fiqurativ nöqtəsi pP əyrisi boyunca i-dən P-ə doğru hərəkət edir. P nöqtəsində IV fiqurativ nöqtəyə uyğun mayenin tərkibinə müvafiq bərk fazanı tapmaq üçün P ilə IV-ü birləşdirərək, uzadılır və üçbucağın AB tərəfini kəsən D nöqtəsi alınır. Bu nöqtə S-dən sağda olduğu, eyni zamanda IV nöqtə SC xəttindən solda yerləşdirildiyi üçün üçlü peritektik proses başlayır və B komponenti fazaya keçərək çevrilməyə uğrayır. S əmələ gəlməsinə sərf olunaraq tam qurtarır. Sonra, maye faza PE sərhəd əyrisi ilə P-dən E-ə doğru hərəkət edəcək və proses üçlü evtektikada A, S, C komponentlərinin birgə kristallaşması ilə qurtaracaqdır.

V ərintisinin tərkibi SP xətti üzərinə düşür. Bu tərkib özünü IV halında olduğu kimi aparır, lakin maye faza P nöqtəsinə çatanda, bərk fazanın tərkibi S-ə uyğun gəlir. Bu o deməkdir ki, P nöqtəsində sistem P tərkibli mayedən və S birləşməsindən ibarət olur. B komponenti bütünlüklə həmin nöqtədə reaksiyaya girərək, S

V Fəsil

birləşməsinə keçir. Deməli, burada peritektik proses mümkün deyildir. Ona görə də birdən-birə monovariant proses başlayır: S və P kristallaşır və mayenin tərkibini səciyyələndirən nöqtə P-dən E-ə doğru hərəkət edir və E-də nonvariant evtetik proses başlayaraq $E \leftrightarrow A+S+C$ reaksiyası üzrə gedir.

VI nöqtəsi komponentinin sahəsində və PSp üçbucağında yerləşdiyi üçün ilkin olaraq, B ayrılacaq və B₁ xətti üzrə maye fazanın tərkibi Pp sərhəd əyrisinə doğru hərəkət edir və burada inkonqruent monovariant proses başlayır, yəni B həll olur, S birləşməsə isə kristallaşır. SE düz xətti üzərində h nöqtəsinə çatanda B tama sərf olunaraq tükənir və sistem M+S ibarət divariant prosesə keçərək S ayrılması baş verir. M fazanın tərkibini, S nöqtəsinə VI xətti ilə birləşdirməklə təyin etmək olar. O, halda e nöqtəsində PE sərhəd əyrisini kəsir. Burada monovariant tarazlıq yaranaraq S və C-nin birlikdə ayrılması baş verir və mayenin tərkibi $e \rightarrow E$ istiqamətində dəyişikliyə uğrayır.

Əgər fiqurativ nöqtə PSp üçbucağında ES düz xəttindən aşağıda yerləşirsə (VII), belə ərinti VI halında olduğu kimi analoji xassəyə malik olacaqdır. Lakin divariant prosesdən sonra ərinti PE sərhəd əyrisi ilə deyil, e₁E sərhəd əyrisi ilə Sn xətti boyunca tarazlıqda olacaqdır. Odur ki, n nöqtəsində S ilə A birlikdə bərkiməyə başlayır. Səciyyəvi nöqtə e₁E əyrisi ilə E-ə doğru hərəkət edəcək və sistem son mərhələdə A+S+C-dən ibarət qarışıq halında bərk hala keçir.

CPe₂ üçbucağında olan ərintilərin kristallaşması iki yolla gedəcək. Birinci CS birləşdirici düz xətdən sağda olan ərintilər, məsələn VIII (şək. 5.33) CK₁ şüası üzrə C ayrılır, K₁ nöqtəsində monovariant proses başlayır: C ilə B çökür. Maye fazanın tərkibi e₂P sərhəd əyrisi ilə P nöqtəsinə doğru gedir və burada üçlü peritektik proses başlayır: B həll olur S və C isə ayrılır. Lakin B çox olduğundan tam həll olmaya uğramır, maye faza qurtarır və sistem P nöqtəsində S, C və B-dən ibarət qarışıq halında kristallaşır. Xəssə etibarilə bu I ərintisinə oxşayır, lakin fərq orasındadır ki, ilkin kristallaşan B deyil C komponenti olur.

IX ərintisinin PCK üçbucağının daxilində olduğu nəzərə alınsa, onun kristallaşması II ərintisinin bərk hala keçməsinə oxşardır, son qarışıq S, C və A-dan ibarətdir. Lakin burada ilkin olaraq C kristallaşır.

Üçkomponentli sistemlər

Bütün bu ərintilərin soyuma əyrilərini qurarkən, evtektik və peritektik nonvariant proseslərdə soyuma əyrisinə üfqi dayanma, qalan digər proseslər zamanı isə sıx xətt alınmalıdır.

Mikroquruluş tədqiq edilərkən nəzərə alınmalıdır ki, peritektik proses zamanı həll olan fazanı ayrılan faza əhatə edir, ona görə də mübadilə çətinləşir. Bu isə peritektik – inkonqruent proseslərdə tarazlığının amilərinin dəf edilməsi ilə, yaranması səbəbi ilə əlaqədardır.

5.5.5. Politermik və izotermik proseslər

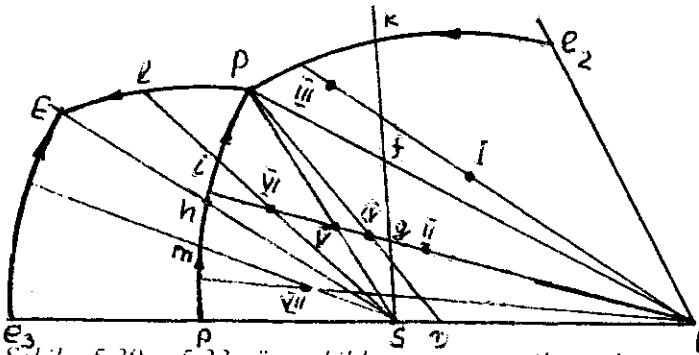
Üç komponentli A – B – C sisteminin üç ikili sistemlərindən birində inkonqruent əriyən birləşmə əmələ gələn halda $a^I b^I$ kəsiyinin hal diaqramını qurmaq üçün ona müvafiq miqyasla xətt təyin edərək (ab) temperatur oxunu (şəkil 5.40) çəkirik. Üçlü evtektik sistemlərin politermik kəsiklərinin diaqramlarının qurulduğu ardıcılıqla $a^I b^I$ kəsiyinin politermik diaqramının qurulması ilk əvvəl likvidus əyrilərinin qurulması ilə başlayır.

5.40 a şəkildən görüldüyü kimi ab kəsik A – B – C sisteminin likvidusunun monovariant əyrilərini a, III, V və b nöqtələrində kəsir. Bu nöqtələr, temperaturları nəzərə alaraq ab kəsiyinə köçürülsə müvafiq olaraq a^I , III^I, V^I və b^I nöqtələri alınır (şəkil 5.40 b). Bu nöqtələrin birləşdirilməsindən A komponenti üçün a^I , III^I, S birləşməsi üçün III^I, V^I; B komponenti üçün V^I – b^I kristallaşma əyriləri alınır. Bunlar müvafiq olaraq A, S və B-nin doymuş məhlullarının əyriləri adlanırlar.

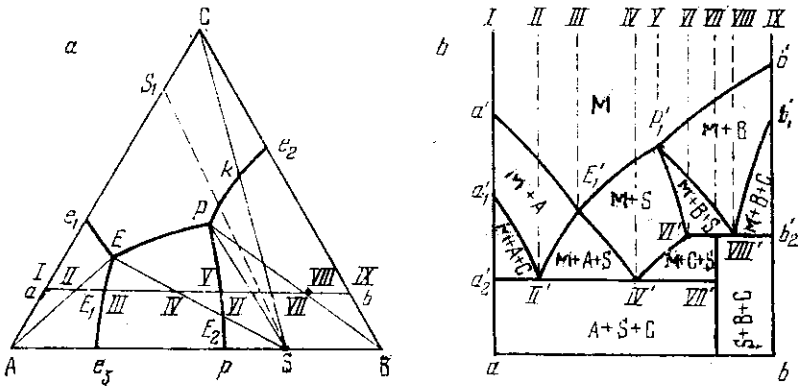
Sistem üç kondensə edilmiş olduğundan və bir ikili sistemdə inkonqruent əriyən birləşmə əmələ gəldiyindən iki nonvariant üçlü nöqtəyə, yəni üçlü evtektikaya və üçlü peritektaya malik olmalıdır. Ona görə də diaqramın solidus hissəsindən iki izotermik müstəvi keçməlidir ki, bunların proyeksiyası səthi diaqramda iki üfqi xətlə müəyyənləşdirilir. Üçlü evtektik prosesi əks etdirən nöqtə üfqi xətdən aşağıda temperaturdan – I^I nöqtəsindən başlanır və VII^{II}-də, yəni birləşdirici düz xətlə kəsiyin toxunma nöqtəsində qurtaracaq, (şəkil 5.40) VII^{II} - VII^I vertikalı üzərində yerləşir. Üçlü peritektik prosesi əks etdirən üfqi xəttin başlanğıc şüasının ab kəsiyini ayıran VII nöqtəsində başlayaraq IX nöqtəsində qurtarır. VI^I - IX^I üfqi

V Fəsil

Bu nöqtədə B-nin kristallaşmasından sonra üçüncü kristallaşma başlayacaq, yəni bu halda kristallaşma baş verməyəcəkdir.



Şəkil 5.39. 5.33-cü şəkildə təsvir edilən diaqramda B komponentinin və S birləşməsinin sahələri



Şəkil 5.40. İkili inkonqruent birləşmə əmələ gələn üçlü sistemin (a) və ab politermik kəşiyinin hal diaqramı (b)

Birinci və ikinci kristallaşma gedən sahələri sərhədləndirmək üçün yan tərəfdə ikinci kristallaşma başlanan a' nöqtəsilə ikinci kristallaşmanın getmədiyi II' nöqtəsini $a'' - II'$ əyrisi ilə birləşdirilir. Bu əyri həm də II və III xətlərin arasındakı orientiləridə S-inkonqruent A ilə tarazlıqda olduğu sahəni $A + C + M$ sahəsindən ayırır, III və IV birləşdirərək, bu iki sahə sərhədləndirilmiş olur.

Üçkomponentli sistemlər

I – IV arasında yerləşən ərintilərin ikinci kristallaşmalarını müəyyənləşdirmək üçün E və P üçlü nonvariant nöqtələrlə təmiz komponentləri və tərkibini şüalarla birləşdirmək tələb olunur bu zaman AI II üçbucağındakı ərintilərdən A + C, AEIII və III E IV-dəki ərintilərdən isə A+S kristallaşacaqlar. Bu hal diaqramında müvafiq olaraq I II, II IV ilə təsvir olunurlar.

S birləşməsi iştirak edən üçlü eitektikaya uyğun ərintilərin ikinci kristallaşmasını izləmək üçün E şüası çəkilir. Bu şüa verilmiş ab kəsiyini IV nöqtədə kəsir. Bu nöqtədə birinci S və üçüncü S + A + C kristallaşır, bu halda ikinci kristallaşma baş vermir. III' IV' əyrisi birləşməsinin birinci kristallaşmasını onun ikinci kristallaşması sahəsi ilə sərhədləndirilir. IV nöqtəsindən sonrakı ərintilərin II və III kristallaşmalarını nəzərdən keçirək. IV' nöqtəsinin V'VI' əyrilərilə birləşdirilir. Birləşməsinin ikinci kristallaşması V – VIII' əyrisi ilə B komponentinin ilkin kristallaşması sərhədləndirilir.

Diaqramdan görüldüyü kimi V'VI'VIII' sahəsinin M + B + C ibarət olduğu məntiqi olaraq nəticələnir. Bu toxunan sahələr qaydasının tətbiqi və 5.1. cədvəlindən istifadə edərək sübut oluna bilər. B komponentinin ilkin kristallaşması üçlü peritektik prosədə başlayır və bu zaman həll olur, nəticədə S + C ayrılır. Ona görə də bu prosesin sonunda, yəni VI'VIII' aşağıda B qurtarır və M + S + C tarazlıqda olur (IV'VI'VII'VIII'). VI ərinti PS şüası ilə kəsiyin görüldüyü nöqtəyə düşdüyündən S ilkin kristallaşmasının son həddi olmalıdır. Ona görə də kəsiyin diaqramında S-in birinci kristallaşmasının sərhəddi IV'VI' əyrisi ilə təsvir edilir.

IV – VII ərintilərdə B miqdarı az olduğundan və onun bütünlükdə miqları S birləşməsinin əmələ gəlməsi üçün sərf edilib tükəndiyindən ikinci kristallaşmada maye (ərinti ilə S + C tarazlıqda iştirak edəcəkdir IV'VI'VII'VIII' sahəsi) VIII – IX ərintilər PB şüasından sağda və PBO, üçbucağında yerləşdiyi üçün M + B + C tarazlıqda olacaqlar.

İndi isə üfqi yəni izotermik kəsiklərin hal diaqramlarına baxaq. Bunun üçün A-B-C sisteminin B-C ikili sisteminə inkonkruent əriyən birləşməsi olduğunu nəzərə alaraq, izotermik kəsikləri nəzərdən keçirək.

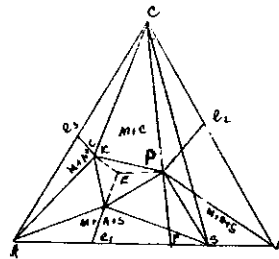
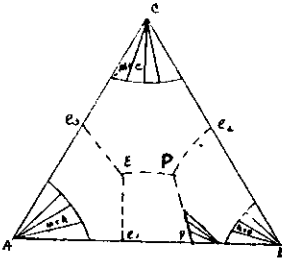
İzotermiqlərin quruluşu seçilmiş temperaturlarla müəyyən edilir:

a) t_1 – izotermiqlərin temperaturu üçlü eitektik və peritektik nöqtələrin temperaturdan yuxarı, komponentlərin ərimə və ikili

V Fəsil

peritetik nöqtənin malik olduğu temperaturlardan aşağıdır. İzotermik diaqramında maye və bərk fazanın iştirakı ilə dörd iki fəzalı sahə və çox böyük maye faza sahəsi mövcud olacaqdır (şəkil 5.41). Aydın təsviri yaratmaq üçün şəkildə nəzərdə tutulan sistemin likvidusu qarış xətlərlə verilmişdir.

b) digər izotermik xəsinin t_2 -temperaturu üçlü peritektik temperaturu ilə eyni üçlü evtetik nöqtənin temperaturundan isə yuxarıdadır (şok. 5.42).

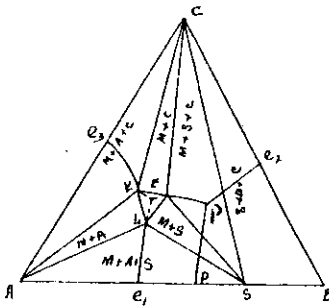


Şəkil 5.41 A-B-C kondensə olunmuş sistemin izotermik xəsinin hal diaqramı

Şəkil 5.42 A-B-C kondensə olunmuş sistemin izotermik xəsinin hal diaqramı

Bu zaman bir fəzalı maye faza üçlü peritektikadan başlayaraq evtetik nöqtənin ətrafında qalacaqdır (K, L, P).

Şəkil 5.43. A-B-C kondensə olunmuş sistemin izotermik xəsinin hal diaqramı



Üç iki fəzalı sahə olacaqdır: M+C (CKP), M+A (AKL) və M+S (SLP). Bunlardan başqa pP xətti boyunca iki fəzalı M+B sahəsi vardır.

Mayenin iştirakı ilə iki üç fəzalı sahə olacaqdır: M+A+C (ACK) və M+A+S (ASL) və iki üç fəzalı sahə M+B+S (SBP) və M+B+C (CBP) qarışaraq dörd fəzalı

Üçkomponentli sistemlər

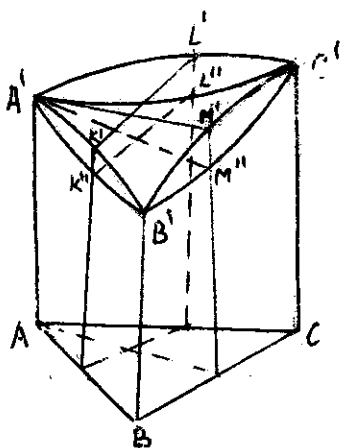
$B+S+C+M$ əmələ gətirir ki, bundar da nəticədə üç bərk faza şəklində kristallaşirlar $S+B+C$

c) nəhayət t_3 -izotermi temperaturu üçlü evtektik temperatur ilə üçlü peritektik temperaturun aralıq qiymətinə malik olduqda izotermik kəsiyin hal diaqramı, 5.43-cü şəkildə verilmiş diaqramda təsvir olunur. Bu izotermik kəsiyin t_3 -izotermindən fərqi orasındadır ki: bir fazalı maye üçlü evtektika ətrafında daha kiçik sahədə mövcud olur (KLN). İki fazalı sahələr daha da kiçilir. Mayenin iştirakı ilə üç fazalı sahələrdən biri $M+B+S+C$ maye faza tam kristallaşaraq, üç fazalı bərk sistemə çevrilir $B+S+C$. Ona görə ki, t_3 -üçlü peritektik temperaturdan aşağıdır. İzotermiəri birləşdirərək, temperatur oxunu bərpa etsək sistemi politermik fəza diaqramı şəklində təsvir etmək mümkündür. Bu diaqram hər üç ikili sistemdə bərk məhlul əmələ gəlməyən hala oxşar olacaqdır.

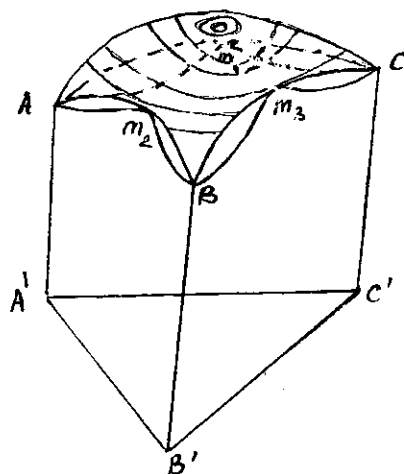
5.6. Bərk məhlullarla kristallaşan üçlü kondensə olunmuş sistemlərdə hal diaqramları

Bərk məhlul əmələ gələn üçlü kondensə olunmuş sistemlərdə bir neçə variantlar ola bilər. Bu variantların sayı əsasən ikili sistemlərdəki qarşılıqlı təsirin xarakteri ilə müəyyənləşdirilir. Əgər üçlü sistemi əmələ gətirən üç ikili $A - B$, $B - C$ və $A - C$ sistemlərin hər üçündə arasıkəsilməz bərk məhlullar əmələ gələrsə, burada ekstremumların olması və onların xarakterindən asılı olaraq, hal diaqramının görünüşü də dəyişəcək. Əgər üçlü sistemdə maye və bərk halda tam həllolma varsa, onda soyudulma əyrisi aşağıdakı üç budaqdan ibarət olacaqdır: 1. Mayenin, 2. Maye ilə bərk halın, 3. Bərk halın əyriləri. Burada nonvariant proses gətmədiyindən soyuduma əyrisində dayanmalar baş verməyəcəkdir, yə'ni diaqramda bu hala uyğun həndəsi təsvir olmayacaqdır.

Fərz edək ki, hər üç ikili sistemdə ekstremumsuz bütün qatılıqlarda bərk məhlul əmələ gəlmişdir. Yə'ni Rozeboma görə I növ. Bu hala uyğun üçlü kondensə olmuş sistemin fəza diaqramının təsviri şəkil 5.44-də verilmişdir. Burada hər üç ikili sistemin likvidusu səthindən üçlü sistemin likvidusu, hər üç ikili sistemin solidusundan isə üçlü sistemin solidusu keçir. Hər iki üçlü sahələr nisbətən aşağı temperaturda əyriyən komponentdən başlayaraq, yüksəkdə əyriyə doğru dəyişəcəkdir.



Şəkil 5.44. İkili sistemdə Rozeboma görə birinci növ arastkəsilməz bərk məhlulu olan üçlü sistemin fəza diaqramı



Şəkil 5.45. İkili sistemdə maksimumla arastkəsilməz bərk məhlul əmələ gələn halda üçlü sistemin fəza diaqramı

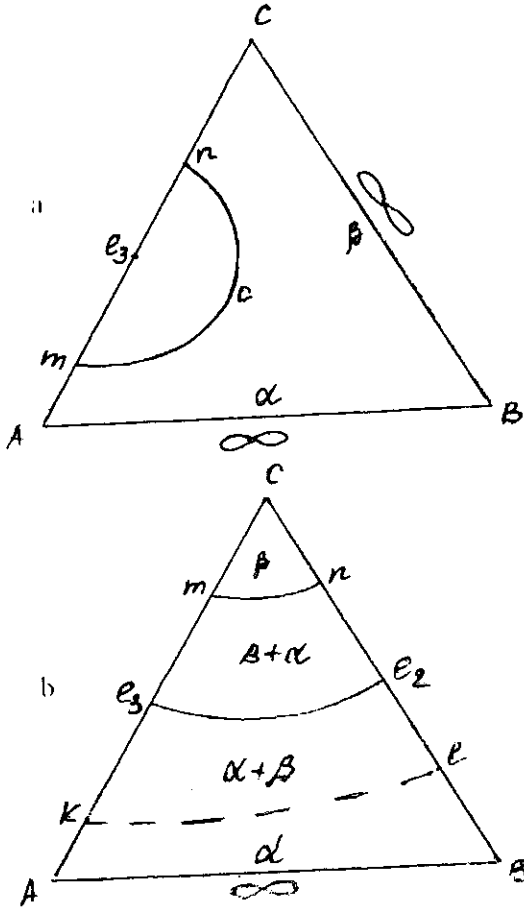
Fərz edək ki, hər üç sistemdə əmələ gələn bərk məhlullar maksimum əmələ gətirən diaqrama, yəni Rozeboma görə II növ hala uyğun əmələ gəlir (şəkil 5.45). Bu zaman üçlü sistemin likvidusunda maksimum əmələ gəlir ki, bu öz başlanğıcını ikili sistemlərin likvidusundan götürür. Şəkil 5.45-dən görüldüyü kimi maksimumda üçlü sistemin likvidus və solidus səthləri görüşəcəkdir. Fəza diaqramının aşağısında A – B – C üçbucağında həmin sistemin hal diaqramının proyeksiyası səthi diaqram şəklində verilmişdir.

Minimumla tamamlanan halda isə bütün sahə boyunca həllolma baş vermədiyindən üç ikili sistemin əmələ gətirdiyi hal diaqramı şəkil 5.45-də təsvir edilən halda olacaqdır. Yeganə fərq ondan ibarətdir ki, burada üçlü maksimum deyil, üçlü minimum əmələ gəlir. İkili sistemlərin hər üçündə müxtəlif növ bərk məhlul əmələ gələ bilər və beləliklə, müxtəlif variantlarda diaqramlar əmələ gəlməsi mümkünlüyünü aydınlaşdırmaq lazım gəlmir.

İkili sistemlərin birində, hər ikisində və nəhayət hər üçündə məhdud həllolma olan sistemlərin hal diaqramının proyeksiyası 5.46-cı şəkildə verilmişdir. Şəkil 5.46 a-dan görüldüyü kimi A – B,

Üçkomponentli sistemlər

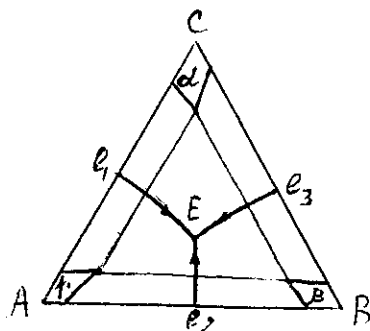
B - C ikili sistemlərdə bütün sahə boyunca ardıcıl bərk məhlullar əmələ gəldiyi halda A - C sistemində Rozeboma görə V növ məhdud həlləlmə baş verir. mnc sahəsi daxilində iki bərk məhlulun $\alpha + \beta$ mexaniki qarışığı kristallaşacaqdır. A komponentinin B-də bərk məhlulu (α) və C komponentinin B-də bərk məhlulu (β).



Şəkil 5.46. Üçlü kondensə olmuş sistemlərdə ikili sistemlərin arasıkəsilmiş və məhdud həlləlməsinin təsvir edən hal diaqramı: a) iki sistemdə, b) bir sistemdə arasıkəsilmiş bərk məhlul olmasının proyeksiyasının təsviri verilmişdir

V Fəsil

Şəkil 5.46 b-də A – B ikili sistemində Rozeboma görə I növ bərk məhlul qalan digər iki ikili sistemlərdə V növ məhdud həllolma olan A – B – C sisteminin hal diaqramının proyeksiyası təsvir edilmişdir. Göründüyü kimi mCn sahəsində C də A və B komponentlərinin bərk məhlulu (β) kristallaşır. mne₂e₃ sahəsində β ilə α e₂e₃kl. sahəsində $\alpha+\beta$ bərk məhlulların mexaniki qarışığı yerləşir. ABk isə α bərk məhlulları sahəsidir ki, bu da A və B komponentləri arasında arasıkəsilməz həllomanın olduğunu əks etdirir. Nəzərdən keçirilən variantlara uyğun olaraq, ikili sistemlərdə müxtəlif növ həllolma olduğunu nəzərə alaraq, digər üçlü sistemlərin də hal diaqramının həndəsi təsvirini müəyyonlaşdırmaq lazımdır. Nəhayət, hər üç sistemdə V növ məhdud həllolma olan üçlü sistemin hal diaqramı 5.47-cı şəkildə təsvir edilir. Göründüyü kimi diaqramda üç bərk məhlulun kristallaşma sahələri təmiz komponentlərin fiqurativ nöqtələrində birləşirlər. Üçlü evtektikanın ətrafında təsvir edilən üçbucaq daxilində üç bərk məhlul ($\alpha+\beta+\gamma$) tarazlıqda olacaqdır.



Şəkil 5.47. Hər üç sistemdə V növ Rozeboma diaqramı üzrə bərk məhlul əmələ gəlməsini təsvir edən üçlü kondensləşmiş sistemin hal diaqramı

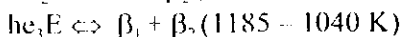
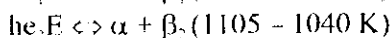
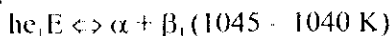
5.6.1. Real diaqramlar

Şəkil 5.48-də AgGaSe₂ – GaSe – Ga₂Se₃ sisteminin likvidus səthinin proyeksiyası verilmişdir (prof. M.B.Babanlı və b., 2001). Şəkildən göründüyü kimi likvidus səthi üç sahədən ibarətdir və

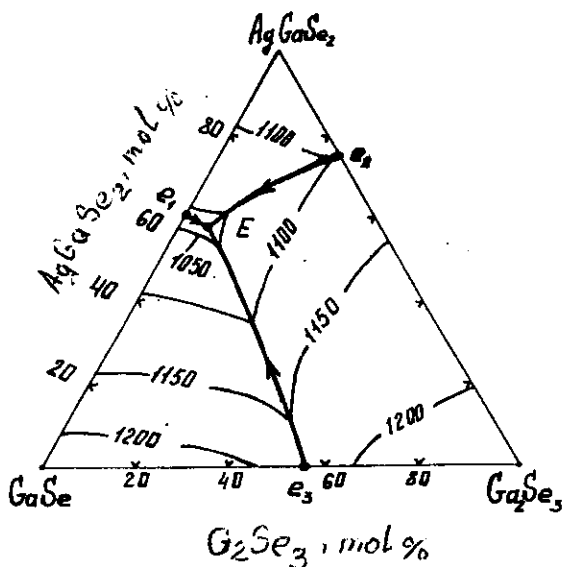
Üçkomponentli sistemlər

onlar ilkin komponentlər əsasında α , β_1 və β_2 bərk məhlulların ilkin kristallaşma sahələridir.

Həmin səthləri sərhədləndirən e_1E , e_2E və e_3E ayrıları aşağıdakı monovariant tarazlıqları əks etdirir:



Hər üç kristallaşma sahəsinin bir -birinə toxunduğu E nöqtəsi üçlü eitektika nöqtəsidir və $L_{\pm} \leftrightarrow \alpha + \beta_1 + \beta_2$ monovariant tarazlığa uyğundur.



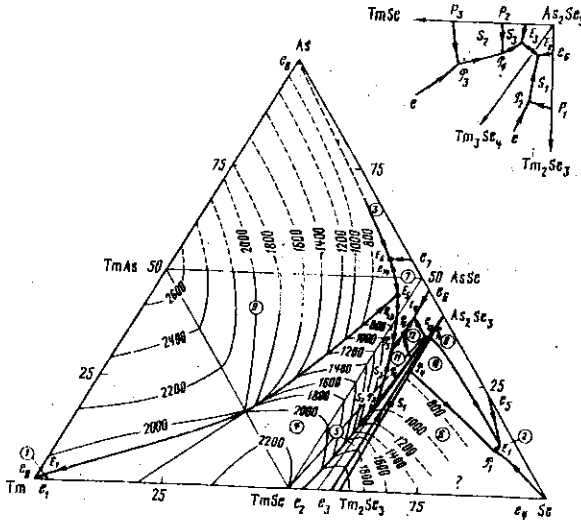
Şəkil 5.48. $AgGaSe_2 - Ga_2Se_3 - GaSe$ sisteminin likvidus səthinin proyeksiyası. İlk kristallaşma sahələri: 1 - $\alpha(AgGaSe_2)$; 2 - $\beta_1(Ga_2Se_3)$; 3 - $\beta_2(GaSe)$

Tm - As - Se üçlü sisteminin likvidus səthinin proyeksiyası şəkil 5.49-da verilmişdir (Prof. T.M.İlyasov və b., 1992). Üçlü sistem 7 tabeli üçlü sistemə trianqulyasiya olunur və orada yeddi üçlü eitektik ($E_1 - E_7$) və altı üçlü peritektik ($P_1 - P_6$) nonvariant

V Fəsil

tarazlıq reaksiyaları baş verir. Sistemdə 12 ilkin kristallaşma sahələri çəkilmişdir. Onlardan üçü başlanğıc komponentlərin ilkin kristallaşma sahələrinə cavab verir. Tm - As - Se üçlü sistemində $TmAsSe_6$, $TmAs_3Se_4$ və $TmAs_2Se_3$ tərkibli birləşmələri aşkar edilmişdir.

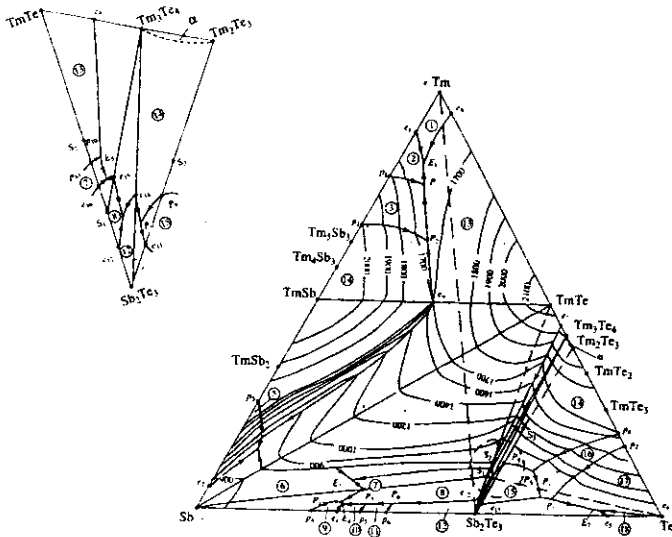
Şəkil 5.50 - də Tm - Sb - Te üçlü sisteminin likvidus səthinin proyeksiyası təsvir edilmişdir (prof. F.M.Sadiqov və b., 2002). Sistemdə konqruent əriyən $TmSb_3Te_2$ tərkibli üçlü birləşməsinin əmələ gəlməsi üçlü sistemi mürəkkəbləşdirir. $TmSb_3Te_2$ birləşməsi də sistemin trianqulyasiyasında iştirak etdiyi üçün Tm - Sb - Te üçlü sistemi səkkiz tabeli üçlü sistemə ayrılır.



Şəkil 5.49. Tm-As-Se üçlü sisteminin likvidus səthinin proyeksiyası. İlkin kristallaşma sahələri: 1 - Tm; 2 - Se; 3 - As; 4 - $TmSe$; 5 - Tm_3Se_4 ; 6 - Tm_2Se_3 ; 7 - $AsSe$; 8 - As_2Se_3 ; 9 - $TmAs$; 10 - $TmAsSe_6$; (S₁); 11 - $TmAs_3Se_4$ (S₂); 12 - $TmAs_2Se_3$ (S₃).

Üçkomponentli sistemlər

Üçlü sistemdə 18 ilkin kristallaşma sahəsi çökülmüşdür. Onlardan üçü başlanğıc komponentlərin ilkin kristallaşma sahəsinə aiddir, hansı ki, bu sahə $Sb \rightarrow Tm \rightarrow Te$ sırası üzrə azalır. Sistemdə ön böyük sahəni $TmFe$ (~52%) tutur. $Tm - Sb - Te$ üçlü sistemində 16 nonvariant tarazlıq reaksiyaları baş verir ki, bunlardan $E_1 - E_7$ -- üçlü eutektik nöqtələrə, $P_1 - P_8$ üçlü peritektika nöqtələrə uyğundur. Sistemdə $TmSb_4Te_7$ və $TmSbTe_1$ tərkibli üçlü birləşmələr əmələ gəlir.



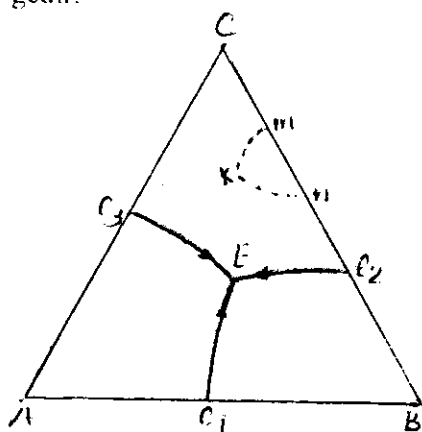
Şəkil 5.50. $Tm - Sb - Te$ üçlü sisteminin likvidus səthinin proyeksiyası. İlkin kristallaşma sahələri: 1 - Tm ; 2 - Tm_5Sb_3 ; 3 - Tm_7Sb_5 ; 4 - $TmSb$; 5 - $TmSb_2$; 6 - Sb ; 7 - $TmSb_3Te_1 (S_1)$; 8 - $TmSb_4Te_7 (S_2)$; 9 - γ ; 10 - β' ; 11 - β ; 12 - Sb_3Te_3 ; 13 - $TmTe$; 14 - $\alpha(Tm_3Te_4 + Tm_2Te_2)$; 15 - $TmSbTe_1 (S_3)$; 16 - $TmTe_2$; 17 - $TmTe_3$; 18 - Te .

5.7. Maye halda məhdud (qismən) həllolma olan üçlü kondensə olunmuş sistemlərin hal diaqramları

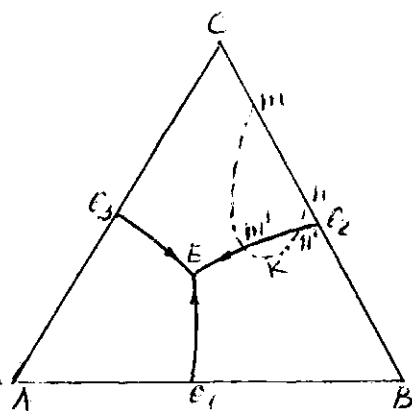
Fərz edək ki, A – B – C-dən ibarət üçlü sadə evtektik sistemdə B – C sistemində maye halda məhdud həllolma mövcuddur, monotektikanın proyeksiyasını üçlü sistemin səthi diaqramında m_n ilə işarə etsək, belə sistemin hal diaqramının proyeksiyasının görünüşü şəkil 5.51-dəki kimi olacaqdır. Burada üçlü sadə evtektik sistemin bütün elementləri ilə yanaşı m_n sahəsi maye halda məhdud həllolmanı öks etdirir. Burada üçfazlı monotektik proses gedir.



M₁ nisbətən C komponenti ilə zəngindir; M₂ isə C komponenti ilə daha az zəngindir. Burada 3 faza və 3 komponent olduğundan tarazlıq nonvariantdır. Sistemi soyutduqda (1) proses soldan sağa gedir.



Şəkil 5.51. B-C sistemində maye halda məhdud həllolma olan üçlü kondensləşmiş sistemin səthi diaqramı



Şəkil 5.52. Maye fazada məhdud həll olma sahəsinin B və C komponentlərinin və ikinci kristallaşma əyrisinin kəsməsi zamanı üçlü kondensləşmiş sistemin hal diaqramı

Fərz edək ki, maye halda təbəqələşmə sahəsi iki komponentin C və B sahəsində müşahidə olunur və ikinci kristallaşma e₂E əyrisini

Üçkomponentli sistemlər

kəşir. Bu halda əyri üzrə dörd fazalı nonvariant tarazlıq $M_1 \leftrightarrow C + B + M_2$ tənliyi üzrə gedəcəkdir. Soyutduqda müvazinət sağa, endotermik proses zamanı isə sola yönələcəkdir. Eyni zamanda burada birinci halda müşahidə edilən monovariant monotektik proses gedəcəkdir. Təbəqələşmə sahəsi üçlü eutektikanın əhatə edə bilməz. Ona görə ki, bu zaman beş faza müvazinətdə olmalı idi ($M_1 \leftrightarrow M_2 + A + B + C$) lakin üçlü sistemdə təzyiqlə olduqda beş fazanın birgə mövcudluğu ola bilməz.

m^1 və n^1 nöqtələri binodal ayrılıqlarını və eyni zamanda ikinci kristallaşma ayrılıqları üzərində yerləşdiyindən konnod əmələ gətirir; ona görə ki, C və B komponentləri tarazlıqda olan mayələrin tərkibini birləşdirir. Soyutduqda M_1 təbəqəsi azalır, M_2 və A+C-nin miqdarı çoxalır və proses M_1 -in qurtarması ilə başa çatır. Sonra, B+C-nin M_2 -dən ikinci ikinci kristallaşması mE əyrisi üzrə E-yə doğru davam edir ki, E nöqtəsində üçlü kristallaşma ilə proses başa çatır: $E \leftrightarrow A + B + C$.

Diagramın müxtəlif hissələrində verilmiş məhlulların kristallaşması fiqurativ nöqtənin yerindən asılıdır.

5.8. ÜÇLÜ SİSTEMLƏRİN HƏLLÖLMA DİAQRAMLARI

Üçlü həllölmə diaqramlarına çox vaxt iki eyni ionlu duz və həlledicidən ibarət sistemlər daxil edilir. Belə nəzərdə tutulur ki, sistem sadə üçlü sistem olmalıdır, hətqiqətdə də əgər bu zaman mübadilə və əvəzetmə reaksiyaları gedirsə, sistem üçlü deyil, dördlü olur.

5.8.1. Üçlü həllölmə sistemlərin tərkibinin ifadə üsulları və diaqramının qrafik təsviri

Belə sistemlərdə komponentlərin qatılığı kütlə, mol payları və 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 üfqi 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-H₂O ibarət

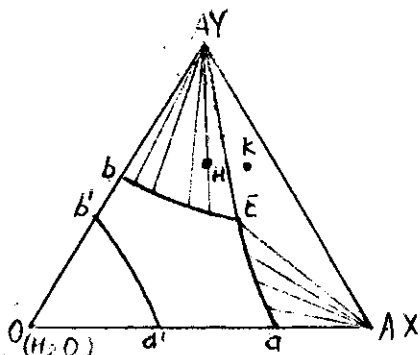
V Fəsil

olduğunu deyə bilərik. Bu növ sistemlərin qrafik təsvirində, Gibbs-Rozeboom və Rozeboomun I üsulundan, Skreynemakers və Yeneks üsullarından istifadə edilir (bax 5.2).

1. **Gibbs-Rozeboom üsulu.** Şəkil 5.53-də AX-AY-H₂O sisteminin həllolma izoterminin diaqramı Gibbs-Rozeboom üsulu ilə verilmişdir. Bu diaqramda 0°C-dən aşağıdakı izotermlər verilsə, o halda a'b' (H₂O) ibarət buz sahəsi də əmələ gələcəkdir.

Həllolma diaqramının elementlərini nəzərdən keçirək:

Üçbucağın yan tərəfi olan H₂O-AY sistemində AY duzunun suda həll olması, H₂O-AX sistemində AX duzunun suda həll olmasını, AY-AX isə susuz duzların qarşılıqlı təsirini təsvir edir (şəkil 5.53).



Şəkil 5.53. Ümumi ionlu iki duzun həllolma izoterminin Hibbs-Rozeboom diaqramı

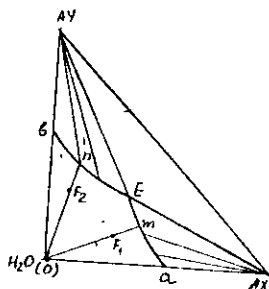
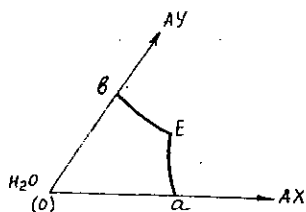
H₂O bEa - doymamış məhlulların sahəsidir. bE-AY ilə doymuş məhlulların, aE isə AX ilə doymuş məhlulların ayrılıridir. AYbE-AY ilə ifrat doymuş, AXaE isə AX ilə ifrat doymuş məhlulların sahəsidir, AYEA-AX isə hər iki duzla (AX və AY ilə) ifrat doymuş məhlullar sahəsidir.

E nöqtəsi hər iki duzla doyan məhlulun tərkibini göstərir və *evtonika* adlanır, məhlulun özünə isə *evtonik məhlul* deyilir (evtonika sözü az gərginlikli deməkdir). Evtonik nöqtədə də dörd faza mövcuddur (iki bərk, maye və buxar) və o şərti nonvariantdır ($t=\text{const}$).

Çox zaman bütün diaqramı yox, onun «su bucağını» verirlər (şəkil 5.54). «Su bucağı» diaqramında müvafiq nöqtələr 5.53-cü

Üçkomponentli sistemlər

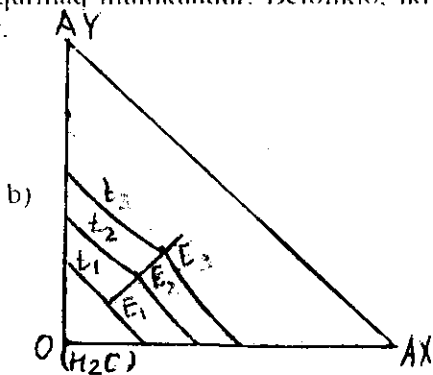
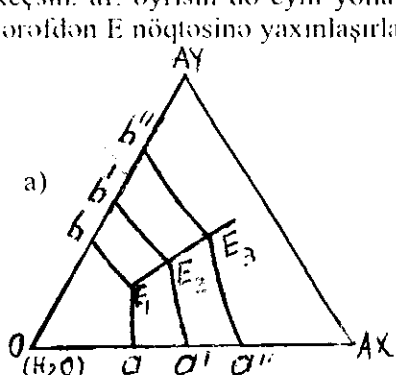
şəkildə olan diaqrama uyğun hərflərlə işarə edilmiş, onların elementləri də eynidir.



Şəkil 5.54. Su bucağı (Hibbs-Rozebom üsulu ilə)

Şəkil 5.55. Su bucağı (Rozebomun birinci üsulu)

Ügər təcrübə olaraq, bE əyrisini qurmaq tələb olunursa, o zaman hər hansı verilmiş temperaturda AY düzünün doymuş məhlulu hazırlanır, ora müəyyən az miqdarda AX əlavə edilir. Tarazlıq əldə edildikdən sonra maye fazanın tərkibi müəyyənləşdirilərək qrafikə köçürülür. Bu proses AX düzünün yeni nümunəsini əlavə etməklə o vaxta qədər təkrar edilir ki, AY ilə bığə AX düzü də bərk fazaya keçsin. aE əyrisini də eyni yolla qurmaq mümkündür. Beləliklə, iki tərəfdən E nöqtəsinə yaxınlaşırlar.



Şəkil 5.56. İki eyni ionlu düzün müxtəlif həllolmə izotermalarının diaqramları: a) Rozebomun I üsulu, b) Hibbs-Rozebom üsulu ilə

2. 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

V Fəsil

üsulunda olduğu kimi qalır, lakin onun ümumi görünüşü dəyişir (şəkil 5.55).

Düzgün üçbucaq və düzbucaqlı üçbucaq formalı diaqramında müxtəlif izotermələri ifadə etmək də mümkündür (şəkil 5.56 a, 5.56 b).

3. Skreynemakers üsulu ilə həllolma izotermələri növü, şəkil 5.57-də təsvir edilmişdir. Belə izotermələri dörd növü məlumdur:

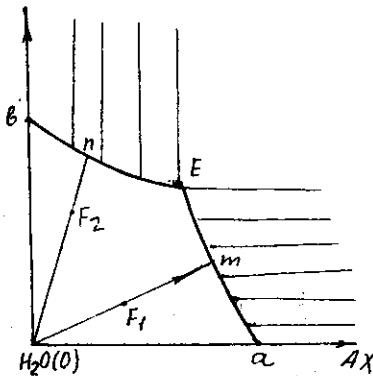
Şəkil 5.57. İki əyni ionlu düzün Skreynemakers üsulu ilə həllolma izotermələri növü

I. Duzların həllolmasına digər ikinci duz təsir etmir (1-ci əyri);

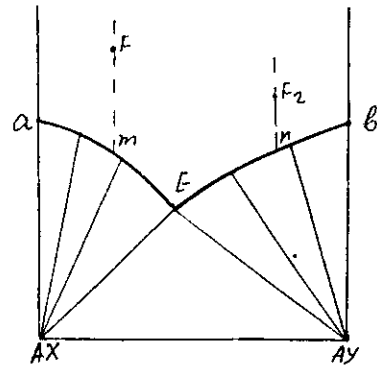
II. Duzlar bir-birinin həll olmasını artırır (2-ci əyri);

III. Duzlar bir-birinin həll olmasını azaldır (3-cü əyri);

IV. Bir duzun həll olması artır, digər duzun həll olması isə azalır (4-cü əyri).



Şəkil 5.58. Ümumi ionlu iki duzun Skreynemakers üsulu ilə həllolma izotermələri



Şəkil 5.59. Ümumi ionlu iki duzun Yeneke üsulu ilə həllolma izotermələri

Üçkomponentli sistemlər

Skreynemakers üsulunda qatılıq 100 q, 100 və ya 1000 mol suya düşən bu və ya digər duzun qram və mollarla miqdarı ilə götürülür.

AX-AY-H₂O ibarət sulu sistemin həllolma izotermi 5.58-ci şəkildə verilmişdir. Burada koordinat başlanğıcına su, təmiz duzların tərkibinə isə koordinat oxlarının sonsuzluğu uyğun gəlir.

Diqramın elementləri: Koordinat sisteminin başlanğıcı; yə'ni 0 nöqtəsi təmiz suyun tərkibinə uyğun gəlir. H₂O (0)-AX oxu üzrə AX₁, H₂O (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 5.58).

Burada aE və bE müvafiq olaraq, AX və AY duzlarının doymuş məhlullarının həllolma əyrisidir (şəkil 5.59). H₂O tEa doymamış məhlulların, AYbE sahəsi AY ilə ifrat doymuş məhlulların, AXaE isə AX ilə ifrat doymuş məhlulların sahəsini təsvir edirlər. Axırındakı iki sahələr arasında AY və AX komponentləri ilə ifrat doymuş məhlullar yerləşirlər.

Skreynemakers üsuluna ling qaydasının tətbiqi mümkün olmur ki, bu da üsulun çatışmamazlığıdır.

4. 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 5.59). Bu şəkildə Yeneke üsulu ilə AX-AY-H₂O sisteminin izotermi təsvir edilmişdir. Diqramın elementlərini nəzərdən keçirək: aE və Eb müvafiq surətdə AX və AY duzlarının doymuş məhlullarının əyriləridir. 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 çatışmamazlığı ondan ibarətdir ki, suyun miqdarını birbaşa təyin etmək mümkün olmur. Ona görə də hal diaqramında suyun eyni miqdarına uyğun gələn nöqtələri birləşdirilib, 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.

V Fəsil

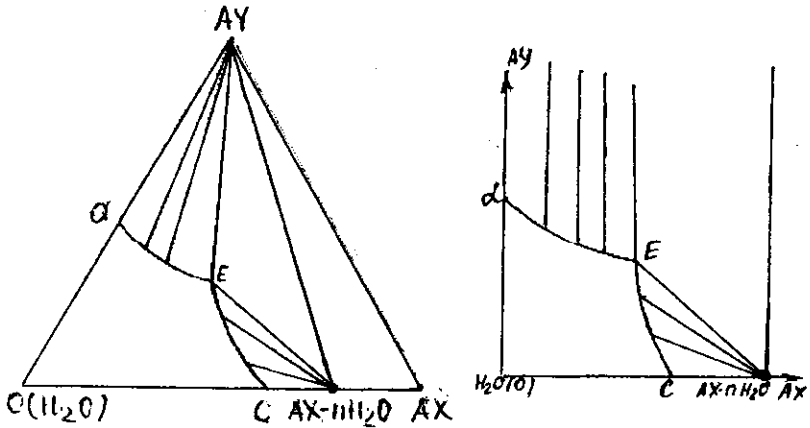
Bu üsullarla təsvir edilmiş həllolma izotermələrində kristallaşmanın gedişini aydınlaşdırmaq üçün fərz etsək ki, AX doymamış məhlulların sahəsində müəyyən tərkibli sistem verilmişdir. Nöqtə bütün diaqramlarda F_1 ilə işarə edilir (şəkil 5.55, 5.58, 5.59). İzotermik kristallaşma zamanı məhlulda AX miqdarı artacaq və fiqurativ nöqtə 5.55, 5.58 və 5.59-cu şəkildə olduğu kimi $H_2O - F_1$ şüası ilə aF₁ istiqamətinə doğru hərəkət edəcəkdir: n nöqtəsinə çatdıqda məhlul AX duzu ilə doyacaq və sonrakı izotermik buxarlanma nəticəsində AX kristallaşacaq, fiqurativ nöqtə aF₁ öyrisi boyunca E-yə doğru hərəkət edəcəkdir. E nöqtəsində şerti nonvariant izotermik proses başlayacaq, AX ilə yanaşı AY də kristallaşacaqdır. F_2 nöqtəsi də özünü eyni ilə aparacaqdır, lakin burada n nöqtəsində ilkin AY kristallaşacaqdır. Proses evtonik nöqtədə qurtaracaqdır. Evtonikada gedən proseslər evtonik nöqtəni xatırladır, belə ki, bunların hər ikisi kristallaşmanın sonudur. Evtonikada izotermik buxarlanma zamanı, evtektikada isə ərintini soyutduqda maye faza dəyişmədən kristallaşma gedir, hər iki halda bu nöqtələr xüsusi (tam) nöqtələrdir. Qeyd etmək lazımdır ki, evtonika izotermik diaqramda, evtektika isə politermik diaqramda nonvariant nöqtələrdir.

5.8.2. Duzlardan biri kristallohidrat əmələ gətirən üçlü sulu sistemlər

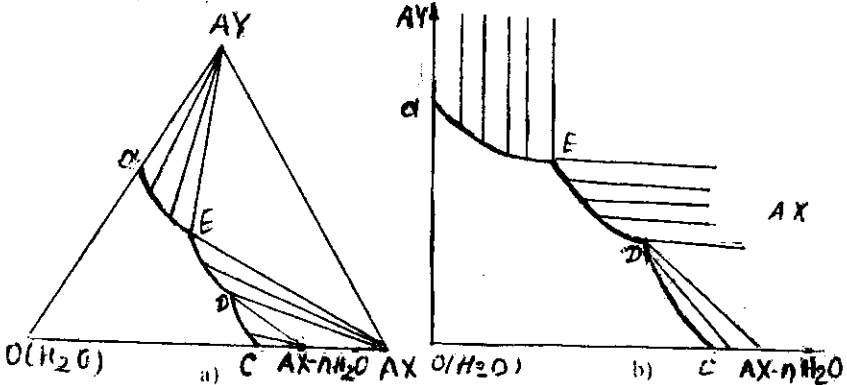
Əgər duzlardan biri kristallohidrat əmələ gətirirsə, belə halda diaqram iki halda ola bilər. suyunu başqa duzun təsiri ilə itirməyən və dehidratlaşan kristallohidrat əmələ gətirən sistemlər. Dehidratlaşma getməyən AX-AY- H_2O sistemində $Ax \cdot nH_2O$ əmələ gələrsə, bu hal üçün həll olma diaqramı şəkil 5.60-da Gibbs-Rozeboom (a) və Skreyneymakers (b) üsulları ilə təsvir edilmişdir.

Diaqramın elementlərini təhlil etsək, burada H_2O (0) EC doymamış məhlulların, EAY-AY ilə doymuş məhlullar ilə AY duzunun qarışığı, BC $AX \cdot nH_2O$ - $AX \cdot nH_2O$ ilə doymuş həmin kristallohidrat, FAX- nH_2O - $AX \cdot nH_2O$ və AY doymuş evtonik məhlulların, $AX \cdot nH_2O$ AY-AX - iki susuz duzla - AX və AY ilə $AX \cdot nH_2O$ qarışığının bərk halda tarazlıqlarının sahələridir. Hər iki halda diaqramların müvafiq elementləri eyni işarələrlə verilmişdir.

Üçkomponentli sistemlər



Şəkil 5.60. İkinci duzun təsiri ilə susuzlaşmayan kristallhidrat əmələ gətirən eyni ionlu üçlü sulu sistemin hal diaqramı a) Gibbs-Rozebom b) Skreynemakers üsulu ilə



Şəkil 5.61. İkinci duzun təsiri ilə susuzlaşan kristallohidrat əmələ gətirən eyni ionlu üçlü sistemin hal diaqramı a) Gibbs-Rozebom üsulu, b) Skreynemakers üsulu

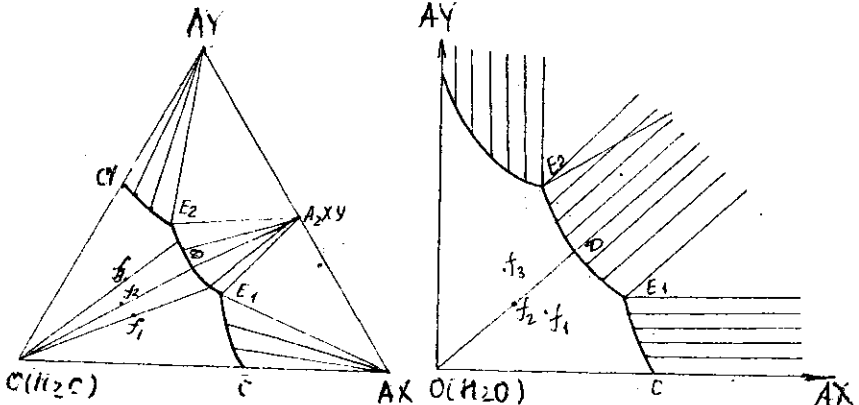
İkinci halda AY duzunun müəyyən miqdarda həll olması nəticəsində kristallohidrat suyunu itirir. Bu 5.61-ci şəkillərdə Hibbs-Rozebom (a) və Skreynemakers (b) üsulları ilə təsvir edilir.

V Fəsil

Göründüyü kimi kristallohidratın sahəsindən başqa susuz AX duzunun eutonik məhlullardan kristallaşma əyrisi də mövcuddur. Diaqramda CD, AX-nin H_2O – kristallohidratın həllolma əyrisi, DE susuz AX duzunda həllolma əyrisi. DE iso AY-nin həllolma əyrisidir. D nöqtəsi keçid nöqtəsidir ki, burada AX-nin H_2O məhlulla nonvariant tarazlıqdadır. Diaqramın elementlərini sərbəst araşdıraraq və hər iki üsulla qrafik təsviri (5.61-ci a və b) analiz edərək alınmış nəticələri müqayisə etməklə diaqramı aşkarlamaq mümkündür.

5.8.3. İkiqat duz əmələ gələn üçlü sulu sistemlər

Belə diaqramlarda iki hal ola bilər: ikiqat duz konqruent həll olduqda və inkonqruent həll olduqda. Bu iki növ üçlü sulu sistemlərin hal diaqramını ayrılıqda nəzərdən keçirək:



Şəkil 5.62. Eyni ionlu susuz ikiqat duz əmələ gətirən üçlü sulu sistemin həllolma izotermi: a) Gibbs-Rozehom; b) Skrenevmakers üsulu

İkiqat duzun konqruent həll olması halı üçün üçlü sistemin həll olma izotermi hər iki üsulla görünüşü şəkil 5.62-də verilmişdir. Əgər ikiqat duzun tərkibində $H_2O(O)$ nöqtəsini OD şüası ilə birləşdirsək, bu xətt boyu götürülmüş tərkibdə AX və AY duzlarının miqdarı ikiqat duzun stexiometrik tərkibinə uyğun olacaqdır. Bu duz xətt ikiqat duzun şüası adlanır. Konqruent həll olan ikiqat duzun şüası həmin duzun kristallaşma əyrisini (E_1, E_2 -ni) kəsir. Beləliklə hal diaqramı iki hissəyə bölünür: $H_2O(O)$ -AX- A_2XY və $H_2O(O)$ -AY- A_2XY . Bu üçbucaqların hər biri ayrıca üçlü sistemin həllolma

Üçkomponentli sistemlər

diaqramı olmaqla, bunlara tabeli sistemlər deyilir. H_2O-A_2XY hər iki sistem üçün ortaqdır. Bu hal üçlü kondensə edilmiş sistemin bir ikili sistemində konqruent əriyən birləşmə omələ gətirən sistemlərlə analogiya omələ gətirir.

H_2O-A_2XY isə birləşdirici düz xətt rolunu oynayır və həllolma diaqramını iki hissəyə bölür.

Bu tabeli sistemlərin hər birinin elementləri 5.81-də olduğu kimidir. Doymamış məhlul sahələrindən F_1 , E_2 və F_3 tərkiblərin izotermik buxarlanmasını nəzərdən keçirək (5.62-ci şəkildə a və b qrafikin elementləri eyni hərtflərlə işarə edilmişdir). F_1 -tərkibi doymamış məhlullar sahəsində yerləşdiyi üçün izotermik proses zamanı su buxarlanacaq, ona görə də fiqurativ nöqtənin tərkibi $O(H_2O)-F_1$ şüası və onun davamı olan F_1m xətti üzrə hərəkət edərək, m nöqtəsində E_1E_2 əyrisini kəsir. Burada ikiqat duz çökməyə başlayır, lakin m nöqtəsi A_2XY-H_2O ikiqat duzun şüasından sağda yerləşdiyindən fiqurativ nöqtə E_1E_2 əyrisi boyunca E_1 -ə doğru hərəkət edəcəkdir. E_1 nöqtəsində A_2XY ilə birlikdə AX çökməyə başlayır.

E_1 evtonik nöqtədə E_1 tərkibli maye ilə iki bərk faza A_2XY və AX tarazlıqda olduğundan nonvariant proses gedir. İzotermik buxarlanmanı axıra qədər davam etdirdikdə iki duzun A_2XY+AX mexaniki qarışığı alınır.

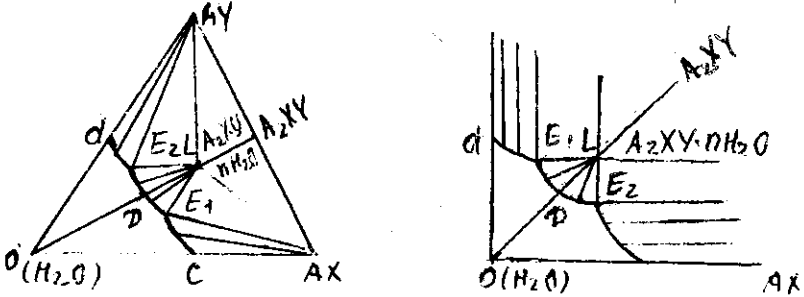
Əgər fiqurativ nöqtənin tərkibi H_2O-A_2XY şüası üzərində yerləşərsə (şəkil 5.61) həm də doymamış məhlullar sahəsindədirsə, izotermik buxarlanma zamanı fiqurativ nöqtə E_2 -dən D -yə doğru hərəkət edəcək. Bu nöqtədə ikiqat duz çökəcək və sonrakı izotermik kristallaşma suyu tam buxarlanıb, konqruent həll olan ikiqat duzun çökməsilə qurtarır. Buradan görüldüyü kimi ikiqat duzun məhlulundan onun çökmə prosesi, adi duz məhlullarından həmin duzun çökməsi prosesi ilə eynidir.

Əgər F_1 fiqurativ nöqtənin tərkibinin AY miqdarı çox olan doymamış məhlullar sahəsində yerləşdiyini nəzərə alsaq, onun kristallaşma yolunun F_1 -in kristallaşmasına oxşar olduğunu asanlıqla müəyyən etmək olar. Lakin bu məhlullarda AY duzunun miqdarı çox olduğundan, yə'ni ikiqat duzun şüasından solda yerləşdiyindən fiqurativ nöqtə E_1E_2 əyrisi üzrə A_2XY kristallaşması baş verəndə E_1 -dən E_2 -yə doğru hərəkət edəcək və nəticədə E_2 evtonik nöqtədə

V Fəsil

nonvariant proses başlayacaq A_2XY ilə eyni zamanda AY duzu da izotermik olaraq kristallaşacaqdır.

Şəkil 5.63-də kristallhidrat əmələ gətirən konqruent həll olan ikiqat duzla üçlü sulu sistemin həll olma izotermi verilmişdir.



Şəkil 5.63. Kristallhidrat əmələ gətirən iki eyni ionlu duz və sudan ibarət üçlü sistemin həllolma izotermi: a) Gibbs-Rozeboom üsulu, b) Skreynemakers üsulu

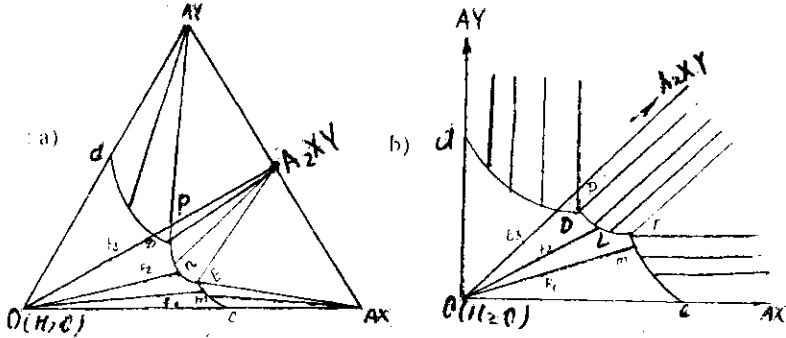
Konqruent həll olan ikiqat duz kristallhidrat əmələ gətirirsə, onun həllolma diaqramı 5.63-cü şəkildə verilən halda olacaqdır. Şəkildə Gibbs – Rozeboom üsulu ilə (a) və Skreynemakers üsulu ilə (b) təsvirlərdə həllolma diaqramlarının elementləri eyni simvollarla işarə edilmişdir. Göründüyü kimi kristallaşma suyu olan ikiqat duzun doymuş duzunun (kristallaşmasının) öyrisi E_1E_2 ikiqat duzun şüası ilə kəsilir və kristallhidratın tərkibi bu şüanın üzərində yerləşir (L nöqtəsi). E_1E_2 sahəsi daxilində ikiqat duzla ifrat doymuş məhlulları əmələ gətirir. $AX - A_2XY$, $H_2O - A_2XY$ sahəsində iki quru duzun $AX + A_2XY$, $AY - L - A_2XY$ sahəsində isə $AY + A_2XY$ duzları tarazlıq halında olurlar. $AX - AY$ tərəfi iki eyni anionlu duzun ikiqat duz A_2XY əmələ gəlməsini təsvir edən və suyu olmayan (susuz) ikili sistemin hal diaqramıdır.

2. İkiqat duzun inkonqruent həllolmasını təsvir edən həllolma izotermi şəkil 5.64-də təsvir edilmişdir. Burada həm Gibbs – Rozeboom üsulundan (a), həm də Skreynemakers üsulundan (b) istifadə edərək, iki təsvir verilmişdir. Göründüyü kimi şəkil 5.62-də nəzərdən keçirilən diaqramdan fərqli olaraq, ikiqat duzun şüası bu duzun kristallaşma öyrisini kəsməyir.

$O - A_2XY$ şüası AY duzunun kristallaşma öyrisinin dP -ni kəsir, bununla da nəzərdə keçirilən diaqram 5.62-də təsvir edilən

Üçkomponentli sistemlər

diagramdan fərqlənir. İnkongruent həll olan ikiqat duzdan məhlul hazırladıqda t parçalanır. Əgər bu duzun doymamış məhlulunu izotermik buxarlandırsaq, doymuş buxar əmələ gəldikdə ondan ikiqat duz deyil, onları əmələ gətirən duzlardan biri çökəcəkdir.



Şəkil 5.64. İkili inkongruent həll olan eyni ionlu duz əmələ gətirən üçlü sulu sistemin həllolma izotermi: a) Gibbs-Rozebom usulu b) Skreynemakers üsulu

İnkongruent həll olan ikiqat duz əmələ gəldikdə həllolma izotermi (şəkil 5.64) bir sıra tərkiblərinin izotermik buxarlanmasını nəzərdən keçirək. Şəkil 5.64 (a, b)-də həllolma izotermiləri eyni hərflərlə işarə edildiyindən baxılan hallar hər iki diaqrama ayrı - ayrılıqda aid edilmişdir.

F_1 -in tərkibi AX ilə zəngin doymamış məhlulların sahəsində yerləşdiyindən buxarlanmanın yolu F_1 - m-ə doğru OF_1 şüası üzərində yerləşəcəkdir, m nöqtəsinə çatdıqda doymuş məhlullardan F_1 xətti boyunca AX kristallaşacaqdır; sonrakı izotermik kristallaşma zamanı məhlulun tərkibi cE xətti boyunca E-ə doğru hərəkət edəcəkdir və bu halda həmişə AX duzu çökəcəkdir. E nöqtəsində AX duzu ilə yanaşı A_2XY çökəcəkdir. Bu nöqtə eutonik nöqtə olduğu üçün izotermik kristallaşma A_2XY ilə AX quru qarışığı alınana kimi davam edəcəkdir.

İndi isə eLə doymamış məhlul götürərək ki, izotermik buxarlanma zamanı inkongruent həll olan ikiqat duz kristallaşsın, məsələn F_2 nöqtəsi. Buxarlanma $H_2O(O)F_2$ n şüası ilə müəyyənləşdirilir. Fiqurativ nöqtə su buxarı ayrılmaqla F_2 -ə n-ə doğru hərəkət edir, n nöqtəsində ikiqat duz kristallaşmağa başlayır, çünki, bu nöqtə ikiqat

V Fəsil

duzun həllolma əyrisi üzərində yerləşir. Sonrakı izotermik buxarlanma nəticəsində ikiqat duz çökdüyündən və əlavə də məhlulda AU duzu az olduğundan, o AX ilə zənginləşəcəkdir. Fiqurativ nöqtə PE əyrisi üzrə E-ə doğru hərəkət edəcəkdir və nəhayət proses AX və A_2XY -in ayrılması ilə evtonik nöqtədə başa çatacaqdır.

İndi isə elə məhlul götürək ki, onun tərkibi O – A_2XY şüası üzərində olsun, həm də doymamış məhlulların sahəsində yerləşsin, məsələn E_1 nöqtəsi. İzotermik kristallaşma zamanı su buxarı ayrılacaq və fiqurativ nöqtə F_1 -dən D-yə doğru hərəkət edəcəkdir. D nöqtəsi DP əyrisi üzərində yerləşdiyi üçün sistemdə dP istiqamətində AY duzunun ayrılması baş verəcəkdir. P nöqtəsinə çatdıqda ikiqat duz A_2XY ayrılır. Bunun nəticəsində ilkin kristallaşmış AY həll olmağa başlayır. P nöqtəsində dörd faza – iki bərk AY, A_2XY , su və buxar tarazlıqda olduğundan şərti nonvariant izotermik proses baş verir. Bu zaman ilkin çökən duz (AY) həll olur, ikiqat duz (A_2XU) isə çökəcəkdir. Beləliklə, P nöqtəsi evtonik nöqtə deyildir: keçid nöqtəsidir, çünki orada inkonkruent proses baş verir, yəni buxarlananda ilkin kristallaşmış AY həll olacaq, ikiqat duz A_2XY isə ayrılacaqdır. Bütün ilkin kristallaşan AY duzu həll olub qurtarıdıqdan sonra ikiqat duzun kristallaşması PE əyrisi boyunca davam edəcəkdir, fiqurativ nöqtə bu zaman P-dən E-yə doğru hərəkət edəcəkdir. E nöqtəsinə çatdıqda ikiqat duz A_2XY ilə yanaşı AX də kristallaşacaqdır. E evtonik nöqtə olduğundan buxarlanmanın sonunda iki quru duz qarışığı – $A_2XY + AX$ alınacaqdır.

Beləliklə, inkonkruent həll olan ikiqat duz əmələ gələn üçlü sistemin həllolma izoterminə iki üçlü nöqtə P və E nöqtələri vardır. Bunlardan P nöqtəsi keçid nöqtəsidir, evtonik nöqtə isə təkcə E-dir ki, burada sistem son nöqtə olaraq, izotermik buxarlanma nəticəsində tam susuz hala keçir.

Fərz edək ki, AX doymuş məhlulları və onun artıq duzla – AX (bərk halda) qarışığı verilmişdir. Biz buraya AU duzu əlavə etsək, o zaman əlavə edilmiş duz həll olacaq və məhluldan müvafiq miqdarda AX kristallaşacaqdır. Bu zaman məhlulun fiqurativ nöqtəsi C-dən E-yə doğru hərəkət edəcəkdir. Odur ki, E nöqtəsindən başlayaraq, əlavə edilmiş AY ilə bərk həlda olan AX reaksiyaya girərək, A_2XY əmələ gətirir, məhlulun tərkibi isə E-yə uyğun olub dəyişməyir. Bu proses o vaxta kimi davam edir ki, məhlulun

Üçkomponentli sistemlər

çöküntüsü olan AX tam sərf olunaraq qurtarır. Sonrakı əlavə edilmiş quru AY bu dəfə məhluldakı AX duzu ilə (EP əyrisi boyunca kristallaşır) ikiqat duz əmələ gətirir. Məhlulun fiqurativ nöqtəsi E-dən P-yə doğru hərəkət edir. P nöqtəsinə çatdıqda əlavə edilən AY duzu reaksiyaya daxil olaraq çökür, P nöqtəsində proses dayanır və 4 faza - AY (bərk), məhlul, bərk A_2XY və buxar şərti nonvariant tarazlıqda olurlar.

Fərz edək ki, bu dəfə quru duzu ilə AY-in doymuş məhlulunun qarşığı verilmişdir. Bu məhlulda AX duzunu müəyyən kiçik miqdarlarla əlavə etdikdə əvəlcə AX həll olacaq və müvafiq miqdarda AY kristallaşacaqdır, məhlulun fiqurativ nöqtəsi isə dp əyrisi boyunca P-yə doğru hərəkət edəcəkdir. P nöqtəsinə çatdıqda əlavə edilmiş AX məhlulun dibindəki AY ilə reaksiyaya daxil olaraq, ikiqat duz A_2XY əmələ gətirir. Bu proses o vaxta qədər davam edir ki, məhlulun dibindəki AX duzu qurtarsın. Sonrakı əlavə edilən AY duzu məhluldakı AX ilə reaksiyaya girib ikiqat duz əmələ gətirir, bu halda kristallaşma PE əyrisi boyunca baş verir. Məhlulun tərkibində isə AX duzunun miqdarı azalır, onda fiqurativ nöqtə $P \rightarrow E$ istiqamətinə doğru yerdəyişməyə məruz qalır. E evtonik nöqtəyə çatdıqda əlavə edilmiş AX çökməyə başlayır və burada proses tamamlanır, 4 faza - A_2XY , AX, məhlul və buxar şərti nonvariant tarazlıqda olur.

Beləliklə, sistemdə inkonqruent həll olan ikiqat duz əmələ gələcn üçlü həllolma halında ikiqat duz şüası $A_2XY - N_2O$ sinqulyar kəşik rolunu oynamır. Burada bir keçid və bir evtonik nöqtə mövcud olurlar. Bununla da o konqruent həll olan ikiqat duz əmələ gələcn üçlü sistemlərin həllolma diaqramından fərqlənir.

5.8.4. Duzsuzlaşma və duzlaşma prosesləri

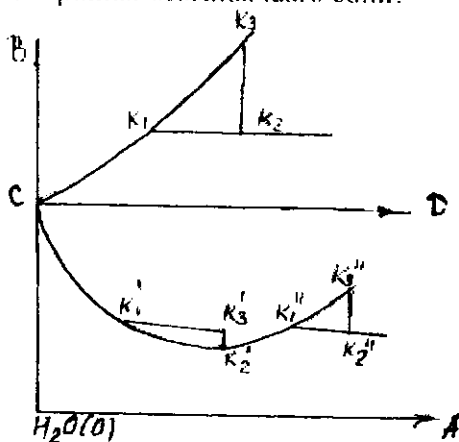
Bir maddənin öz məhlulundan başqa maddə tərəfindən sıxışdırılıb çıxarılması hadisəsi duzsuzlaşdırma adlanır.

Bir maddənin məhlulda həll olması başqa maddənin əlavə edilməsi ilə artarsa, bu hadisə duzlaşma adlanır. Bu proseslər asanlıqla Skreynemakers diaqramı vasitəsilə ifadə olunur (şəkil 5.65).

Əgər fiqurativ nöqtə CD xəttindən yuxarıdadırsa, (K) o zaman A komponentini əlavə etdikdə alınan məhlulun doymuş olması üçün

V Fəsil

oraya B komponenti əlavə etmək lazımdır (K_2 və K_3). Deməli bu halda duzlaşma hadisəsi baş verir. CD-dən aşağıda sə həm duzsuzlaşma (K''_1 və K''_2) həm də duzlaşma gedir (K''_2 və K''_1). Bu proseslərin diaqramı duz sənayesində (qallurğiyada) geniş tətbiq olunur. Belə ki, duzların fərdi halda ayrılması texnologiyası sənayedə belə diaqramlar əsasında idarə edilir.



Şəkil 5.65. Duzsuzlaşma və duzlaşma prosesinin Skreynemakers üsulu ilə təsviri

5.8.5. Bərk fazanın tərkibinin tə'yini üsulları

Əgər bərk fazanın tərkibi hissələrini məhluldan ayırmaq mümkün deyilsə və ya ayrıldıqca parçalanırsa üç üsulla onun tərkibi tə'yin edilir. Bu üsulları onları kəşf edən alimlərin adları ilə adlandırırırlar.

1. **Skreynemakers «çöküntülər» üsulu.** Bərk fazanın tərkibini müəyyən etmək üçün bu fazanın artığı ilə doymuş məhlulun qarışığından onu qismən ayırıb, nümunə çəkisi götürülür və miqdarı analiz edilir, eyni ilə bərk faza ilə tarazlıqda olan maye faza da analiz edilir. Həmin sahədən bir neçə nümunə öyrənilir. Bu iki tərkiblə və duzun tərkibi bir xətt üzərində yerləşdiyini nəzərə alaraq, bu üsulla tə'yin edilmiş şüaların kəsişdiyi nöqtə çöküntünün tərkibində uyğun olduğunu tam müəyyən etmək olar. Bərk fazanın tərkibi həmin kəsişmə nöqtəsiylə müəyyən edilir və birləşdirici

Üçkomponentli sistemlər

şüalara Skreynemakers şüaları da deyilir. Bu birləşdirici düz xətt qaydasından irəli gəlir, hansı ki belə ifadə olunur:

İki üçlü qarışıqın əmələ gətirdiyi sistemi bir -birinə əlavə edərək, alınmış yeni sistemin fiqurativ nöqtəsi götürülmüş ilkin sistemlərin fiqurativ nöqtələri ilə bir düz xətt üzərində yerləşir.

2. **Bankroft üsulu.** Bu üsulla doymuş məhluldan nümunə götürüb, bir neçə hissəyə bölürlər. Birində onun tərkibi analiz edilir, sonra həmin məhlulun ikinci nümunəsi soyudulur, yaxud temperatur atdıqca həllolma azalarsa, qızdırılır. Bu zaman məhluldan bir qədər bərk faza ayrılır. Bu məhlulu da analiz edirlər. Alınmış birinci və ikinci analizin nəticələrini diaqrama köçürürlər. Alınmış fiqurativ nöqtələri düz xətlə birləşdirsək, bərk fazanın tərkibi bu xətt üzərində ifadə olmalıdır.

3. **Kamerson üsulunun** mahiyyəti sistmə təsirsiz (indefeferent), asan təyin edilə bilən digər maddə əlavə etməklə əlaqədardır. Bu zaman tarazlıq yaranması şəraiti təmin edilir və indefeferent maddənin miqdarı maye və bərk fazada təyin edilir. Bu rəqəmlərə əsasən bərk fazanın tərkibi hesablanır. Indefeferent maddənin radioaktiv maddə ilə qarışığı üsulun dəqiqliyinin xeyli artırılmasına imkan yaradır.

5.8.6. Bərk məhlulun əmələ gəlməsi

Eyni ionlu iki duzdan və sudan ibarət üçlü sistemdə duzların bir-biri ilə məhlullar əmələ gətirməsində əsasən iki hal mümkündür:

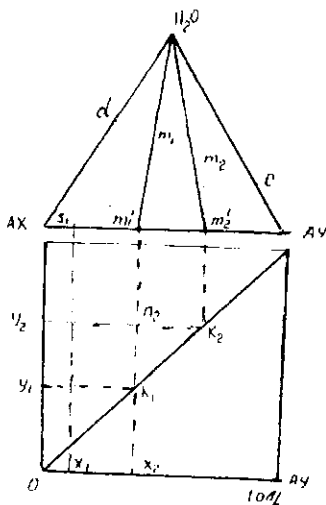
1. Duzlar arastkösilməz bərk məhlullar əmələ gətirir;
2. Duzlar bir - birində məhdud həll olurlar.

Bu iki haldan birincini ayrılıqda nəzərdən keçirək: birinci hala uyğun ekstremumu olmayan bərk məhlullar əmələ gələn sistemin həllolma izotermi şəkil 5.66-da verilmişdir. Şəkildə $AX - AY - H_2O$ sistemin həllolma izotermi Gibbs - Rozebom üsulu ilə təsvir edilir. Burada həllolma izotermi bir ardıcıl də əyrisi ilə ifadə edilir ki, burada da bərk məhlullar kristallaşrlar.

$d - H_2O - C$ sahəsi doymamış məhlulların, $AX - d - C - AY$ sahəsi ilə bərk məhlullarla doymuş sulu məhlulların birgə tarazlığının mövcudluğu sahəsidir.

V Fəsil

Qeyd edək ki, Rozeboma görə beş növ bərk məhlul diaqramlarına uyğun beş sayda paylama ayrıları mövcuddur. Bunlardan ancaq biri burada təhlil olunacaq, o biri növləri isə ədəbiyyatda [3] geniş izah edilib.



Şəkil 5.66. Arası kəsilmiş bərk məhlullar əmələ gətirən iki eyni ionlu duzun həllolmə izotermi

Şəkil 5.66-da aşağı hissədə OAY^1 diaqonalı üzərində yerləşən paylanma əyrisi verilmişdir. Paylanma əyrisi düzgün üçbucağın oturacağından bir az aşağıda ona paralel və uyğun miqyasda tərəfləri 100 hissəyə bölünmüş kvadratin diaqonalı (düz xətt) üstündə qurulur. Paylanma əyrisi qurmaq üçün m_1 nöqtəsini götürüb, m_1 nöqtəsinə uyğun Skreynemakers şüası üzərində yerləşən m_1^1 nöqtəsi isə duzların kütləsi, S_1 nöqtəsi isə bərk fazanın tərkibidir. Bu nöqtələrdən kvadrata perpendikulyar endirdikdə tərkib oxunda x_1 və x_2 nöqtələri alınır ki, bununla müvafiq surətdə duz kütləsi və bərk fazanın tərkibini ifadə edirlər. Eyni zamanda kvadratin diaqonalı m_1^1 ; x_2 xətti k_1 nöqtəsində kəsir ki, buradan keçirilmiş üfqi xətt kvadratin yan tərəfini y_1 nöqtəsində kəsir. k_1y_1 düz xətti isə paylanma əyrisini n_1 nöqtəsində kəsir. Beləliklə koordinatı x_1 və y_1 olan n_1 nöqtəsi alınır ki, burada absis oxu (x_1) üzərində bərk fazanın, ordinat oxu

Üçkomponentli sistemlər

üzərində (y_1) isə düz kütləsinin tərkibinə uyğundur. Bu əməliyyatın müxtəlif tərkiblər üçün təkrar edərək, paylanma əyrisi qurulur ($on_1n_2AY^1$).

Fərz edək ki, sistemin fiqurativ nöqtəsi doymamış məhlullar sahəsində f-də yerləşir, onun buxarlanması zamanı tərkib dəyişikliyi yolunu nəzərdən keçirək. Kristallaşma H_2O -f şüasının davamı olan m_1 nöqtəsində bərk məhlulların çökməsi ilə başlayır. Lakin ilk çökən bərk faza AX ilə zəngin olduğu üçün məhlulda onun miqdarı azalacaqdır. Çöküntüdə AX miqdarlarının çox olmasını paylanma əyrisindən, yə'ni k_1 -dən absis oxuna paralel çəkməklə n_1 nöqtəsilə təyin edirik. Sonrakı izotermik kristallaşmada məhlulun tərkibi AY ilə zənginləşdiyindən fiqurativ nöqtə də əyrisi boyunca m_1 -dən m_2 -yə doğru hərəkət edəcəkdir. m_2 nöqtəsində düz kütləsinin qalığı başlanğıc məhlulda olan düz kütləsinə m_1^1 bərabər olanda sistem (m_2 nöqtəsində) tam bərkliyəcəkdir. m_1^1 nöqtəsində tərkibi, yə'ni AU miqdarını absis oxunda 100% götürərək, onun üzərində bu miqdarı OX parçası ilə ifadə edilir.

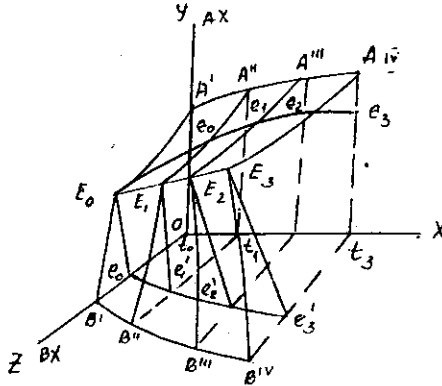
Alınmış x_2 nöqtəsindən perpendikulyar qaldırsaq, OAY¹ paylanma əyrisini n_2 nöqtəsində kəsəcəkdir. n_2 -yə müvafiq ordinat oxunda isə x_2 -ni alırıq ki, bu da axırncı damcı məhlulun düz kütləsini göstərəcəkdir. Bu, y_2 tərkibli bərk məhlulda tarazlıqdadır. Bu düz kütləsinin (x_2) tərkibini təyin etmək üçün ox₂ uzunluğunu AX - AY - H_2O üçbucağında AX + AY oxu üzərində götürərək m_2^1 nöqtəsini alırıq. n_2^1 nöqtəsilə su bucağını birləşdirən şüa m_2 nöqtəsində də həllolma əyrisini kəsir. Bu nöqtə axırncı damcının tərkibidir. Buradan görünür ki, paylanma əyrisi vasitəsilə götürülmüş məhlulun harada tərkibləyini, yə'ni m_1m_2 uzunluğunu təyin etmək mümkündür. Beləliklə, f tərkibli doymamış məhlulların kristallaşması həllolma diaqramında m_1m_2 əyrisi ilə, paylanma əyrisində isə n_1n_2 əyrisi ilə təsvir olunur.

5.8.7. Üçlü sulu sistemlərin politermləri

İki ümumi ionlu duzdan və sudan ibarət üçlü sistemin politerminin hal diaqramını təsvir etmək üçün Dekart düzbucaqlı koordinat sistemindən istifadə edilir (5.67). Göründüyü kimi koordinat sisteminin başlanğıcı; yə'ni təpə nöqtəsi suyu, X - oxunda temperaturu, Y və Z oxlarında isə eyni ionlu duzların qatılığı ifadə

V Fəsil

edilir. Məsələn, Y oxunda AX, Z oxunda isə BX duzunun qatılığı götürülmüşdür. Üvvəlcə hər bir sabit temperaturun müvafiq izotermi təsvir etmək üçün (qırıq xətlərlə) müstəvilər çəkilir: t^0xy , $t_1x^1z^1$, $t_2x^2z^2$, $t_3x^3z^3$. Bunların hər biri üzərində AX və BX duzlarının həllolma izotermiləri çəkilir ki, bu zaman alınan E_0, E_1, E_2, E_3 nöqtələri müvafiq həllolma izotermilərinin etonik nöqtələridir. $A^1A^2A^3A^4$ nöqtələrini birləşdirdikdə AX duzunun həll olmasının temperaturdan asılılığı öyrisini, B^1, B^2, B^3, B^4 birləşdirdikdə BX duzunun həll olmasının temperaturdan asılılığı öyrisini alırıq. Beləliklə, üç öyri alırıq: 1. A^1A^4 , AX-in suda həllolma politermi; 2. B^1, B^4 , BX-in suda həllolma politermi; 3. E_0-E_4 hər iki duzun – AX və AY birgə suda həll olması politermidir.



Şəkil 5.67. Dekart düzbucaqlı koordinat sistemi

Şəkildən görüldüyü kimi iki sıra həllolma izotermiləri vardır:

1. AX duzunun həllolma (BX ilə doymamış məhlulların) izotermiləri – $E_0AX, E_1A^1, E_2A^2, E_3A^3$ əgər bunlardan müstəvi keçirsək o zaman $E_0E_3A^4A^1X$ müstəvisi alınır ki, bu müstəvi BX-in doymamış məhlullarından AX-nin həllolma politermidir.

Üçkomponentli sistemlər

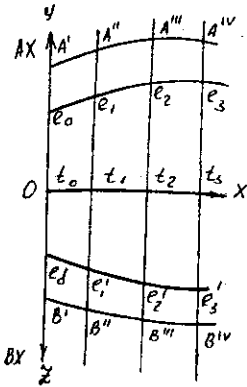
2. OX duzunun AX ilə doymamış məhlullarda həllolma izotermiləri $E_0V^I X$, E_1B^II , E_2B^III , E_3B^IV . Əgər bunlardan müstəvi keçirsək, o zaman $E_0E_1B^IVB^I$ müstəvisi alınır ki, bu AX-in doymamış məhlullarında BX-in həllolma politermidir.

Fəza diaqramının daxili hissəsində doymamış məhlulların həcmi, $E_0E_1A^IA^{IV}$ müstəvisindən yuxarı AX duzunun ifrat doymuş həcmi, $E_0E_1B^IB^IV$ müstəvisindən yuxarıda isə hər iki duzla, yəni AX və BX ilə ifrat doymuş məhlulların mövcudluğu həcmi yerləşir.

Fəza diaqramında bir sıra hesablamalar nisbi çətinliklərə malik olduğundan onun iki müstəvi XOY və XO üzərində ortoqonal proyeksiyalar adlanır. Burada kiçik «e»-lər evtonik nöqtələrin proyeksiyalarıdır.

XOY üzərində alınan vertikal proyeksiyalardan $A^IA^{IV}e_0e_1$ -AX duzunun, OXe_0e_1 isə BX duzunun mövcudluğu sahəsidir, e_0e_1 - evtonik xətdir. Üfiqi proyeksiya XOZ üzərində isə $B^IB^IVe_0e_1$ BX duzunun, $e_0^1e_1^1OX$ isə AX duzunun mövcudluğu sahəsidir; $e_0^1e_1^1OX$ isə evtonik xətdir.

Şəkil 5.68. Şəkil 5.67-də təsvir edilmiş fəza diaqramının epyuru



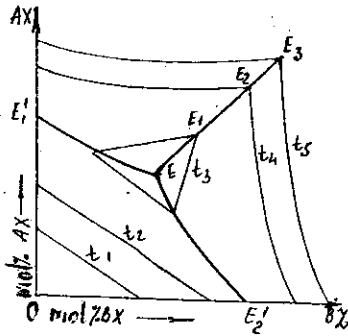
Doymamış məhlullarda aid olan həcmərin proyeksiyası da üfiqi OXB^IB^IV və şaquli OXA^IA^{IV} proyeksiyalar verəcəkdir. Şaquli müstəvini XOY ilə fırladaq ki, üfiqi müstəvilə XOZ ilə üst - üstə düşsün və OX temperatur oxunun yuxarısında yerləşsin, o zaman müvafiq epyur alırıq (şəkil 5.68). Burada OX oxu proyeksiya oxudur.

Həmin diaqramın elementləri aşağıda verilmişdir. XOZ müstəvisinə üfiqi proyeksiya yerləşir, $B^I - B^{IV}$ xətti üzərində BX ilə doymuş məhlulların fiqurativ nöqtələri yerləşir. Ona müvafiq vertikal proyeksiya və AX ilə doymuş məhlulların fiqurativ nöqtələri yerləşir. Onun üfiqi proyeksiyası da OX üzərində yerləşir. Evtonik nöqtələrin proyeksiyası $e_0^1 - e_1^1$ (üfiqi) və OX (şaquli) xətləri üzərində yerləşirlər. AX ilə doymuş və BX ilə doymamış məhlullar

V Fəsil

şaqlı proyeksiyadakı $A^I A^{IV} c_1$ zolağında, onun üfiqi proyeksiyada ona $e_0^I e_3 t_0 t_1$ müvafiq gəlir. BX ilə doymuş və AX ilə doymamış məhlullara isə üfiqi proyeksiyada $B^I B^{IV} - e_0^I e_3$ zolağı, ona müvafiq proyeksiyada $e_0 e_3 t_0 t_1$ sahəsi mövcuddur.

Doymamış məhlullar üfiqi proyeksiyada $e_0^I e_3 t_0 t_1$ zolaqda, şaquli proyeksiyada isə $e_0 e_3 t_0 t_1$ zolaqda yerləşirlər.



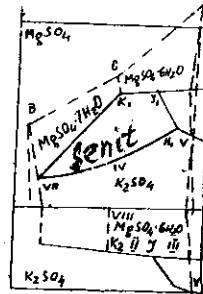
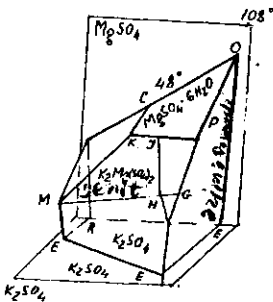
Şəkil 5.69. $AX-BX-H_2O$ sisteminin buz sahəsinin iştirakı ilə həllolma politerminin proyeksiyası

Yuxarıda araşdırdığımız üsulun müəyyən qüsuru olduğu üçün daha əlverişli olan həllolma politerminin koordinat müstəvisi AX^I-O-BX üzərində proyeksiyasını almaq təklif edilmişdir. Belə həllolma izotermilərinin və eutektik xəttin $AX-O-BX$ müstəvisi üzərində proyeksiyası şəkil 5.69-da verilmişdir. Burada $OE_1^I E_2^I E$ buzun ayrılma sahəsi, $AXE_1^I EE_3$ - AX düzünün kristallaşması, $BXE_2^I EE_3$ isə BX düzünün kristallaşması sahələridir. İkinci kristallaşma və eutektik xətlər aşağıdakılardır: $E_1^I E$ - üzrə AX buzunu buz ilə məhlul, $E_2^I E$ üzrə isə buz, BX duzu ilə məhlul monovariant tarazlıqdadırlar. EE_3 eutektik xəttidir ki, burada hər iki düzda doymuş məhlullar, həmin duzların (AX və BX) bərk halda tarazlığı mövcuddur. E nöqtəsi sistemin eutektik nöqtəsidir. Burada buz, AX (bərk), BX (bərk) və hər iki düzda doymuş məhlullar nonvariant tarazlıqdadırlar. E nöqtəsində üç sərhəd ayrılır $E_1^I E$, $E_2^I E$ və EE_3 çıxırlar. Bu diaqram, sadəcə olaraq həllolma izotermilərini bir koordinat sistemə keçirməklə qurulur. Bəzi hallarda bunun üçün düzbucaqlı koordinatlardan deyil, Gibbs - Rozeboom üçbuğundan istifadə edilir.

Üçkomponentli sistemlər

5.8.8. Real diaqramlar

Şəkil 5.70-də $K_2SO_4 - MgSO_4 - H_2O$ sisteminin həllolma politerminin fəza diaqramı və onun yanında isə onun epyuru verilmişdir. Diaqramda temperatur $^{\circ}C$ ilə, qatılıq isə kütlə faizlə ifadə edilmişdir. Göründüyü kimi sistemdə K_2SO_4 və $MgSO_4$, başqa çoxlu miqdarda kristallhidratlar ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$, $MgSO_4 \cdot 6H_2O$) və ikiqat duz olan kaliumstraxanit – $K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ və şenit – $K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ əmələ gəlir və bunların özünəməxsus sahəsi vardır. Bu ilkin kristallaşma sahələri üç nonvariant nöqtədə görüşürlər.



Şəkil 5.70. $K_2SO_4 - MgSO_4 - H_2O$ sisteminin politermik fəza diaqramı

Şəkil 5.71. Həmin sisteminin epyuru

- 1) $47^{\circ}C$ -də şenitlə, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ suyunu itirir;
- 2) $72^{\circ}C$ -də üç faza şenit, kaliumstraxanit və $MgSO_4 \cdot 7H_2O$;
- 3) $52^{\circ}C$ -də isə K_2SO_4 , şenit və kaliumstraxanit tarazlıqdadırlar.

Yan tərəflərdə $MgSO_4 - H_2O$ sistemində $48^{\circ}C$ -də $MgSO_4 \cdot 7H_2O \rightarrow MgSO_4 \cdot 6H_2O$ suyunu itirir. Diaqramda K_2SO_4 -un susuzlaşdırılması öz öksini tapmamışdır. E nöqtəsi kristallhidrat nöqtəsi olmaqla buzla üç bərk faza ($MgSO_4 \cdot 7H_2O + \text{şenit} + K_2SO_4$) $-4^{\circ}C$ -də nonvariant tarazlıqdadırlar. Diaqramda qaynama sərhədi də

V Fəsil

qeyd edilmişdir. Şəkil 5.71-ci ildə isə həmin sistemin həllolma politerminin $K_2SO_4 - N_2O - MgSO_4$ müstəvisi üzərində proyeksiyası verilmişdir. Şəkil 5.71-də həllolma politerminin proyeksiyası verilmişdir.

Göründüyü kimi şəkil 5.70-də olan bütün sahələr burada da öz oksini tapmışdır. Proyeksiyada eyni temperaturlu nöqtələr birləşdirilərək izotermilər alınmışdır.

5.9. İki həlledici olan sistemlərin həllolma diaqramı

Forz edək ki, sistemdə həlledici su və spirt, həll olan duz götürülmüşdür. Belə sistemin həllolma diaqramının Gibbs-Rozeboom üçbucağı ilə təsvir edirlər (şəkil 5.72)

A - hər hansı duz, B və C isə həlledicilərdir.

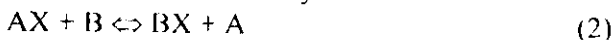
Müəyyən temperaturda A maddəsi B həlledicisində b qədər, C həlledicisi isə c qədər həll olmuşdur. O zaman sistemin həllolma izotermi ab ayrısı ilə təsvir ediləcəkdir, ab ayrısının forması müxtəlif ola bilər. Diaqramda ABba doymamış məhlullar sahəsi, Cab isə A ilə ifrat doymuş məhlulların sahəsidir. Ögər biz C həlledicisində A-nın doymuş məhluluna (d nöqtəsi) B həlledicisini əlavə etsək, sistemin fiqurativ nöqtəsi d -dən B-yə doğru dB şüası ilə ilk əvvəl ifrat doymuş məhlulların sahəsində d_1 -dən d' -ə doğru hərəkət edəcəkdir və məhluldan A çökəcəkdir. Deməli, məhlulun qatılığı azalacaqdır. Getdikcə çökən A-nın miqdarı azalacaq və nəhayət, d' nöqtəsində bütün çökən kristallar həll olacaqdır. B-nin sonrakı əlavə edilməsi doymamış məhlullar sahəsində d' -b şüası boyu fiqurativ nöqtənin yerinin dəyişməsinə səbəb olacaqdır.

5.9. Üçlü qarışıqlı sistemlər haqqında qısa anlayış

Qarışıqlı sistemlər o sistemlərə deyilir ki, orada mübadilə reaksiyası getsin. Məsələn, ümumi ionu olmayan iki duz bnuə misal ola bilər.



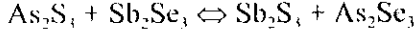
və ya duzla metal arasında əvəzetmə reaksiyası



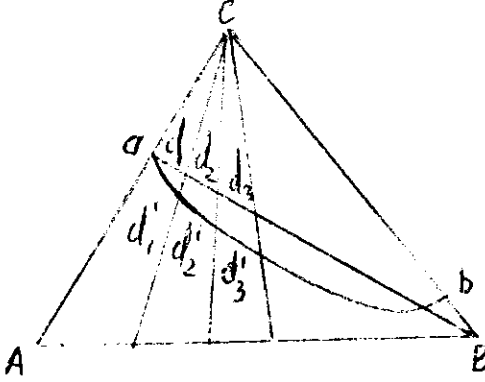
Burada ancaq (1) halına baxılacaqdır. Kimyəvi tənliyin sağ və soldakı olan duz cütünə qarışıqlı duz cütləri deyilir, burada AX və

Üçkomponentli sistemlər

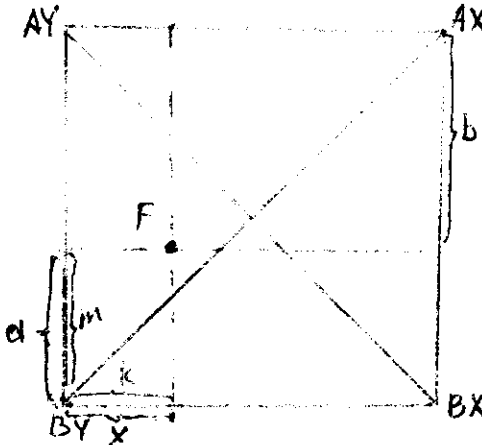
BY bir qarşılıqlı cütü BX və AY isə digər qarşılıqlı düz cütüdür. Belə cütler metal sistemlər – intermetallidlər əmələ gətirən, yarımkəçiricilər, oksidlər, silikatlar və üzvi təbiətli birləşmələr də ola bilərlər. Məsələn, yarımkəçirici sistemlərdən:



göstərmək olar.



Şəkil 5.72. İki həlledicidə bir maddənin həllolma izotermi



Şəkil 5.73. Tərkiblərin kvadrat diaqramı

Belə sistemlərin tərkibi üç düzün mol, kütlə və ya faizlə payları ilə göstərilə bilər. IV düzün tərkibini isə hesablama yolu ilə tapmaq

V Fəsil

olar. Çox zaman hesablamaları asanlaşdırmaq üçün duzları ekvivalent miqdarda götürürlər, məsələn



Hər bir halda ekvivalent paydan, moldan və ya onların faizindən istifadə edilir.

Şəkil 5.73-də qarşılıqlı sistemlərin həndəsi təsviri İeneks kvadratı üzərində verilir. Fiqurativ nöqtənin tərkibi Rozebomun üçlü sistemlər üçün təklif etdiyi I üsulu tətbiq etməklə tapılır. Kvadratın bir bucağına söykənən nöqtənin vəziyyəti başlanğıc qəbul edilir. Məsələn, E nöqtəsinin tərkibini tapmaq üçün, həmin nöqtədən absisa (BY–BX tərəfinə) və ordinata (AX–AY tərəfinə) perpendikulyar çəkilir. Buk zaman BY tərəfindən BX duzunun, AY tərəfi isə AX duzunun miqdarını göstərilir. Əgər üç duzun tərkibi verilərsə, o zaman diaqonalların omələ gətirdiyi 4 düzbucaqlı üçbucaqdan ələ ikisi götürülür ki, onlarda tərəflərdə biri ümumi olur. Məsələn, AY, BY, AX tərkibləri verilərsə, o zaman iki düzbucaqlı üçbucaq götürülür: AY – BY – BX və BY – AX – AY burada ümumi katet AY – BY olur. Əgər bu katetin üzərində AY və BY duzlarının miqdarını ifadə etsək, o zaman aralıqda olan hissə üçüncü komponentin AX-in miqdarını ifadə edəcəkdir. Qarşılıqlı sistemin diaqramlarının tərtibi, üçlü sistemlərdə istifadə edilən üsullarla həyata keçirilir.

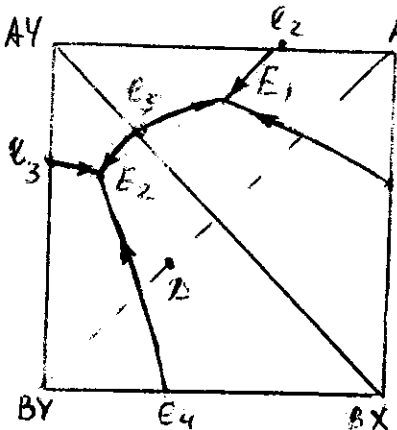
5.9.1. Duzların kristallaşması gedən qarşılıqlı sistemlər

Bu halda tərkibi ifadə etmək üçün kvadrat götürülür, temperatur isə kvadratın topo nöqtələrindən qaldırılmış perpendikulyarlar üzərində ifadə edilərək fəza diaqramı qurulur. Səthi diaqrama keçmək məqsədilə temperaturun kvadrat üzərində ortoqonal proyeksiyası alınaraq, izoterm ayrılıqlarının qurmaq tələb olunur. Alınmış səthi diaqramda ling, ağırlıq mərkəzi və birləşdirici düz xətt qaydaları tətbiq edilir. Diaqramın elementləri, kristallaşma yollarını təyini üçlü sistemlərdə olduğu kimidir.

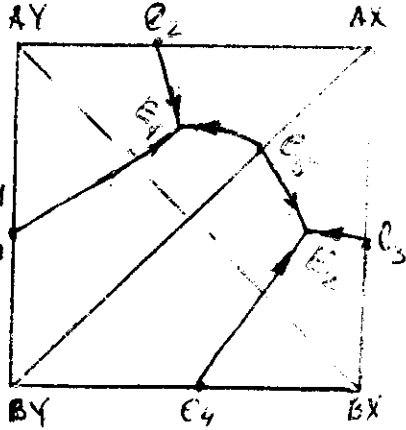
Şəkil 5.74-də AY – BX diaqonalının A, B//X, Y qarşılıqlı sistemi iki sadə üçlü sistemə ayrılmasının hal diaqramı verilmişdir: AY–BX–AX və BY–AY–BX. Hər iki üçlü sistemdə sadə üçlü sistemlərə uyğun elementlərin hamısı vardır. AY və BX komponentlərinin sahələri hər iki üçbucqa aiddir və AY–BX

Üçkomponentli sistemlər

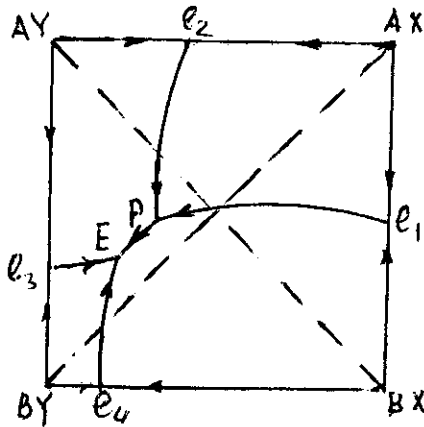
diaqonalı kvazibinar əsikdir. E_1E_2 əyrisi üzərində $AY-BX$ diaqonalının kəsişdiyi e_3 nöqtəsi həmin əyri üzərində maksimum temperaturlu nöqtədir. Oxların istiqaməti temperaturun azalmasını göstərir. $AY-BX$ diaqonalı stabil, qırıq xətlərlə çəkilmiş, diaqonal isə qeyri stabil diaqonaldır. Belə sistem dönməyən qarşılıqlı sistem adlanır.



Şəkil 5.74. Dönməyən qarşılıqlı sistemin hal diaqramı ($AY-BX$ stabil diaqonaldır)



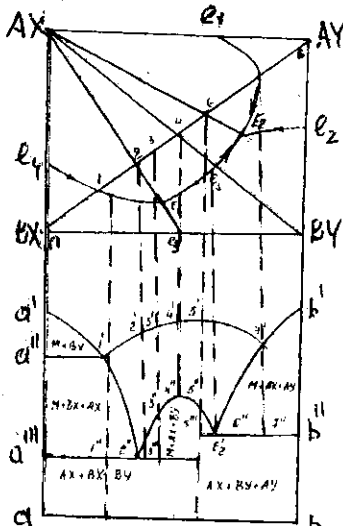
Şəkil 5.75. Dönməyən qarşılıqlı sistemin hal diaqramı ($BY-BX$ stabil diaqonaldır)



Şəkil 5.76. Dönan qarşılıqlı sistemin hal diaqramı

Şəkil 5.75-də isə AY– BX diaqonalı stabildir.

Şəkil 5.76-da dönmə qarşılıqlı sistemin hal diaqramı təsvir edilir. Gründüyü kimi burada stabil diaqonal yoxdur və R nöqtəsi AY, AX, BX komponentlərinin tarazlığını əks etdirir, lakin öz məxsusi üçbucagında yerləşmir. Burada inkonqruent proses gedir: AX həll olur, AY, BX ayrılır. Əgər ilkin qarışıqda BY komponentnin miqdarı AX və AU çevrilmək üçün lazım olandan az olsa proses R nöqtəsində qurtarır, əks halda sistem E nöqtəsində AY, BX, BY qarışığı şəklində kristallaşacaqdır. Hər iki nonvariant nöqtədə ayrılan qonşu duzlar, yəni AY və BX sistemin stabil olan duzlarıdır. Beləliklə, dönmə qarşılıqlı sistemlərdə stabil diaqonal olmadığı halda, stabil cüt duzlar vardır.



Şəkil 5.77. A,B//X, Y üçlü qarşılıqlı sistemin ab kəsiyinin hal diaqramı a) qarşılıqlı sistem b) kəsiyinin hal diaqramı

Üçlü qarşılıqlı sistemlərin kəsiklərinin hal diaqramının qurulması üçlü sistemlərdə tətbiq olunan qaydada aparılır. Burada ab kəsiyinin diaqramının qurulmasını verməklə yuxarıdakıları bir daha sübut etmək olar. Kəsicik iki AX–BY–BX və AX–BY–AY tabe üçbucaqlardan keçdiyini və bu üçbucaqın hər biri ayrılıqda üç komponentli sistemlərin diaqramı olduğunu nəzərə alaraq, 5.4.3-cü paragrafda deyilənləri nəzərə alaraq onun hal diaqramı şəkil 5.77-də verilmişdir. 1 və 7-ci nöqtələrdə kəsicikli kristallaşma ayrılıqlarını kəsdiyindən birinci kristallaşma baş verməyəcəkdir. Birinci və 7-ci nöqtələr müvafiq surətdə BX və AY ikili kristallaşma sərhədləridir. 2 və 6-cı nöqtələrdə isə ikinci kristallaşma olmayacaq və birinci kristallaşmadan sonra üçüncü kristallaşma başlayacaqdır, a və b nöqtələrindən başqa, bütün qalan ərintilərdə hər üç kristallaşma baş verəcəkdir, a' və b' uyğun olaraq B və AY a'' və b'' müvafiq ikili

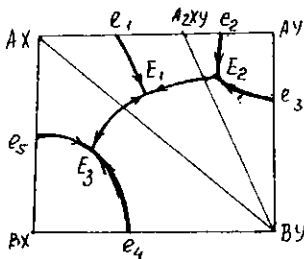
Üçkomponentli sistemlər

evtektikaların, a''' və b''' isə üçlü evtektikaların orimə temperaturlarıdır.

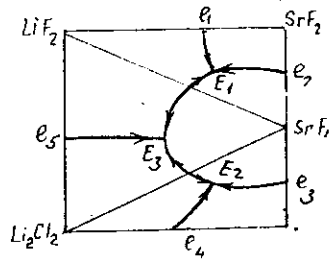
5.4.4. paraqrafda verilən müddəalara əsasən izotermik kəsiklərin diaqramlarını da müxtəlif temperaturlar üçün tərtib etmək mümkündür. Bu işləri müstəqil çalışma kimi yerinə yetirmək tövsiyə olunur.

5.9.2. Üçlü birləşmə əmələ gətirən qarşılıqlı sistemlər

birləşmə üçlü qarşılıqlı sistemdə həm yan tərəflərdə, ikili kvazibinar sistemlərdə, həm də qarşılıqlı sistemin daxilində əmələ gələ bilər. Yan tərəflərdə birləşmə olduğu üçlü qarşılıqlı sistemdə stabil diaqonal olan hal şəkil 5.78-də təsvir edilmişdir. Burada AX-BY diaqonalı stabil diaqonaldır. A_2XY birləşməsi trianqulyasiyada iştirak edir. Diaqramın elementləri aşağıdakılardır: $BXe_1E_1e_2-BX$, $BYe_1E_2E_1E_1e_1-BY$, $AYe_2E_2e_3-AY$, $A_2XYe_2E_2E_1e_1-A_2XY$, $AXe_1E_1E_1e_3-AX$ uyğun komponentlərini kristallaşma sahələridir. 7-ikili kristallaşma evtektik nöqtələrdə görüşürlər ki, bunlar da müvafiq üçlü tabeli ayrıləri üç üçlü sistemlərin nonvariant tarazlığını əks etdirir. Diaqramın digər elementlərini tamamlamaq mümkündür.



Şəkil 5.78. Bir yan tərəfində birləşmə əmələ gələn üçlü qarşılıqlı sistemin stabil A,B//X,Y diaqonal hal diaqramı

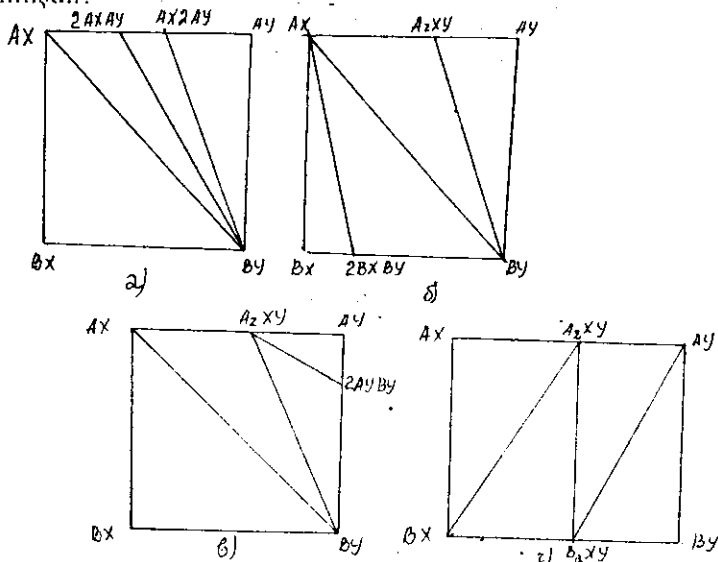


Şəkil 5.79. Li, Sr//F, Cl üçlü qarşılıqlı sistemin hal diaqramı

Şəkil 5.79-da diaqonal Li,Sr//F, Cl üçlü qarşılıqlı sistemin hal diaqramının təsviri edilmişdir. Göründüyü kimi burada stabil diaqonal yoxdur. Bu real diaqrama uyğun nəzəri hal diaqramını tərtib edərək, onun elementlərini göstərin.

V Fəsil

Qarşılıqlı sistemlərdə yan tərəflərdə iki və daha çox birləşmə olan hallarda diaqramın mürəkkəbləşməsi və bir sıra variantları meydana gəlməsini təsəvvür etmək üçün şəkil 5.80 yan tərəfdə iki birləşmə əmələ gəlməsinin bir neçə variantı verilmişdir. Göründüyü kimi şəkil 5.80 (a)-da bir tərəfdə AX-AY-də iki birləşmə, şəkil 5.80 (b)-də tərəflərin hər birində bir birləşmə (cəmi iki birləşmə), 5.80 (c)-də qonşu yan tərəflərdə və nəhayət, 5.80 (d)-də qurşaq qarşılıqlı sistemin hal diaqramı verilmişdir. Bu növ çox saylı müxtəlif hal diaqramı A.Q.Berman və onun tələbələri tərəfindən tədqiq edilmişdir.



Şəkil 5.80. Yan tərəfdə iki birləşmə əmələ gələn A,B//X,Y üçlü qarşılıqlı sistemin hal diaqramının variantları: a) AX-AY tərəfdə iki birləşmə, b) AX-AY və BX-BY tərəflərin hər birində bir birləşmə, c) müxtəlif tərəflərin hər birində bir birləşmə əmələ gələn, d) qurşaq tip qarşılıqlı sistemlərin hal diaqramları

Üçlü qarşılıqlı sistemlərdə əmələ gələn birləşmələri əsasən iki qrupa ayırırlar; kation və anion kompleksləri. Məsələn, AX-AY-anion, AX·BX isə kation kompleksləridir, KCl·MgCl₂·6H₂O kation, AgI·AgI isə kation kompleksinə aiddir.

VI FƏSİL

DÖRD KOMPONENTLİ SİSTEMLƏR

Tarazlıqda 4 elementdən, 4 müxtəlif kationlu, lakin eyni anionlu, yaxud 4 müxtəlif anionlu, kationu isə eyni olan duzlardan və ya özətmə reaksiyasına daxil olan 4 müxtəlif anion və kationu olan duzlardan, su və ya başqa həlledicidən ibarət olan sistemlər dörd komponentli sistemlərə aiddirlər. Məsələn: Fe-Mg-Cu-Ni, NaCl-KCl-CsCl; NaF-NaCl-NaBr-NaI; $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{KCl} \Leftrightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{NaCl}$ və s. bunlara oxşar sistemlər dördlü sistemlərdir.

6.1. Fazalar qaydasının tətbiqi

Dörd komponentli sistemlər üçün fazalar qaydasını $v = k + 2 - \varphi$ tətbiq etdikdə o zaman $v = 6 - \varphi$ ifadəsi alınır. Əgər temperatur və təzyiğin hər hansı birinin sabitliyi ödənilərsə o zaman bir qat şərti tarazlıq üçün fazalar qaydası $v = 5 - \varphi$, hər ikisi, yəni həm temperatur, həm də təzyiq sabit götürülsə iki qat şərti tarazlıq üçün $v = 4 - \varphi$ ifadələri alınır.

Cədvəl 6.1-də fazaların sayı dəyişdikdə variantlığın-sərbəstlik dərəcəsinin necə dəyişdiyi verilmişdir.

Cədvəl 6.1.

Dörd komponentli sistemlərdə fazalar qaydasının tətbiqi

Tarazlığın xarakteri	Fazaların sayı	1	2	3	4	5	6	Qeyd
		Variantlıq(sərbəstlik)dərəcəsi						
Normal hal	$v = 6 - \varphi$	5	4	3	2	1	0	-
Birqat hal	$v = 5 - \varphi$	4	3	2	1	0		T və ya P sabit
İkiqat hal	$v = 4 - \varphi$	3	2	1	0			T və ya P sabit

Cədvəldən görüldüyü kimi 4 komponentli sistemdə maksimum 6 faza tarazlıqda ola bilər ki, bu zaman sistemin variantlığı 0 bərabər olur, yəni o nonvariant halında olur. Birqat şərti variantlıqda maksimum 5, ikiqat şərti variantlıqda isə ən çox 4 faza tarazlıqda olacaqdır.

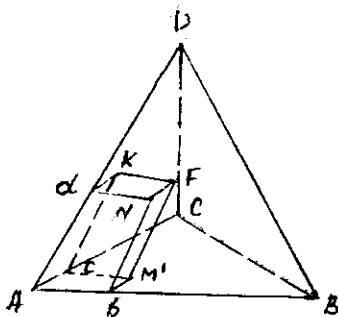
Dörd komponentli sistemlər

6.2. Dörd komponentli sistemlərin tərkibinin ifadəsi və həndəsi təsviri

Dörd komponentli sistemlərdə tərkib, üç komponentli sistemlərdə olduğu kimi kütlə, atom və ya mol payları ilə və həm də müvafiq faizlərlə ifadə edilir. Bunun üçün A-B-C-D komponentlərindən ibarət sistemin A, B, C, D maddələrinin kütlə, atom və ya molları vahidə çatdırılır və hər birinin bu ümumi vahidə müvafiq payları tapılır. Faizə keçmək üçün isə alınmış kəmiyyətlərin hər biri 100-ə vurulur (fəsil 1).

Dörd komponentli sistemlərdə 4 tərkibin həndəsi təsviri tələb olduğundan ilk dəfə Rozeboom bunun üçün düzgün tetraedrdən istifadə etməyi təklif etmişdir. Ondan asılı olmayaraq bir az sonra E.S.Feodorov da bu məqsədlə düzgün tetraedrdən istifadə etmişdir. Düzgün tetraedrin bütün üzvləri düzgün üçbucaqlardan təşkil edildiyindən onun üzərində hal diaqramının təsviri müxtəlif hesablamalar aparmağa imkan yaradır.

A-B-C-D-dən ibarət dördlü sistemin ən sadə hal üçün, yəni maye halda tam həll olma olduqda, bərk halda həll olma olmayan və evtetik tarazlıq da olan dördlü sistemin tetraedrik diaqramı şək. 6.1.-də verilmişdir.



Şəkil 6.1. Tetraedrik diaqramda tərkib verilsə fiqurativ nöqtənin təyini və əksinə, fiqurativ nöqtə verilsə tərkibin təyini üsulu

VI Fəsil

Şəkildən görüldüyü kimi düzgün tetraedrin 4 təpə nöqtələri təmiz komponentləri, tilləri bu dörd komponentin əmələ gətirdiyi ikili sistemləri, 4 yan tərəfi üçlü sistemləri və tetraedrik daxili həcmi isə dördlü sistemin tərkiblərini təsvir edir.

Sistemin tərkibi hər hansı bir ifadə ilə verilibsə həmin həndəsi təsvirdə fiqurativ nöqtəni təyin etmək olar. Fərz edilir ki, A komponentinin miqdarı a , B-miqdarı b , C-miqdarı c , D-d d qədərdir. Fiqurativ nöqtənin təyini üçün A təpə nöqtəsini başlanğıc götürüb ondan çıxan tetraedrin tillərini 100 bərabər hissəyə bölmək olar. A-nöqtəsindən başlayıb qalan üç, yəni B, C, D komponentlərinin miqdarını b , c , d -ni müvafiq tillər üzərində götürürlər. Şok. 6.1 alınmış nöqtələrdən müvafiq tərəflərə, ABD, ABC və ADC-yə paralel müstəvilər götürülür, eM' , dN , fM' , bN , cM' . Bu üç müstəvinin kəsişdiyi nöqtə sistemin fiqurativ nöqtəsidir (F).

Əksinə əməliyyat aparıldıqda, yəni hər hansı verilmiş fiqurativ nöqtədən müvafiq yan tərəflərə çəkilmiş paralel müstəvilərin AB, AC və AD tilləri üzərində ayırdıqları b , c , d parçaları B, C, D komponentlərinin (F sisteminin tərkibinin) miqdarı olacaqdır.

Tetraedrik diaqramın xassələri.

1. Hər hansı tərəfə çəkilmiş paralel müstəvi üzərində yerləşən bütün nöqtələrdən həmin müstəvinin qarşısında duran komponentin miqdarı eynidir.

2. Tetraedrin tilindən keçən müstəvi üzərində yerləşən bütün nöqtələrdə həmin müstəvilərdə yerləşən digər komponentlərin nisbəti sabit kəmiyyətdir.

3. Tetraedrin təpə nöqtəsindən çəkilmiş şüa üzərindəki bütün nöqtələrdə şüa çəkilmiş komponentlərlə başqa digər 3 komponentin nisbətləri sabit kəmiyyətdir.

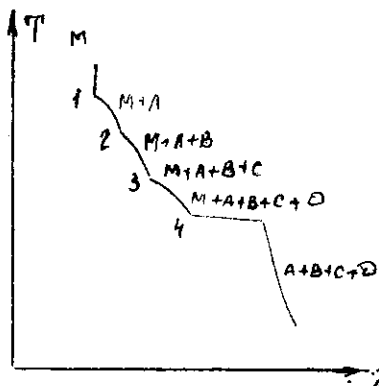
4. Üç müxtəlif tərkiblərin kütlə hissələrini qarışdıraraq, alınan qarışıqın kütlə payı iki götürülən qarışıqı birləşdirən düz xətt üzərində yerləşir (birləşdirici düz xətt qaydası).

5. Üç qarışıqın qarışdırılmasından alınan yeni qatılıq götürülmüş qarışıqların kütlə paylarının əmələ gətirdiyi üçbucağın daxilində yerləşəcəkdir.

Dörd komponentli sistemlər

6.3. Komponentlərindən kristallaşan sadə eutektik kondensə olunmuş dördlü sistemin hal diaqramı

Ögər sistem dörd komponentli isə o zaman belə sistemin hal diaqramını həndəsi təsvir etmək üçün dörd ölçülü həndəsi fiqur tələb olunur. Bu halda tərkib-temperatur asılılığını dörd ölçülü təsvir etdikdə aşkarlıq pozulur. Öyanı təsəvvür yaratmaq üçün adətən temperatur proyeksiyada təsvir edilir və rəqəmlərlə hər bir nöqtənin qarşısında qeyd edilir. Bu zaman həndəsi fiqurla tarazlığın təsviri ikili və üçlü sistemlərdə olduğu kimi qəbul edilir, lakin həcmi də əlavə etmək tələb olunur. Beləliklə, həndəsi fiqurda dördlü sistemin şərti nonvariant tarazlığın nöqtə, monovariant – xətt, divariant – səth (müstəvi), trivariant – tarazlığın isə həcm müvafiq gəlir.



Şəkil 6.2. Dörd komponentli sistemdə dördlü ərintinin soyudulma əyrisi

Diaqramın ayrı-ayrı hissələrində gedən kristallaşmaların təbiətini müəyyənləşdirmək üçün tərkiblərin müxtəlif hissələrdən keçən dörd komponentin qarışığının soyudulma əyrisini nəzərdən keçirmək tələb olunur.

Şək. 6.2-də belə 4 ərintidən ibarət tərkibin soyudulma əyrisi verilmişdir. Burada şərti olaraq A-B-C-D istiqamətində başlanğıc komponentlərin ərimə temperaturları azalır. Şəkildə (1) nöqtəsinin təbiətindən görüldüyü kimi birinci sımna, soyudulma nəticəsində A komponentinin ilkin kristallaşmasının başladığını müəyyən edir. İkinci kristallaşma 2-ci sımnaqdan başlayır. Mayedən A-B birləşməsi kristallaşır. 3-cü nöqtədən üçüncü kristallaşma ($M+A+B+C$), 4-cü nöqtədən isə dördüncü kristallaşma ($M+A+B+C+D$) düz xətt üzrə gedir. Bu nonvariant prosesdir. Çünki, $f=5-\varphi$ olduğundan şərti nonvariant tarazlıq üçün $\nu=5-\varphi$ ifadəsi şərti ödənilir. Birinci kristallaşmadan ikinciyə və üçüncüyə keçdikcə kristallaşma əyrilərinin meyli bucaqları kiçilir və soyuma ləngiyir. Nəhayət, 4 bərk fazanın soyudulma əyrisi kəskin bucaq şəklində çökür əyri ilə

VI Fəsil

ifadə olunur. Buna səbəb sistemə verilmiş istiliyin bir hissəsinin ikinci və üçüncü bərk fazanın kristallaşmasına sərf edilməsidir.

Dördlü sistemdə ərintinin tərkibindən asılı olaraq baxılan bu dörd hissənin bir, iki və həm də üçü belə soyudulma əyrisində alınmayacaqdır.

6.2-ci cədvəldə dördlü sistemdə kristallaşmanın şərtləri verilmişdir.

Cədvəl 6.2.

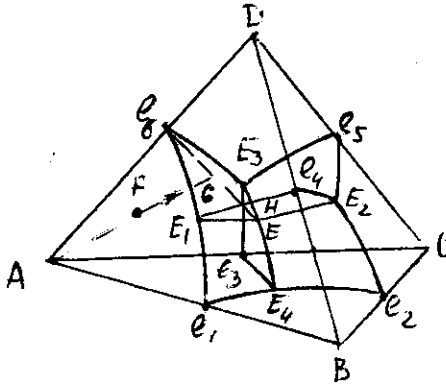
Dördlü sistemdə kristallaşmanın şərtləri

Fazaların sayı	Fazalar	Kristallaşmanın tərtibi	Şərti variantlıq	Həndəsi fiq. yeri
1	maye	...	4 (tetravariant)	–
2	maye+ilkin kristallar	ilkin	3 (üçvariant)	həcm
3	maye+1 və 2-ci komp. kristallar	İkili	2 (divariant)	Səth
4	maye+1,2 və 3-cü komp. kristallar	Üçlü	1(monovariant)	Əyri
5	M+1,2,3 və 4-cü komp.-in kristalları	Dördlü	0 (nonvariant)	Nöqtə

A-B-C-D dördlü sadə eutektik kondensləşmiş sistemin tetraedrik hal diaqramı şəkil 6.3-də təsvir edilmişdir. Diaqramın elementlərini nəzərdən keçirək: dördlü sistem 6 ikili sistemdən: A-B, B-C, A-C, B-D, D-C və A-D-dən ibarətdir. Müvafiq olaraq onların ikili eutektikaları e_1 , e_2 , e_3 , e_4 , e_5 və e_6 ilə işarə edilmiş və bu 6 ikili sistemlərin hal diaqramları proyeksiyaları tetraedrik üzlərinin üzərində təsvir edilmişlər. Dördlü sistem üçlü sistemlərdən A-B-C, B-C-D, A-B-D və A-D-C ibarətdir ki, bunların üçlü eutektik nöqtələri uyğun olaraq E_1 , E_2 , E_3 və E_4 olmaqla hal diaqramlarının proyeksiyaları tetraedrin yan üzvlərində təsvir edilmişlər. İkili eutektikalardan başlanğıc götürülmüş ikili kristallaşma əyriləri müvafiq üçlü sistemin üçlü eutektikasına doğru istiqamətlənərək E_1 , E_2 , E_3 və E_4 -də görüşürlər. Dörd 3-lü eutektik nöqtələrdən ənən üçlü

Dörd komponentli sistemlər

kristallaşma öyriləri tetraedrin daxilində yerləşən 4-lü evtektik nöqtədə (E) birləşirlər.



Şəkil 6.3. Komponentlərindən kristallaşan sadə evtektik kondensə olmuş dördlü sistemin hal diaqramı (tetraedrik diaqram)

Tetraedrik hal diaqramının elementləri aşağıdakılardır:

1. Bir komponentlə doymuş məhlulları sayı dördür. Bunlar tetraedrin dörd təpə nöqtələri ətrafında yerləşən tetraedrin tilləri ətrafında onun daxilində əmələ gələn həcmərdən ibarətdirlər. Bu həcmələr A-B-C-D komponentlərinin kristallaşması tarazlığını əks etdirir. Bu hissələrə birinci kristallaşma həcmələri və ya fazası deyilir. Bu həcmələr sayca dörd növ olacaq və bir-biri ilə ikinci kristallaşma səthləri ilə toxunurlar və ya görüşürlər. Tərkibləri həcmələrin daxilində yerləşən ərintilərin kristallaşması onu əmələ gətirən komponentlərin ilkin kristallaşması ilə başlayır və ikili, üçlü nəhayət dördlü kristallaşmalara məruz qalırlar.

2. İki komponentlə doymuş məhlulların kristallaşma sahəsi səth ilə təsvir edilir və ikili kristallaşma səthləri adlanırlar. Belə səthlərin sayı 6 olacaqdır. Şək. 4.3-dən görüldüyü kimi onlar aşağıdakılardır: A və B komponentlərin birgə kristallaşma səthi $e_1E_1EE_3$, B və C – $e_2E_1EE_2$, A və C – $e_3E_1EE_3$, B və D – $e_4E_1EE_3$, D və C – $e_5E_2EE_1$, D və A – $e_6E_3EE_1$ komponentlərinin birgə ikinci kristallaşma sahələridir. Tərkibləri belə sahələrdə yerləşən ərintilərin kristallaşması müvafiq

VI Fəsil

sahənin hər iki komponentinin bərkiməsi ilə başlayır və üçlü, dördlü kristallaşmaya məruz qalırlar.

3. Üç komponentlə doymuş məhlullardan kristallaşma tarazlığını üçlü evtektikalardan 4-lü evtektikaya ənən ayrılır təsvir edirlər. Bunlara üçüncü kristallaşma ayrılığı deyilir. Fəza diaqramında belə ayrılır 4-dür: A, B, C komponentlərinin birgə kristallaşma ayrılığı E_1E_2 , B, D və C - E_2E_3 , B, A və D- E_1E_2 və nəhayət, A, D və C - E_1E_2 birgə üçlü kristallaşma ayrılığıdır. Bu ayrılıqlar üzərində götürülmüş nöqtələrə uyğun mayenin soyudulması nəticəsində müvafiq 3 bərk faza birgə kristallaşacaqdır, yəni üçlü kristallaşma gedəcəkdir.

Beləliklə, üçlü kristallaşma ayrılığı müvafiq ikili kristallaşma sahəsinin kəsişməsi nəticəsində əmələ gəlir.

4. Dörd komponentin A, B, C və D-nin birlikdə çökməsini diaqramda nöqtə təsvir edir. Bu nöqtəyə 4-cü ayrılma və ya dördlü kristallaşma nöqtəsi deyilir. Bu nöqtə dördlü evtektik nöqtə və ya sadəcə olaraq dördlü evtektika adlanır. Bu nöqtəyə uyğun orientasiya isə 4-lü evtektika orientasiyası və ya maye evtektika adlanır. Bu sistemdən

endotermiki olaraq $E \leftrightarrow A+B+C+D$ reaksiya, sağa ekzotermiki halda isə solda gedir. E nöqtəsində maye evtektika ilə komponentlərin sayı qədər bərk faza sabit təzyiqlik və temperaturda konqruent nonvariant tarazlıqda olur. E nöqtəsində sistemdə mövcud olan 4-üçlü kristallaşma ayrılığı görüşür və o ilkin kristallaşmanın bütün dörd həcmünün ümumi nöqtəsi olduğundan sistemin ulduzudur.

Yuxarıda göstərilən tetraedrik diaqramın elementlərində yerləşən orientasiyaların kristallaşması aşağıdakı mexanizmlərlə baş verəcəkdir.

Fərz edək ki, sistemin tərkibini f_1 nöqtəsi ifadə edir. Bu nöqtə A komponentinin ilkin kristallaşma həcmində yerləşir. f_1 -nöqtəli tərkibdən istilik ayrıldıqda A komponenti kristallaşmağa başlayacaqdır. Kristallaşma yolunu müəyyən etmək üçün f_1 -nöqtəsini, kristallaşan komponentin, yəni A-nın tərkibi ilə birləşdirən şüa uzadılır (qırıq xətlər). Bu şüa tetraedrin daxilində $e_1E_1EE_2$ səthini m nöqtəsində kəsir. Burada A ilə yanaşı C komponenti də çökür və fiqurativ nöqtə səth üzərində m nöqtəsindən e_1m şüası ilə uzaqlaşır və n-ə doğru hərəkət edir. P-nöqtəsi E_1E_2 üçüncü kristallaşma ayrılığı üzərində yerləşdiyindən bu

Dörd komponentli sistemlər

zaman A və C ilə yanaşı B komponenti də çökməyə başlayır və sistemin tərkibi nE əyrisi ilə n -dən E doğru hərəkət edir. E nöqtəsinə çatdıqda A, B, C ilə birlikdə D komponentində kristallaşır, yəni dördlü kristallaşma gedir. Burada 4 bərk faza və maye, yəni 5 faza olduğundan sistem şorti nonvariant tarazlıqda olacaqdır. Burada sistem bütünlüklə bərkliyəcəkdir.

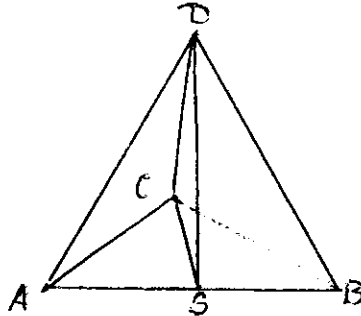
f_1 nöqtəsinin tərkibindən asılı olaraq soyudulma zamanı o, başqa ikili kristallaşma sahələrinə də $e_1E_1EE_1$ və $e_2E_2EE_2$ yaxınlaşa bilər, yəni ilkin kristallaşmadan sonra ikili kristallaşma zamanı C yox, B və ya D kristallaşma bilər.

Dördlü sistemin hal diaqramında temperatur, tərkib düzgün tetraedrin üzərinə proyeksiya edilərək alınmış fiqur üzərində rəqəmlərlə qeyd edilir. Hesablamaları asanlaşdırmaq üçün eyni temperaturlu nöqtələri birləşdirərək izotermilər çəkirlər. Bu izotermilər üçlü və ikili sistemlərdə olduğu kimi əyri xətlərlə deyil, əyri müstəvilərlə təsvir edilir. Məsələn, fərz edək ki, hər hansı verilmiş temperatur ən yüksəkdə əriyən komponentin ərimə nöqtəsindən aşağı, qalan üç komponentin əriməsindən yuxarıdır. Bu zaman izotermik temperatur müstəvisi (üfiqi müstəvi) tetraedrin yüksək temperaturda əriyən komponentə aid olan təpəsinə söykənən bucaqdan səth ayıracaqdır ki, bu səth maye fazadan maye ilə yüksək temperaturda əriyən komponentin iki fazalı həcmi sərhədləndirəcəkdir. Beləliklə bu izotermik səth tetraedrin ümumi həcmindən bucaq şəkilli həcm ayıracaqdır ki, bu maye və bir bərk fazanın tarazlığına uyğun gələcəkdir.

Belə izotermik səthlərin vəziyyəti temperaturdan asılı olaraq dəyişəcəkdir. Hər bir temperatura müvafiq səthlər alınacaqdır. Nəhayət soyudulmanın elə bir temperaturu olacaqdır ki, səth bir nöqtədən keçərək və bu temperaturda bütün dörd komponentin hamısı kristallaşacaq və dördlü evtektikaya müvafiq maye ilə şorti nonvariant tarazlıq yaranacaqdır. Bu müstəvi fəza diaqramını aşağı temperaturda sərhədləndirəcəkdir ki, həmin temperaturdan aşağı maye faza olmayacaqdır. Bu müstəvidən aşağıdakı həcm dördlü sistemin solidusu olacaqdır.

6.4. Birləşmə əmələ gələn sadə evtektik dördlü kondensləşmiş sistemin hal diaqramı

Bundan əvvəlki bölmədə göstərildiyi kimi sadə evtektik dördlü sistemin hal diaqramının proyeksiyası düzgün tetraedrlə təsvir edilir. Fərz edək ki, belə bir sistemdə hər hansı yan ikili tərəfdə, məsələn, A-B tərəfində $A+B \leftrightarrow S$ tənliyi üzrə konqruent əriyən birləşmə alınır. Belə halda şəkil 6.4-də diaqramın təsvirində mövcud olan A-B sistemində müvafiq dəyişiklik aparıb S nöqtəsini alırıq. S nöqtəsi ilə reaksiyada iştirak etməyən C və D komponentlərin tərkibi şüaları birləşdirilir. Göründüyü kimi SCD müstəvisi vasitəsilə dördlü sistemin hal diaqramı iki hissəyə ayrılır. ASCD və SDBC. Bunların hər biri ayrı-ayrılıqda tetraedrik diaqram olub, iki dördlü sistemin hal diaqramını əmələ gətirirlər. Belə bölgüyə tetraedrlərə bölmə və ya tetraedrasiya deyilir. Bu üçlü sistemlərdə trianqulyasiyanı xatırladır. Tetraedrasiya nəticəsində əsas dördlü sistem olan A-B-C-D sistemi iki tabe dördlü sistemlərə bölünür: A-S-C-D və S-C-D-B. Hər bir tabeli dördlü sistemlərin sayı əmələ gələn birləşmələrin sayı ilə müəyyənləşdirilir. Lakin alınan tetraedrlər artıq düzgün tetraedr olmayacaqlar və hər biri ayrı-ayrılıqda sadə evtektik kondensləşmiş sistemin hal diaqramı olmaqla onun bütün elementlərini daşıyır.



Şəkil 6.4. Dördlü sadə evtektik sistemin birləşmə əmələ gəldikdə tetraedrlərə bölünməsi (tetraedrasiya)

Yuxarıdakıları nəzərə alaraq qeyd edilməlidir ki, konqruent birləşmə əmələ gələn halda belə ərimədən inkonqruent birləşməyə keçid baş verir. Bu hal toxunan sahələrin toxunma sərhədlərində,

Dörd komponentli sistemlər

üçlü kristallaşma ayrılırlarında və nonvariant nöqtələrdə baş verir. Mə'lumdur ki, toxunan sahələrin sərhədlərində iki bərk faza - B_1 və B_2 ilə maye fazanın şərti divariant tarazlığı yaranır. Ögər ilkin kristallaşma prosesinin sonunda mayenin tərkibi M ilə, ikinci kristallaşma başladığında isə M_1 olarsa soyudulma zamanı, $M \leftrightarrow M_1 + B_1 + B_2$ üzrə reaksiya gedərsə bu proses konqruent proses olacaqdır. Bu hal o zaman baş verir ki, kristallaşma yoluna çökülmüş toxunan B_1 ilə B_2 nöqtələrinin aralığından keçir.

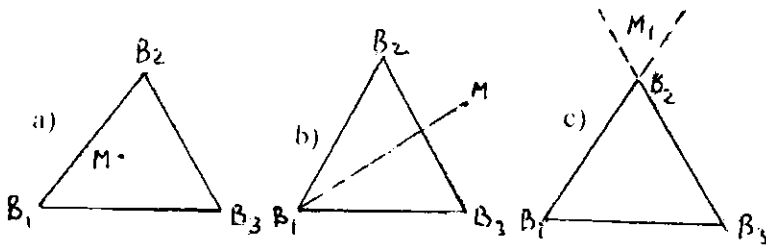
Ögər göstərilən toxunan B_1 və B_2 nöqtələrinin arasında keçmirsə soyudulma zamanı bir bərk faza həll olacaq, digəri isə aşağıdakı tənlik üzrə kristallaşacaqdır: $M + B_2 \leftrightarrow M + B_1$. Bu hal inkonqruent proses adlanır.

Dördlü sistemlərdə 3 bərk faza maye ilə tarazlıqda olduğundan burada bir neçə hal ola bilər. bu hallar aşağıdakılardır:

1. Maye fazadan (M) üç bərk faza çökür və yeni tərkibli maye alınır: $M \leftrightarrow M_1 + B_1 + B_2 + B_3$

Bu zaman konqruent proses gedərək kristallaşma yoluna çökülmüş toxunan bucağın daxilindən keçəcəkdir (şəkil 6.5.a).

2. Bir faza həll olaraq o biri iki faza kristallaşarsa bu hal inkonqruent proses adlanır (şəkil 6.5. b).



Şəkil 6.5. Sərhəd ayrısı boyunca tərkibin hərəkəti zamanı baş verən proseslər. a) konqruent, b) inkonqruent, c) ikiqat konqruent

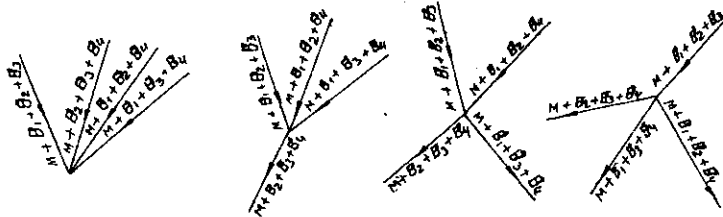
Bu zaman kristallaşma yoluna çökülmüş toxunan üçbucağın xaricində qalır. Həm də onun həmin üçbucaqla kəsişmə nöqtəsi üçbucağın hər hansı bir tərəfinin qarşısında yerləşir şəkil 5.5.b-də həmin keçid B_2B_3 tərəfinin qarşısında durur.

3. Nəhayət, iki bərk fazada həll olaraq və bir bərk faza kristallaşarsa belə prosesə ikiqat inkonqruent proses deyilir $M + B_1 + B_2 \leftrightarrow B_3$. Bu zaman da kristallaşma yoluna çökülmüş toxunan

VI Fəsil

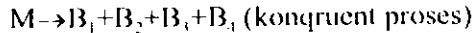
üçbucağın xaricində olur. Lakin bu nöqtə üçbucağın təpə nöqtələrinin birinin qarşısında yerləşir (şəkil 6.5. c). Şəkildən görüldüyü kimi M nöqtəsi B_2 -bucağının qarşısında yerləşir.

Dördlü evtektik və peritektik nöqtədə 4 faza maye ilə şərti nonvariant tarazlıq halında ola bilər. Bu zaman soyudulma zamanı aşağıdakı proseslər gedəcəkdir: şəkil 6.6.-da bu proseslər sxematik şəkildə verilmişdir. Oxlarla temperaturun azalma istiqaməti işarə edilir.

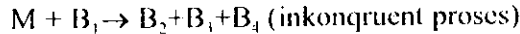


Şəkil 6.6. Dördlü sistemlərdə nonvariant nöqtələrdə temperaturun istiqamətləri sxemi: a) konqruent proses (evtektika), b,c) inkonqruent proseslər (keçid nöqtələri).

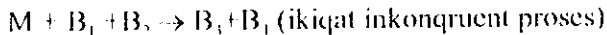
1. dördlü evtektikada mayedən 4 faza konqruent olaraq kristallaşacaqdır (şəkil 6.6.a)



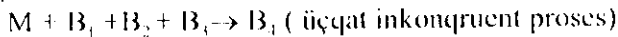
2. bir faza həll olacaq qalan 3 faza kristallaşacaqdır (şəkil 6.6. b)



3. iki bərk faza həll olacaq, digər iki bərk faza kristallaşacaqdır (şəkil 6.6. v)



4. üç bərk faza həll olacaq dördüncü bərk faza kristallaşacaqdır (şəkil 6.6. q)



Burada göstərilən 2,3 və 4-cü halların hamısında inkonqruent nonvariant proses gedir. Inkonqruent proses gedən nöqtələr keçid nöqtələri adlanır.

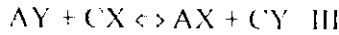
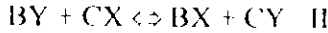
Dördlü sadə evtektik sistemlərdə həllolma olduqda həllolma müstəvilərinin və ayrılmasının formaları ikili və üçlü sistemlərdə həllolmanın xarakterindən asılı olaraq müxtəlif ola bilər.

Dörd komponentli sistemlər

6.5. Dördlü qarşılıqlı sistemlər

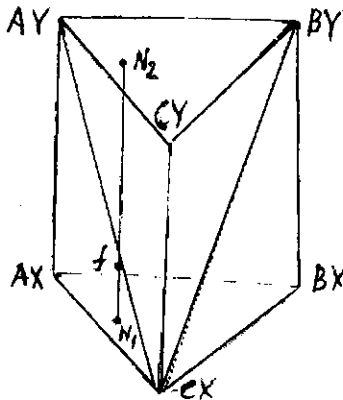
Nəzərdə tutulur ki, altı (b) duz arasında gedən tarazlıq prosesi zamanı iki biri digərindən asılı olmayan reaksiya gedir. Fərz edək ki, üç kation A, B və C-dən və iki anion X, Y-dən ibarət duzlar cütü vardır. Onların yazılışı belə ifadə edilir: (A, B, C) X, Y. Altı duz iki kation (A, B) və üç aniondan (X, Y və Z) əmələ gəlsə A, B//X, Y, Z kimi yazılır. Burada // işarəsi qarşılıqlı sistemlərdə sistem işarəsidir.

Fərz edək ki, A, B, C//X, Y qarşılıqlı sistemi vardır. Burada aşağıdakı reaksiyalar gedir:



Bu tənliklərdən hər hansı biri digəri iki tənlikdən asılıdır. Məsələn, 3-cü tənliyi I və II tənliklərdən asanlıqla çıxarmaq mümkündür.

Belə sistemlərin tərkibini ifadə etmək üçün onlar hesablama yolu ilə ekvimolekul və ion şəklinə çevrilir. Kationların cəmi 100 və anionların cəmi də 100 payla götürülür. Əgər A, B, C//X, Y sistemində A-nın miqdarı a, B-ni, b, C-ni isə c ion - ekvivalentləri ilə X-in mol ekvivalentini x, Y-i isə y ilə işarə etsək, o zaman $a+b+c+x+y=200$ və ya $a+b+c=100$, $x+y = 100$ olacaqdır.



Şəkil 6.7. A,X,Y//X,Y qarşılıqlı sisteminin tərkibini təsvir edən üçbucaqlı prizmanın görünüşü

VI Fəsil

Belə sistemin həndəsi təsviri Yeneke üsulu ilə oturaçağı düzgün üçbucaqlı olan üç tilli prizma götürülür (şəkil 6.7).

Bütün qarşılıqlı sistemlərin tərkibini həmin prizma ilə təsvir etmək mümkündür. Onun bütün tilləri bir-birilə eyni uzunluqda olmaqla uzunluğu isə 100 bərabər hissəyə bölünmüşdür.

Dördlü qarşılıqlı sistemlər 6 ilkin komponentdən, duzdan, 9 ikili sistemdən, iki ümumi ionu olan üçlü sistemlərdən üç dördlü sistemdən təşkil olmuşdur. Prizmanın təpə nöqtələri təmiz halda başlanğıc duzları - AX, BX, CX, AY, BY, CY 9 tilləri ikili sistemlər AX-BX, AX-CX, CX-BX, AY-CY, AY-BY, CY-BY, AY-AX, CY-CX, BY-BX, iki oturaçağı düzgün üçbucaqlar eyni ionlu üçlü sistemləri AX-BX-CX, AY-BY-CY üç yan üzləri üç dördlü sistemi AY-BY-AX-BX, AY-CY-AX-CX, CY-CX-BX-BY təsvir edirlər. Bu axırıncıları belə də yazmaq olar A, B//X, Y, AC//X, Y, C, B//X, Y.

Bu diaqramın üzərində tərkibə görə fiqurativ nöqtəni tapmaq üçün əvvəlcə Rəzebomun II üsuluna əsasən eyni ionlu üçlü sistemlərdə A, B//X də N_1 və A, B, C//Y-də isə N_2 nöqtələrini tapmaq lazımdır. Sonra bu nöqtələri düz xətlə birləşdirildikdə, prizmanın yan tərəfinə paralel N_1N_2 xətti alınır. Bu xəttin uzunluğu yüzə bərabər olur və onun üzərində X və Y-in ekvivalenti faizini taparaq f nöqtəsi alınır ki, bu axtardığımız fiqurativ nöqtədir (N_1f -Y anionunun, N_2f isə X anionunun ekvivalent faizidir).

Əgər f nöqtəsinin tərkibini tapmaq lazımdırsa əməliyyat aparmaq tələb olunur (şəkil 6.7).

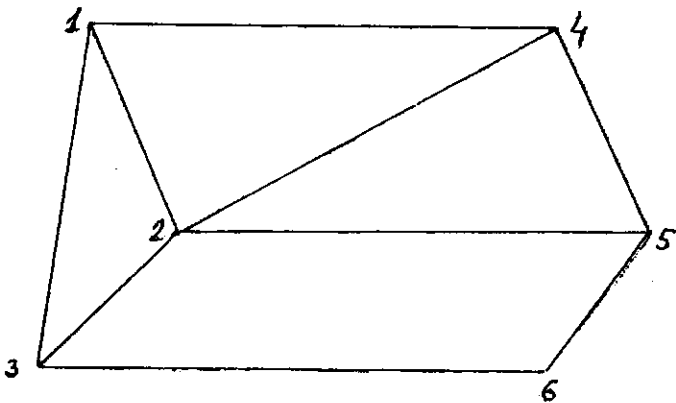
Şəkil 6.7-də təsvir olunan prizmanı tetraedrlərə bölmək üçün iki müstəvi kəşik çəkmək tələb olunur: AX-CX-BY kəşiyi təpə nöqtəsi BX olan tetraedrə və CY-AY-BX diaqonal müstəvi kəşiyi iki digər tetraedr əmələ gətirir. Dördlü qarşılıqlı sistemin belə tetraedrlə ayrılmasına tetraedrləşmə deyilir.

6.7 şəkildəki tərkib diaqramına temperatur parametri əlavə etdikdən sonra tərkib sahəsinə onun alınmış proyeksiyasının əmələ gətirdiyi fəza hal diaqramı 6.8-ci şəkildə verilmişdir. Burada sadəlik məqsədilə duzlar rəqəmlərlə nömrələnmişdir: AX-1, BX-2, CX-3, AY-4, BY-5, CY-6.

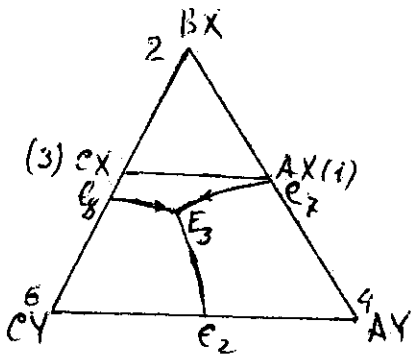
Adətən səthi diaqramlara keçmək məqsədilə prizmanın hər hansı yan səthinə və oturaçağına ortoqonal proyeksiya almaq tələb

Dörd komponentli sistemlər

olunur. Düzgün üçbucaq fiquruna hesablamalarla çevrilmiş aparılmış belə proyeksiyalardan biri 6.9-cu şəkildə verilmişdir.



Şəkil 6.8. $A, B, C // X, Y$ sisteminin fəza hal diaqramı



Şəkil 6.9. Düzgün üçbucağa gətirilmiş üç bucaq müstəvisinə prizmanın ortoqonal proyeksiyası

Bu proyeksiyanı almaq üçün 5-ci düzün tərkibini mərkəz, götürərək, 2-4-6 müstəvisinə proyeksiya etmək daha əlverişlidir. Bu zaman bərabəryanlı 6-2-4 üçbucağında yerləşən səthi diaqram alınır (şəkil 6.9). Burada E_1, e_1, e_2 -BY ilə CY, $4e_2, E_3, e_7$ -BY ilə AY və $2e_8, E_4, e_7$ -BY ilə BX düzlərinin ikili kristallaşma müstəvilərinin proyeksiyalarının sahələridir. Beləliklə, hər bir sahənin təpə nöqtəsində yerləşən düz ilə BY kristallaşır, bu sahələrdə BY bütün

VI Fəsil

hallar üçün eynidir, çünki proyeksiyalamada BY (5) duzu mərkəz qəbul edilmişdir.

Diaqramın digər elementləri: üçlü kristallaşma ayrıları – e_4E_4 (CY, AY, BX), e_5E_5 (AY, BY, CY), e_7E_7 (AY, BX, BY), E_1 -dördlü evtektikanın proyeksiyasıdır. 6.9-cü şəkildəki proyeksiya təcrübi yol ilə alınır.

Dördlü qarşılıqlı sistemin hal diaqramının təcrübi yolla tədqiqi üçün əvvəlcə iki ionlu üçlü sistemi-oturacaq üçbucaqların yan tərəfləri təşkil edən 3 qarşılıqlı üçlü sistemləri öyrənirlər. Sonra bu üçlü qarşılıqlı sistemlərdə stabil kəşikləri müəyyənləşdirirlər. Bu kəşiklərlə dördlü sistemin stabil kəşiklərinin diaqonalları qurulur. Bu kəşiklərin əmələ gətirdiyi sadə üçlü sistemlər öyrənilir. Sonrakı tədqiqat bir sıra kəşiklərin öyrənilməsi ilə başa çatdırılır a) Prizmanın tifföründən keçən kəşiklər, bunlar düzbucaqlılar şəklində olmaqla üçlü qarşılıqlı sistemlərdir, b) Prizmanın oturacağına paralel olan üçbucaq kəşiklər.

Bütün bu tədqiqatlar əsas etibarilə vizual üsulla aparılır və likvidus qurulur. İkinci kristallaşma ayrılarının sımma xarakterinə uyğun olaraq prizmanın daxilindəki həmələrdə gedən dəyişmələr haqqında fikir yürüdülmür. Müxtəlif kəşiklərdə alınan nöqtələri birləşdirərək likvidus səthini, ikili və üçlü kristallaşma ayrılarını alırlar. Üçlü kristallaşma ayrılarının kəşiddiyi nöqtələr isə nonvariant nöqtələrin tərkib və temperaturunu təyin etməyə imkan verir.

Bu çox sadə haldır. Adətən ikili və üçlü və s. mürəkkəb tərkibli düzlərin əmələ gəlməsi, həm də bərk məhlullar olması dördlü sistemləri mürəkkəbləşdirir. Belə sistemlərin öyrənilməsi onları sadə sistemlərə bölməklə və alınmış belə elementar hissələrin tədqiqi ilə aparılır.

6.6. DÖRDLÜ VƏ DÖRDLÜ QARŞILIQLI SİSTEMLƏRƏ AİD HAL DİAQRAMLARI

Ümumiyyətlə tam öyrənilmiş dördlü sistemlərin sayı çox azdır. Bunlardan isə sadə evtektik dördlü sistemlər daha azlıq təşkil edir.

Pb – Sn – Bi – Cd (N.Parravano, K.Siroviç, 1911) dördlü sistemi tam evtektik sistemdir. Dördlü evtektika tetraedrin daxilində yerləşir

Dörd komponentli sistemlər

və onun temperaturu 349K, tərkibi isə kütlə faizi ilə: 27,30% Pb, 10,1% Cd, 49,5% Bi və 13,1% Sn-dir.

Al – Sn – Ti – Zr sistemi (I.N.Karnilov, T.Q.Nartova, 1965). Burada bir sıra birləşmələr əmələ gəlir. Buna görə də belə sistemi öyrənmək üçün kəşiklər müəyyənləşdirilib. Məsələn, $Ti_3Al - Ti_3Sn - Zr$ həmin sistemin tabe üçlü sistemi kimi öyrənilir.

Al – Ga – Zn – Sb sistemi (Lyu – Fuy -lun və başqaları, 1966). Bu sistem yarımkəçirici materialları sintezi məqsədilə öyrənilmişdir. Bunun üçün psevdo binar kəşik olan GaSb – AlSb – InSnb sistemi tədqiq edilmişdir. Sn – Pb – Cd – Bi sistemi (Parrovano, 1911) birinci dəfə öyrəniləndə onun sadə dördlü evtetik sistem olduğu müəyyən edilmişdir. Burada budə örintisi deyilən tərkib müəyyən edilmişdir ki, o, nisbətən aşağı temperaturda əriyən bərk maddədir. Sonralar həmin sistemin təkrar öyrənilməsi zamanı bismut qurğuşun arasında 1:2 nisbətində intermetallik birləşmə əmələ gəlməsi aşkar edilmişdir.

Al – Cu – Zn – Mg sisteminin alüminium bucağı tədqiq edilmişdir. Bu məqsədlə alüminiumun üzərinə digər metalların müxtəlif nisbətlərdə qarışıqları əlavə edilərək alınmış örintilər öyrənilmişdir. Bu zaman öz mexaniki xassələri ilə fərqlənən «düralüminium» örintisi alınmışdır ki, onun tərkibi 94,6% Al + 4%Cu, 0,8%Zn + 0,6Mg% uyğun gəlir. O həm yüngül, həm də mexaniki davamlı olduğu üçün təyyarə sənayesində və bir sıra başqa sahələrdə əvəzənilməz materialdır.

6.7. DÖRDLÜ HƏLLOLMA DİAQRAMLARI

Dördlü həllolma sistemlərin diaqramları bir neçə variantlarda mövcuddurlar: a) üç bərk fazanı bir həlledicidə; b) iki bərk iki həlledicidə; c) bir bərk üç həlledicidə həll olması diaqramları. Burada ən çox işlədilən birinci hal yəni üç eyni ionlu bərk düzgün həlledicidə həll olması nəzərdən keçiriləcəkdir.

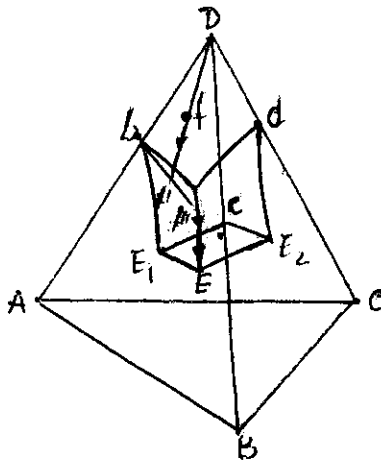
Birinci növbədə üç bərk heç bir kristalhidrat, ikiqat duz və bərk məhlullar əmələ gəlməyən sistemlər-yəni təmiz komponentlərdən kristallaşma gedən sistemlər araşdırılacaqdır.

6.7.1. Tetraedr üsulu. Temperatur və təzyiq sabitliyi şərti daxilində, yəni üç bərk fazadan (B, C, D) və həlledicidən (A) ibarət olan sistemi ikiqat şərti tarazlıqdadırsa, o zaman onu düzgün

VI Fəsil

tetraedrlə təsvir etmək olar. Şəkil 6.10-da qəbul etdiyimiz şərtlər daxilində dördlü sistemin həll olma diaqramı təsvir edilmişdir. Bu tetraedrin yan üzlərində üçlü həllolma sistemlər təllərdə isə bir bərkli həllolma diaqramı təsvir olunduğu aydın görünür.

Fərz edək ki, B maddəsindən b miqdarda, C maddəsindən c miqdarda, D maddəsindən isə d miqdarda A həlledicisində sabit temperatur və təzyiqdə həllolurlar. Bu halda üç ikili həllolma (A-B, A-C və A-D), üç üçlü həll olma A-B-C (E_1), A-B-D (E_2) və A-C-D (E_3) diaqramında E_1 , E_2 və E_3 nöqtələri müvafiq üçlü sistemlərin evtonik nöqtələridir. Bu həmin düzla doymuş nöqtələrdən üç düzla doymuş evtonik E nöqtəsində üç evtonik əyrilər birləşirlər. E nöqtəsinə uyğun məhlul üç bərk maddə ilə doymuş olur.



Şəkil 6.10. Üç bərkli (B,C,D) bir həlledicidə həllolma izotermi

Tetraedrin daxilində üç müstəvidə bir faza ilə doymuş dördlü məhlullar tarazlıqdadır: bE_1EE_2 , cE_1EE_3 , dE_2EE_3 .

Doymamış məhlullara isə bu üç müstəvinin və tetraedrin yan tərəfləri ilə əmələ gətirdiyi həcm uyğun gəlir: $AbE_1cE_2E_3E$.

Bir komponentlə doymuş məhlullara (birli məhlulə), yəni B, C və D ilə ayrı – ayrılıqda doymuş məhlullara prizmanın üç hissəsə uyğun gəlir. bE_1EE_3B , cE_1EE_2D və E_2EE_3D . Göründüyü kimi bu hissələrin hər biri bir tərəfdən tetraedrin ikiyanlı B, C və D təpələri

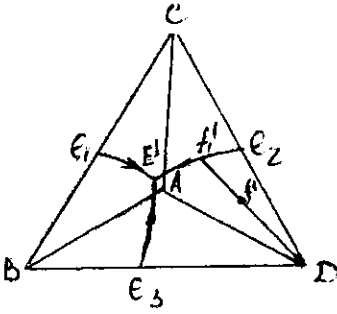
Dörd komponentli sistemlər

və evtonik ayrılərin istiqamətləndirdikləri konik müstəvilərdən əmələ gəlirlər. İki duzla doymuş məhlullara tetraedrin üç hissəsi uyğun gəlir: E_1Ebc , E_2ECD , E_3EBD . Bunlar bir tərəfdən tetraedrin üzəri, yuxarıda göstərilən konik müstəvilər tetraedrin oturacaqlarından BC , CD və BD və evtonik nöqtədən E keçirilmiş EBC , ECD və EBD müstəvilərinə uyğun gəlirlər.üç duzla doymuş (üçlü) məhlullara uyğun həcm $BCDE$ piramidasıdır ki, o EBC , ECD və EBD müstəviləri ilə tetraedrin oturacağı BCD əmələ gəlir.

İndi isə f nöqtəsinin (şəkil 6.10) izotermik kristallaşmasını izləyək həmin nöqtənin doymuş məhlullar sahəsində yerləşdiyi nəzərə alınmalıdır. Bu zaman həlledici A ayrıldığından f - nöqtəsi Af şüası ilə A -dan uzaqlaşacaqdır və birli doyma müstəvisi $dE_2E_1E_3$ ilə f_1 nöqtəsində görüşəcəkdir, burada D kristallaşmağa başlayacaqdır. f_1 - fiqurativ nöqtədə BC kristallaşmadığı üçün o nöqtə həm də tetraedrin AD tilindən və f_1 nöqtəsindən keçən müstəvi üzərində qalacaqdır. Beləliklə, izotermik kristallaşma zamanı fiqurativ nöqtə hər iki müstəvi üzərində hərəkət edəcək və AD tilindən uzaqlaşaraq hər hansı ikili kristallaşma əyrisinə yaxınlaşacaqdır. Götürülən halda o E_2E , yə'ni B və D birgə kristallaşma gedən evtonik əyriyə yaxınlaşaraq f_2 - n.qtəsində onu kəsəcəkdir. f_2 -də D ilə yanaşı B komponenti də kristallaşacaqdır. Bu zaman məhlulun fiqurativ nöqtəsi E_2E əyrisi üzərində E -yə, yə'ni üçlü evtonik nöqtəyə doğru hərəkət edəcəkdir. Dördlü sistemin evtonik E nöqtəsində üç bərk faza şərti nonvariant tarazıqda olacaq və sistem tam quruyana kimi buxarlanma gedəcəkdir. Bu proses zamanı məhlulun tərkibi dəyişməyəcək, məhlulun qatılığı artdığından həlledicinin buxar təzyiği minimal qiymət alacaqdır.

Ügür su təpəsindən (A) (Şəkil 6.10) tetraedrin oturacağı BCD -yə mərkəzi proyeksiyalasaq şəkil 6.11 təsvir edilən həndəsi fiquru alırıq. Şəkil 6.11-də A nöqtəsi düzgün üçbucağın içərisində yerləşir. E_1^1 , E_2^1 və E_3^1 müvafiq üçlü sistemlərin evtonik nöqtələri olmaqla şəkil 6.10-da E_1E_2 və E_3 -ün proyeksiyalarıdır. Bu nöqtələrin və evtonik ayrılərin A nöqtəsindən və müvafiq nöqtələrdən keçirilmiş şüaların BCD üçbucağı ilə kəsişməsindən alındığını əyani görmək olar. Fəza diaqramından fərqli olaraq burada izotermik kristallaşmanın yolu şüalarla gedəcəkdir.

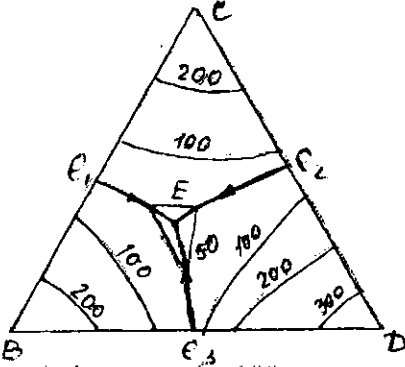
VI Fəsil



Şəkil 6.11. A-B-C-D dördlü həllolma sisteminin izoterminin mərkəzi proyeksiyası

Şəkilə f^1 nöqtəsinin (şəkil 6.10-da f olan) kristallaşma yolu təsvir edilir. Göründüyü kimi f^1 nöqtəsi $E_2^1 E_3^1 D$ sahəsində yerləşir. Buna görə də izotermik

kristallaşma zamanı ilkin D kristallaşacaqdır və kristallaşma yolu df^1 şüası ilə $E_2^1 E_3^1$ eintonik əyrinə yaxınlaşaraq f_1^1 nöqtəsində onu kəsəcəkdir, həmin nöqtədə ilkin kristallaşma başlayacaq və fiqurativ nöqtə $E_2^1 E_3^1$ eintonik əyrisi ilə E^1 nöqtəsinə yaxınlaşacaq. E^1 -də üçlü kristallaşma başladığından şərti nonvariant proses gedəcək, eyni tərkibli mayedəq sistem tam bərkilyənə qədər D, C və B kristallaşacaqlar. Beləliklə proyeksiya üzərində kristallaşma yolunu aydın izləmək mümkündür.



Şəkil 6.12. A-B-C-D dördlü sistemin izoterminin proyeksiyası

6.7.2. Yeneks üsulu.

Bu üsul ilə kristalohidrat və ikiqat duz əmələ gətirməyən və həlledicidən ibarət sistemin həllolma izotermi təsvir etmək üçün Gibbs – Rozehom üçbucağı götürülür. Övvələdən üç duzun

miqdarı cəmi 100 pay qəbul edilir və üçbucaqda tərkib müəyyənləşdirilir. Hər üç duza düşən suyun başqa həlledicinin miqdarı üçbucaq oturacaq qəbul edilərək ona endirilmiş perpendikulyar üzərində qeyd edilir. Bu zaman fəza diaqramı alınır. Bu diaqram üçlü həllolma sistemlərində nəzərdən keçirilən diaqrama oxşardır. Alınmış izotermik həllolma diaqramın müstəvisini üçbucaq üzərinə ortoqonal proyeksiyası qurularaq və eyni miqdardan su olan nöqtələri birləşdirərək izotermilərlə təchiz olunmuş həll olma izoterminin səthi diaqramını alırıq. Şəkil 6.12-

Dörd komponentli sistemlər

dən A–B–C–D dördlü sistemin həllolma izotermninin proyeksiyası diaqramı verilmişdir.

Göründüyü kimi A həlledicidə üç duzun həll olması (kristallaşması) sahələrindən ayrılır keçirilmişdir. Bu ayrılar eyni miqdarda suyu olan duz kütlələrini birləşdirir və izohedrlər adlanırlar.

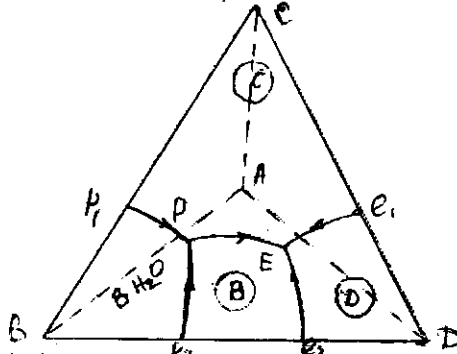
6.8. KRİSTALHİDRAT VƏ YA İKİQAT DUZ ƏMƏLƏ GƏTİRƏN SULU SİSTEMLƏRİN HƏLLOLMA DİAQRAMLARI

6.8.1. Kristalhidrat əmələ gələn dördlü həllolma sistemləri

Bu zaman əsasən iki hal ola bilər: 1) kristalhidrat digər duzların təsiri ilə susuzlaşmış, yəni dehidratasiya getmir, 2) kristalhidrat dehidratlaşır, susuzlaşır.

Birinci halda həll olma diaqramının görünüşü şəkil 6.10 və 6.11 olduğu kimidir. Yəni tetraedrik diaqramla təsvir edilir. Lakin fərq ondadır ki, təmiz duzlar özünə kristalhidratın kristallaşma sahəsi olacaqdır.

Lakin kristalhidrat digər duzların təsiri altında susuzlaşarsa, o, haman mərkəzi proyeksiyanın görünüşü şəkil 6.13-də olduğu kimi B–N₂O kristalhidrat C və D duzlarının təsiri altında suyunu itirir (P₁ və P₂ nöqtələri). Hər iki duzun təsiri ilə susuzlaşma P nöqtəsində baş verir, bu nöqtə çevrilmə nöqtəsi adlanır.



Şəkil 6.13. Dehidratasiyaya uğrayan kristalhidrat əmələ gətirən B, C, D bərkini A-həlledicidə həllolma izotermninin mərkəzi proyeksiyası

VI Fəsil

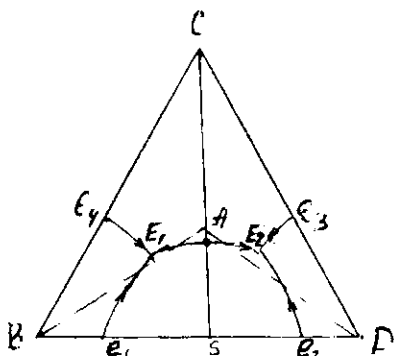
Çevrə içərisində hər bir bərk fazanın tərkibi verilmişdir. Eynilə asanlıqla sübut etmək olar ki, P_1P və P_2P əyriləri üzrə inkonqruent proses gedir.

Məhlul + $B \cdot nH_2O \rightarrow C + D$ prosesi üzrə tarazlıq yaranır.

6.8.2. İkiqat duz əmələ gətirən dördlü sistemin həllolma izotermi

Götürülən şort daxilində iki hal ola bilər: 1) İkiqat duz konqruent həll olur, 2) ikiqat duz inkonqruent həll olur.

Şəkil 6.14 birinci hala uyğun həllolma izotermi təsvir edilmişdir. $B + D \rightarrow S$ reaksiyası üzrə ikiqat duz əmələ gəlir. İkiqat duzla doymuş məhlulların sahəsi $e_1E_1e_2E_2$ ilə sərhədlənir. SC birləşdirici düzxətt həllolma izotermi iki üçbucağa ayırır: ASC və DSC. Bu üçbucaqların hər biri ayrılıqda üç bərk maddə ilə həlledicinin birləşmə əmələ gətirməyən sadə dördlü həllolma izotermidir (bax 6.7.1).



Şəkil 6.14. Konqruent həll olan ikiqat duz əmələ gələn B, C, D bərk A-həlledicidə həllolma izotermi proyeksiyası

Əmələ gələn ikiqat duz inkonqruent həll olursa bu zaman onun həll olma izotermi proyeksiyası şəkil 6.15-də olduğu kimi təsvir olunacaqdır. Burada ikiqat duzun və onunla

doymuş məhlulun tərkibi P_0PEE_1 sahəsi içərisində yerləşməyəcəkdir və SS birləşdirici düz xətt sistemi trianqulyasiya etməyəcəkdir. Burada bir evtonik nöqtə E və digər nonvariant nöqtə-keçid (çevriliş) nöqtəsi – R olacaqdır. P nöqtəsində bu reaksiya gedəcəkdir: məh. + B \rightarrow C + S, yəni B kristalları həll olacaq, C və S isə kristalları çökəcəkdir. Bu diaqramlarda kristallaşma fiqurativ nöqtənin hal diaqramında yerləşdiyi sahədən aslıdır. Bu zaman aşağıdakı hallar ola bilər:

VI Fəsil

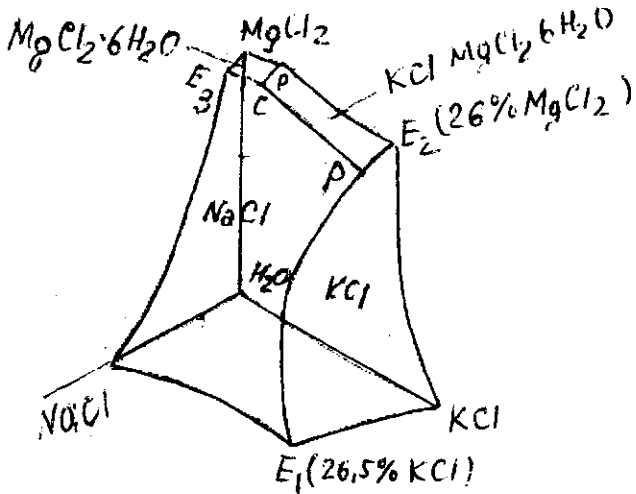
5. Sistemin fiqrativ nöqtəsi SP_2P üçbucağında yerşərsə yenədə əvvəlcə B kristallaşmağa başlayacaqdır; sonra P_2P əyrisi boyunca ilkin olaraq B həll olacaq S kristallaşacaqdır. Bu proses P_2P əyrisinin üzərində hər hansı bir N nöqtəsində qurtaracaq. N nöqtəsinin yeri fiqrativ nöqtənin tərkibi ilə S-lə doymuş məhlulun tərkibini birləşdirən şüanın P_2P əyrisini kəsməsi ilə müəyyən edilir. N nöqtəsində B qurtarır və fiqrativ nöqtə S-in sahəsində S kristallaşması ilə hərəkət edir. Bu kristallaşma yolunu müəyyən etmək üçün f şüasını davam etdirmək tələb olunur. Bu şüa K nöqtəsində P – E əyrisini kəsir. Sonrakı izotermik kristallaşma zamanı əvvəlcə S ilə C kristallaşır, nəhayət evtonik E nöqtəsində sistem S, C və D-nin qarışığı şəklində bərkikir.

6. Real diaqramlar.

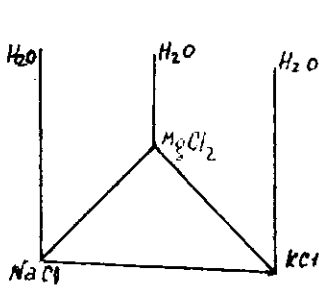
KCl – $MgCl_2$ – NaCl – H_2O sistemi. Bu sistemin müxtəlif temperaturalarda izotermiminin öyrənilməsi karnallitin $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ emalının əsasını təşkil edir. Karnallit $-22^\circ C$ (251 Kkal)-dən $+165,5^\circ C$ (438,5 K) temperatur hüdudunda davamlı mineraldır. O, SSRİ-də Solikamskida, Orta Asiyada, Belorusiyanın cənubunda yataqlar əmələ gətirir. Solikamski karnalliti olduqca təmiz olmaqda cəmi 3-4% qarışığı vardır. Prof. Yefremovun təklifi ilə karnalliti dondurmaqla ondan NaCl və KCl duzlarını ayırırlar və ona məhlulda karnallit və $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (bişorit) qalır. Sonra buxarlanma nəticəsində karnallit çökür.

Şəkil 6.16, 6.17, 6.18-də Na, K, $Mg//Cl+H_2O$ dördlü sisteminin $250^\circ C$ -də həllolma izotermi verilmişdir. Göründüyü kimi həllolma izotermiminin su təpəsinə proyeksiyasında 4 bərk fazanın kristallaşma sahələri vardır ki, bunlardan üçü - $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (bişorit), KCl (silvin), NaCl (qalit) - başlanğıc komponentlərin, karnallit isə üçlü sulu sistemdə $MgCl_2$ - KCl - H_2O əmələ gələn ikiqat duzun sahəleridir. Bu sistem məşhur dəniz sistemi adlanan Na, K, $Mg//Cl$. $SO_4 + H_2O$ sisteminin tərkibinə daxil olan dördlü sistemlərdən biridir. Na, K, $Mg//Cl$, H_2O sistemində bir evtonik (E) və keçid (P) şərti nonvariant nöqtələr mövcuddur, PE_2 əyrisi boyunca karnallit həll olacaq KCl kristallaşacaqdır. Beləliklə qiymətli komponent olan KCl alınacaqdır ki, bu da duz sənayesində qiymətli məhsul hesab olunur.

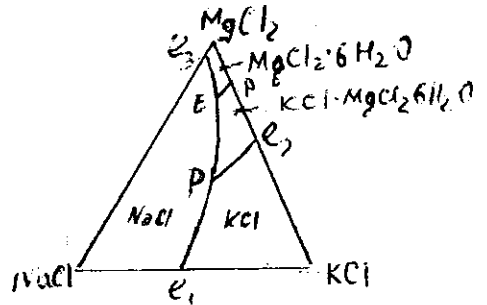
Dörd komponentli sistemlər



Şəkil 6.16. Na, K, Mg//Cl-H₂O sisteminin 25°C-də izotermi (tetraedrik üsul).



Şəkil 6.17. Na, K, Mg//Cl-H₂O sisteminin 25°C-də həll olma izotermi Yeneke üsulu ilə təsviri



Şəkil 6.18. Na, K, Mg//Cl-H₂O sisteminin 25°C-də həll olma izotermi üçbucaq diaqramı ilə təsviri

6.9. DÖRDLÜ QARŞILIQLI HƏLL OLMA SİSTEMLƏRİ:

Qarşılıqlı sistemlərdə ya mübadilə, və ya əvəzetmə reaksiyası getməlidir. Dördlü qarşılıqlı həllolma sistemlərinə iki ümumi ionu olmayan duz və həlledicidən ibarət komponentləri olan sistemlər aiddirlər. Fərz edək ki, A və B kationlar, X,Y isə anionlar və həlledici olaraq su götürülmüşdür. Bunlar AX və BY duzları əmələ gətirirlər və bunlar arasında mübadilə reaksiyası aşağıdakı kimi gedir: $AX+BY \leftrightarrow AY + BX$ (su).

Belə sistemi adətən A,B//X,Y + H₂O kimi işarə etmək qəbul edilmişdir. Məsələn, H₂O, NaCl və K₂SO₄ ibarət sistemi Na, K//Cl, SO₄+H₂O kimi işarələnir. Burada su və dörd duz vardır. Lakin bir reaksiya gətirdiyi üçün belə sistem ikinci sinif sistemlərə daxildir və dördlü və dördlü qarşılıqlı sistem adlanır. Ona görə ki, komponentlərin sayından (bu halda onlar beş saydadır) baş verən reaksiyaların sayını çıxdıqda dörd alınır.

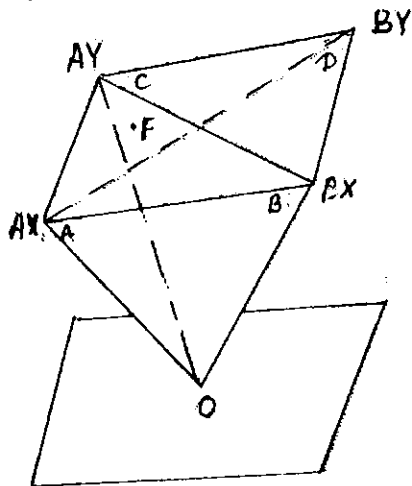
6.9.1. Dördlü qarşılıqlı sistemin tərkibinin ifadə və həndəsi təsviri üsulları

Dördlü qarşılıqlı (suyun iştirakı ilə) sistemlərin tərkibini üçlü qarşılıqlı sistemlərə olduğu kimi üç duzun miqdarını bilməklə təyin etmək olar. Kimyəvi analiz vasitəsilə hər iki iştirakçı ionların miqdarı təyin edildikdən sonra mol-ekvivalentlərlə duzların miqdarı müəyyənləşdirilir. Bunun üçün ilkin az ekvivalent miqdarı olan ionu əks iştirakçı iondan asılı olaraq bu və ya digər üç duzun miqdarı müəyyənləşdirilir, bu zaman hər iki üçlükdə iki duz eyni olacaqdır.

Dördlü qarşılıqlı sistemin həllolma diaqramında 6 faza – dörd bərk duz, məhlul və buxar tarazlıqda olduqda sistem nonvariant olur. Bu nonvariant nöqtəyə 6 monovariant əyri birləşir: dörd duzun və buxarın tarazlıq əyrisi, dörd duz və məhlulun əyrisi və 4 ədəd üç duzla məhlul və buxarın əyriləri. Bu nöqtədə tərkib, temperatur və təzyiq müəyyən qiymət alırlar. Özündə 6 əyrini birləşdirən nöqtəyə inversiya və ya keçid nöqtəsi deyilir. Keçid nöqtəsindən yuxarı temperaturda tənliyin bir tərəfində duran qoşa duz, aşağı temperaturda isə əks tərəfdə yerləşən qoşa duz stabil olur.

Dörd komponentli sistemlər

Əgər buxar fazası yoxdursa, o zaman inversiya beş faza şərti tarazlıqda olacaqdır. Belə inversiya nöqtəsinə şərti inversiya nöqtəsi deyilir.



Şəkil 6.19. Yarı oktaedrin görünüşü

Vant-Hoff-Levengers (1896-cı il) üsulu ilə həllolma diaqramı təsvir etmək üçün 1000 mol və ya 1000 q (həllədiciyə və ya suya) düşən duzların mol-ekvivalentlərinin hesablayırlar. Həndəsi fiqur olaraq Levenkers üsulundan (çox zaman Vant-Hoff-Levengers üsulu da adlandırılır) oktaedr götürüb onu A, B, C, D müstəvisilə diaqonal boyu kəsmək tələb olunur. Bu zaman şəkil 6.19 kimi həndəsi fiqur

alınır. Bu fiqurda oktaedrin oturacağına çəkilmiş diaqonalların üzərində qoşa duzların miqdarı ifadə edilir: təpə nöqtəsi (0) isə həllədicinin (suyun) tərkibini ifadə edir. Adətən səthi diaqramdan istifadə edilir. Buna görə də onun üzərində daha çox dayanılacaqdır. Bunun üçün düz bucaq altında kəşifən iki düz xətt götürülür. Bu düz xətlərin kəsişdiyi O nöqtəsindən üfqi istiqamətdə sağa və sola ümumi ionu olmayan iki duzun tərkibi, digər iki duzun tərkibi isə perpendikulyar düz xətt üzərindən başlayaraq göstərilir. Bu bir növ üstöğölme (+) işarəsinə oxşadığından ona Levengers üstöğölöyi (+)-də deyirlər. Şəkil 6.20-də belə diaqram üzərində A, B//X,Y+H₂O sisteminin həllolma izotermi təsvir edilmişdir. Əgər üç duzun tərkibi verilərsə fiqurativ nöqtəni aşağıdakı kimi tapmaq mümkündür: fərz edək ki, sistemin tərkibi AY-a, BY-b, AC-c qəddir. Bunlar (a,b,c) 1000 qram və ya 1000 mol suya düşən duzların ekvimolekulyar miqdarıdır. O-nöqtəsindən başlayıb O-AY oxu üzərində AY qatılığı müəyyən miqyasla ayırsaq m nöqtəsini alırıq. Alınmış nöqtədən isə AX ilə BY qatılıqları fərqi AX-BY oxuna çəkilmiş paralel düz xətt üzərində ayırıq. Bu kəsiyin qurtaracaq nöqtəsi f sistemin fiqurativ

VI Fəsil

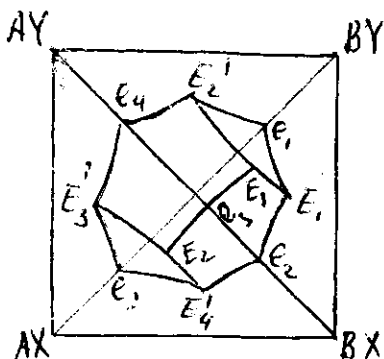
nöqtəsidir. Bu BY miqdarı mın qədər AX miqdarından çox olduğu uyğun halı təsvir edir.

Əgər fiqurativ nöqtə verilibsə onun tərkibini diaqramdan təyin etmək üçün müstəvi üzərində iki proyeksiyasının olması tələb olunur ki, bu da üsulun çatışmamazlığıdır.

Yenəkeş üsulu ilə həlledicinin iştirakı ilə dördlü qarşılıqlı sistemin həllolma izotermi dördlü qarşılıqlı sistemlərdə olduğu kimi kvadrat və ya üçbucaq prizmalar üzərində təsvir edilir. Bunun üçün duzların kütlələri cəmi 100 mola çatdırılır. Və hər bir tərkibə düşən miqdar suyun molları həmin duzlar tərkibindən qaldırılmış perpendikulyar üzərində təsvir edilir. Fəzada alınmış nöqtələrdən izotermik müstəvi keçirilməsi nəticəsində fəza həllolma diaqramı alınır. Buradan eyni miqdarda su olan nöqtələrdən prizmaların oturacağına paralel müstəvi keçirsək onun izotermik müstəvilərlə kəsişməsi nəticəsində proyeksiyada izohedr yəni tərkibində eyni miqdarda su olan əyrilər alınır.

Fəza diaqramı üzərində kristallaşma yolunu izləmək fəza təsəvvürü ilə əlaqədar olduğundan və çox izahat tələb edildiyindən onları V.Y.Anosovun, M.İ.Ozerovanın və Y.Y.Fialkovun monoqrafiyasından araşdırmaq olar (səh 348-354). Burada həmin fəza diaqramlarının müstəvi variantları nəzərdən keçiriləcək. Şəkil 6.20a-da Levengers üsulu ilə A,B//X, Y + H₂O sisteminin həllolma sahəsinin fəza diaqramı və onun proyeksiyası, b-də isə onun üfqi ortoqonal proyeksiyası ayrıca təsvir edilmişdir; şəkil 6.20b-də olan diaqramın elementlərini nəzərdən keçirsək burada 4 kristallaşma sahəsi olduğu görünür: $aE_1^1E_2E_4^1 - AX$, $bE_2^1E_1E_3^1 - AY$, $cE_2^1E_1E_1^1 - BY$, $E_1^1EE_1E_1^1 - BX$ kristallaşma sahələridir. Böyük E-lər ştriklərlə dördlü qarşılıqlı sistemlərin üçlü sistemlərin həllolma izotermələrinin evtonik nöqtələri, ştrixsiz nöqtələr üç duz və həlledicidən ibarət 4-lü sistemlərin evtonik nöqtələridir. Göründüyü kimi AY və BX duz cütləri stabil qoşa duzlardır. AY - BX diaqonal stabil diaqonal olmaqla E_1E_2 evtektik əyrisini e nöqtəsində iki yerə bölür və həllolma izotermi iki tabe dördlü sistemə ayırır: AY - BY - BX - H₂O və AY - BX - AX - H₂O.

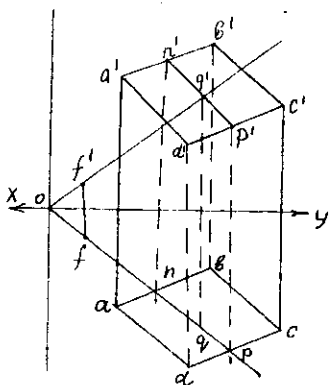
Dörd komponentli sistemlər



Şəkil 6.20. $A, B // X, Y + H_2O$ sisteminin Levengersə görə həllolma səthi

Bu sistemlərin eutonik nöqtələri müvafiq surətdə E_1, E_2 şerti nonvariant nöqtələrdir. Beləliklə, ancaq stabil duzların sahələrindən keçən və onlarla doymuş fiqurativ nöqtələri birləşdirən diaqonala stabil diaqonal deyilir. Əgər hər hansı bir duzla, məsələn, AU-lə doymuş məhullara BX duzunu əlavə etsək, bu zaman duzlar arasında mübadilə reaksiyası getməyəcək və e nöqtəsində hər iki duzla doymuş məhullar alınacaqdır. İzotermik kristallaşma da e nöqtəsində qurtaracaq. Beləliklə, e nöqtəsi dördlü qarışıqlıq sistemin kvazi üçlü sisteminin $AX - BY - H_2O$ eutonik nöqtəsidir.

Şəkil 6.21. Levengersin müstəvi diaqramında kristallaşma yolunun təyini

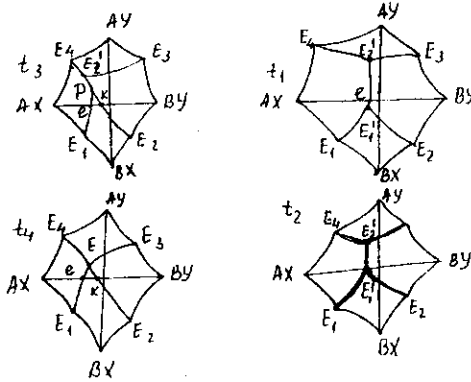


Müstəvi diaqramda kristallaşma yolunu şəkil 6.21-də verilmiş üfqi ($abcd$) və şaquli ($a'b'c'd'$) proyeksiyalardan müəyyən etmək olar. Fərz edək ki, şəkil 6.19-dan götürülmüş $A-B-C-D-H_2O$ (O) sisteminin həllolma izotermi $abcd$ üfqi,

VI Fəsil

$a'b'c'd'$ isə şaquli proyeksiyalarıdır. f və f' isə fiqurativ (şəkil 6-19-da F nöqtəsi) nöqtənin proyeksiyalarıdır. Bu nöqtələri poluoktaedrin təpə O nöqtəsi ilə birləşdirən şüanın $ABCD$ nin proyeksiyalarında ab və dc sərhəd ayrıləri ilə kəsişmə nöqtələri n və p və bu nöqtələrə müvafiq n' və p' nöqtələri vertikal proyeksiyadan müəyyən edilir. Bunun üçün n və p nöqtələrindən XY oxuna perpendikulyar endirərək uzadılır. Bu perpendikulyarın vertikal proyeksiyalarında sərhəd ayrılərini - $a'b'$ və $d's'$ kəsişməsi möhz n' və p' verirlər. of və of' şüaların np və $n'p'$ düz xətləri ilə kəsişdiyi nöqtələr f_1 , f_1' fiqurativ nöqtələrin yeri olur. Göründüyü kimi Levengers üsulu ilə yolunun tə'yini müərkəbdir. Burada kristallaşma sahələrinin müstəviləri düz xətt şəklindədir. Adətən bu əyri səthlər şəklində olduğundan müərkəbləşmə daha kəskin şəkildə ifadə olunur.

Yeneke diaqramında bu olduqca sadə olduğunu aşağıda görəcəyik. Şəkil 6.22-də müxtəlif temperaturlarda Levengers diaqramının üfqi proyeksiyaları təsvir edilir.



Şəkil 6.22. Levengers diaqramının müxtəlif temperaturlarda üfqi proyeksiyaları

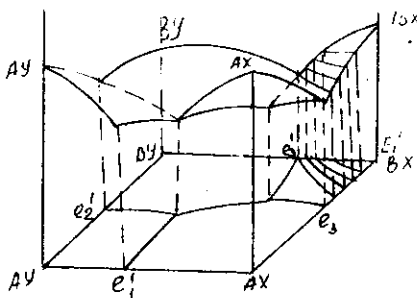
Dörd komponentli sistemlər

t_1 – izotermi (şəkil 6.22 t_1) çevrilmə temperaturundan kənar hall təsvir edir. AX–BY stabil diaqonaldır. e – nöqtəsi AX BY–H₂O kvazi üçlü sistemin evtonikasındır.

t_2 – izotermi (şəkil 6.22 t_2) çevrilmə temperaturunun sərhəddindədir. E₁¹ stabil diaqonalm üzərində yerləşir. Burada evtonik çevrilmə nöqtəsinə keçir və əksinə.

t_3 - izotermi (şəkil 6.22 t_3) çevrilmə intervalı daxilindən keçid halını təsvir edir. P nöqtəsi keçid nöqtəsidir. Burada BX həll olacaq AX və BY kristallaşacaqdır. Fiqurativ nöqtənin yerindən asılı olaraq çevrilmə prosesinin müxtəlif sonluğu olur: a) üç düz P nöqtəsində susuzlaşır; b) düzün həll olması tam qurtarır, lakin maye artığı qaldığı üçün konqruent proses nəticəsində fiqurativ nöqtə PE₂¹ əyrisi üzrə hərəkət edir və E₂¹ nöqtəsində 3 düzün qarışığı bərkiyir; s) fiqurativ nöqtə stabil diaqonal üzərində yerləşirsə və təkcə bu iki düzün sahəsindən keçirsə o zaman həmin düzlar çökəcək və fiqurativ nöqtə P-ə doğru hərəkət edəcək, lakin ona çatmayacaqdır.

t_4 -izotermi (şəkil 6.22 t_4) inversiya nöqtəsi temperaturuna müvafiq izotermidir. Burada ancaq bir nonvariant evtonik nöqtə E olacaqdır. Diaqonalların hər iki üç kristallaşma sahələrini kəsdiklərindən heç biri stabil deyillər və kvazi üçlü sistem yoxdur.



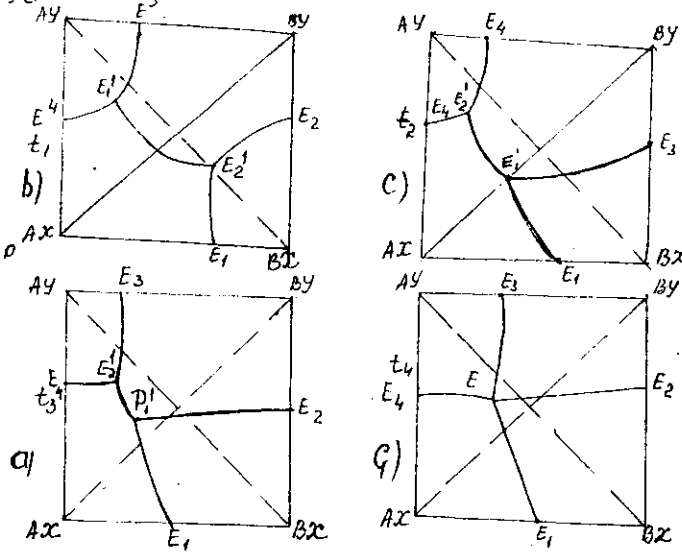
Şəkil 6.23. Yeneke üsulu ilə A, B/X, YA H₂O sisteminin fəza diaqramı və onun oturacağımm kvadrat üzərində proyeksiyası

Dörtlü qarşılıqlı sistemin Yeneke üsulu ilə (kvadrat prizma ilə) izotermiminin fəza diaqramı 6.23-cü şəkildə yuxarı hissədə verilmişdir. Bu diaqramın kvadrat üzərinə ortoqonal proyeksiyası isə aşağıda

VI Fəsil

təsvir edilir. BX komponentinin kristallaşma sahəsi üçün izohedrlər çəkilmişdir.

Müxtəlif t_1, t_2, t_3, t_4 temperaturunda (bu temperaturlar Levenger diaqramında götürülmüş temperaturlara uyğundur. Şək. 6.24) həllolma izotermi Yenekenin kvadrat üsulu ilə təsvir edilmişdir. Bu izotermi Levengers üsulu ilə verilmiş t_1, t_2, t_3, t_4 (şəkil 6.24) uyğundur.



Şəkil 6.24. Müxtəlif temperaturlarda həllolma izotermi Yeneke üsulu ilə kvadrat diaqramı

Yeneke diaqramının Levengers diaqramına görə üstünlükləri:

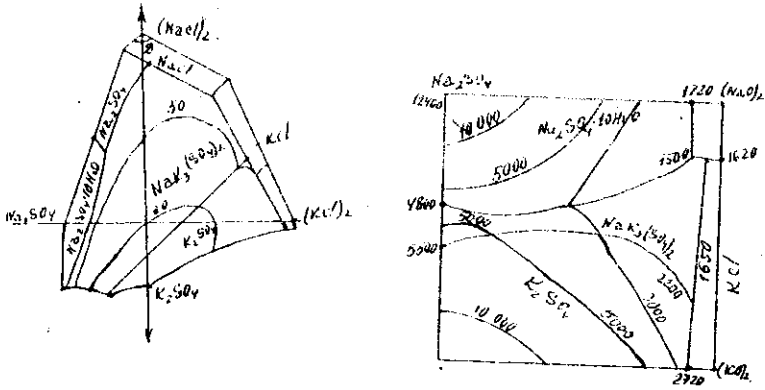
- İlkin kristallaşan duzun tərkibi asan müəyyənəkdir.
- İlkin kristallamanın yolu həmişə düz xətdir.
- Tərkiblərin mollarla çevrilməsi tələb olunmur.

Lakin bu üsuldə sadə üçlü sulu sistemlərin diaqramı Levengers diaqramından fərqli olaraq kvadratın yan tərəfləri üzərinə düşməsi, yəni düz xətlər üzərində təsvir edilməsi üsulun çatışmazlığıdır. Bu çatışmazlığı kvadratın küncələrindən perpendikulyar qaldırmaqla və onların üzərində suyu mollarla ifadə etməklə aradan qaldırmaq olar. Buna baxmayaraq Yeneke üsulu tədricən Levengers üsulunu əvəz edərək, təcrübədə daha çox istifadə olunur.

Dörd komponentli sistemlər

6.9.2. Real sistemlər

Na, K//Cl, $\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ sistemi. Bu sistem məşhur dəniz sisteminin bir tərkib hissəsi olmaqla sistemin donma temperaturundan otaq temperaturuna kimi vizual-politermik üsulla ilk dəfə P.Rüstəmov (1955) tərəfindən tədqiq edilmişdir. Şəkil 6.25-də Levengers (a) və Yeneke (b) üsulları Na, K//Cl+ $\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ sisteminin 4°C ($277,4\text{K}$) izotermi təsvir edilmişdir. Hər iki diaqramda bütün işarələr eynidir.



Şəkil 6.25. Na, K//Cl, $\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ dördlü qarışıqlıq sisteminin $+4,4^\circ\text{C}$ ($277,4\text{K}$) həllolma izotermi Levengers (a); Yeneke (b) üsulları ilə

Göründüyü kimi ancaq eyni ionlu üçlü həllolma sisteminə Na_2SO_4 - K_2SO_4 - H_2O ikiqat duz olan qlazerit $\text{NaK}_3(\text{SO}_4)_2$ əmələ gəlir. $+4,4^\circ\text{C}$ ($277,4\text{K}$)-də Na_2SO_4 duzu $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ şəklində (kristallhidrat şəklində) mövcuddur və nun dehidratlaşması hələ başlamamışdır. Həllolma izotermində bu temperaturda 5 duzun kristallaşma sahəsi vardır: NaCl , KCl , $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, K_2SO_4 və $\text{NaK}_3(\text{SO}_4)_2$. Sistemin nonvariant eintonik nöqtəsi (E) NaCl tərkibinə yaxındır. İzotermdə ikinci nonvariant nöqtə P_1 -nöqtəsində qlazerit $\text{NaK}_3(\text{SO}_4)_2$, KCl və K_2SO_4 və üçüncü nonvariant nöqtə P_2 -də NaCl , $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ və qlazerit tarazlıqda iştirak edirlər. Şəkil 6.27-də isə

VI Fəsil

Na, K//Cl, SO₄-H₂O sisteminin 30⁰S (303 K) həllolma izotermi Levengers (a) və Yeneke (b) üsulları ilə təsvir edilmişdir. Mə'lumdur ki, natrium-sulfatın tam susuzlaşması 32,33⁰S-də başa çatır. Buna görə də əvvəlki izotermdən fərqlə olaraq burada qlauber duzu ilə yanaşı, susuz Na₂SO₄ (tenarditin) kristallaşma sahəsi də olacaqdır. Eyni zamanda bu temperaturda ikiqat duz olan qlazeritin (NaK₂(SO₄)₂) kristallaşma sahəsi genişlənir.

Şəkillərdə E₁, E₂, E₃ və E₄ müvafiq eyni ionlu üçlü həllolma sistemlərinin eintonik nöqtələridir. Bu sistem ammonyak üsulu ilə soda alınmasının əsasını təşkil edir:

$$\text{NaCl} \cdot \text{NH}_4\text{HCO}_3 \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaHCO}_3$$

6.28 şəkildəki izotermərin elementlərini araşdırmaq təcrübi əhəmiyyətli nəticələr verir.

VII FƏSİL

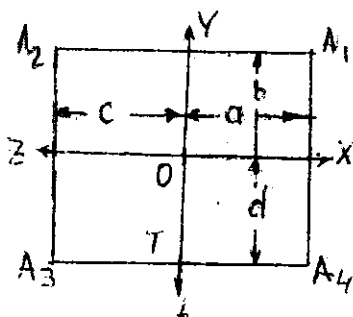
Çox komponentli sistemlər

Tərkibində dörd və ya daha çox komponent olan sistemlər çoxkomponentli sistemlərə aiddir. Bu sinif sistemlərdən dördlü və dördlü qarşılıqlı sistemlər tam sürətdə daha çox öyrənildiyindən ayrıca fəsilə baxıldığından bu fəsildə beşli və daha çox komponentli sistemlər ümumi şəkildə nəzərdən keçiriləcəkdir.

7.1. Tərkiblərin ifadə və təsviri üsulları

Tərkiblərin ifadə üsulları dördlü və dördlü qarşılıqlı sistemlərdə olduğu kimi kütlə, atom və mol payları və ya faizləri ilə ifadə olunur. Həm də 100 və 1000 q və ya mol həllediciyə uyğun duzların ekvimol miqdarı (Levengers üsulu) və ya 100 və 1000 q və ya mol duzların cəminə uyğun qram və ya ekvimol miqdarda suyun miqdarı (Yeneks üsulu) ilə ifadə edilə bilər.

Tərkibin həndəsi təsviri üsulları müxtəlifdir. Bunlardan əsasları üzərində dayanmaq daha çox məqsədə uyğun olardı.



Şəkil 7.1. Hər hansı tərkibin Bukke-Skoute üsulu ilə təsviri

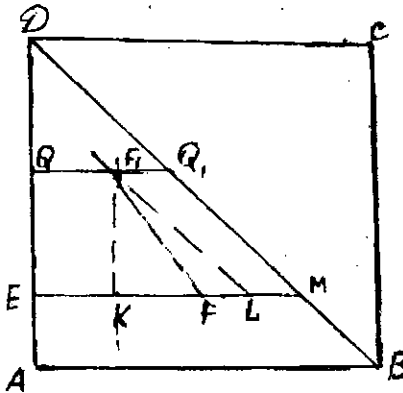
Bukke-Skoute üsulu

(şək. 7.1). Üsulun mahiyyəti dörd dəyişən qatlıq dörd ölçülü fəzədə nöqtənin dörd koordinatı kimi təsəvvür edilir. Bu nöqtə müstəvi edilir. Bu nöqtə müstəvi üzərində aşağıdakı kimi təsvir olunur. Bir-birinə qarşılıqlı perpendikulyar olan iki düz xətt götürülür. Bunların kəsişmə nöqtəsi «0» koordinat sisteminin başlanğıcı qəbul olunur və ondan ayrılan düz xətlər OX, OY, OZ, OT dörd koordinat oxlarıdır. Bunlar üzərində $X=a$, $Y=b$, $Z=c$, $t=d$ miqdarda ayrılır. Bunların oxları üzərində əmələ gətirdikləri müvafiq olaraq X, Y, Z və T nöqtələrindən paralellər çəkildikdə onların kəsişdiyi A_1 , A_2 , A_3 və A_4 nöqtələridir. Bunlar tetraed adlanır və sistemin tərkibini və ya

Çox komponentli sistemlər

halını təsvir edir. Dörd komponentli sistemi tam təsvir etmək üçün diaqonal üzrə iki nöqtəni, yəni A_1 və A_2 və ya A_3 və A_4 bilmək kifayətdir.

Ladoçnikov üsulu, Fərz edək ki, beş komponentdən (A, B, C, D və E) ibarət sistem verilmişdir və bunların miqdarı müvafiq olaraq a, b, c, d və e qədərdir. Sistemin tərkibinin təsviri məqsədi ilə kvadrat götürülür. Kvadrata təpə nöqtələri birinci dörd komponentin təmiz tərkibini ifadə edir (şəkil 7.2).



Şəkil 7.2. Beş komponentli sistemin bir tərkibinin Ladoçnikov üsulu ilə təsviri

AD yan tərəfi üzərində E komponentinin miqdarını A nöqtəsindən başlayıb D-yə doğru kəsildikdə ifadə edərək E nöqtəsinin alırıq. Həmin nöqtədən AB paralel xətt çəkərək onun üzərində E-dən başlayaraq ardıcılıqla A, B, C-nin miqdarını ayırıraq. $EK=a$, $KF=b$, $FL=c$ olacaqdır. LM kəsiyi isə D komponentinin miqdarı d-yə uyğun gəlir. K nöqtəsindən AD tərəfə L nöqtəsindən BD diaqonalına paralel düz xətt çəkərək bu paralellərin kəsişmə nöqtəsi F_1 nöqtəsini tapırdlar. $F-F_1$ düz xətti axtardığımız tərkibi ifadə edir.

Ögər ABCD kvadratında FF_1 tərkib xətti verilibsə komponentlərin bu tərkibdə miqdarını təyin etmək üçün əksinə əməliyyat aparmaq lazımdır. Bunun üçün F nöqtəsindən, F_1 nöqtəsindən isə AD və AB tərəflərinə və BD diaqonama paralellər çəkmək tələb olunur. Bu zaman alınan kəsiklər $QF_1=EK=a$, $KF=b$; $FL=c$; $F_1Q_1=d$ olacaqlar.

Radışev üsulu. Bu üsullarla qeyri-məhdud miqdarda komponentli olan sistemləri həndəsi təsvir etmək mümkündür və onlar geniş tətbiq tapmışlar. Bunun üçün çoxölçümlü fəza fiquru götürülür və ilk mərhələdə yüksək fəza həndəsi diaqramı qurulur. Sonra ölçülərin sayını səthi diaqram alınanadək azaltmaqla səthi diaqram qurmaq üsulu hazırlanır. Radışev tərəfindən hazırlanmış

VII Fəsil

belə üsulu 5-li qarşıtlıqlı sistemlərin səthi diaqramması qurulması üzərində nəzərdən keçiriləcəkdir.

Fərz edək ki, 8 duzdan ibarət sistem verilmişdir. Burada iki hal ola bilər: iki kation dörd aniondan ibarət A, B//X, Y, Z, W və ya 4 kationdan və iki aniondan ibarət sistemlər: A, B, C, D//X, Y.

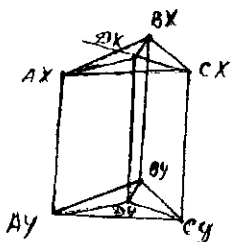
Belə sistemin həndəsi təsviri üçün oturacağı düzgün tetraedr olan dörd ölçülü prizma götürülür. Bu prizmanın üç ölçülü üzvləri iki düzgün tetraedr və dörd Yeneksin üçbucaqlı prizmasını təşkil edirlər.

Dörd ölçülü prizmanın topo nöqtələri–təmiz duzları; tilləri ikili sistemləri; müstəvi üzvləri (bərabər tərəfli üçbucaqlar) -- sadə üçlü sistemləri; müstəvi kvadratlar -- üçlü qarşıtlıqlı sistemləri; üçölçülü tetraedrik üzvləri ümumi ionu olan dörd duzdan ibarət dördlü sistemləri; Yeneks prizmaları isə 6 duzdan ibarət dördlü qarşıtlıqlı sistemləri; nəhayət, dörd ölçülü prizmanın fəzasının daxili hissəsi beşli qarşıtlıqlı sistemi təsvir edirlər.

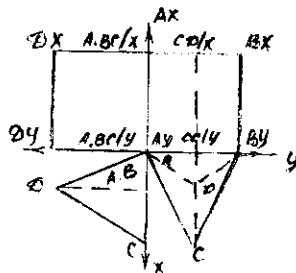
Belə fəza həndəsi fərdən Radişev müstəvi diaqrama keçməyin üsulunu təklif etmişdir. Yeneks prizmasına və ya düzbucaqlı koordinat sistemindən dörd qarşıtlıqlı perpendikulyar koordinat müstəvisinə dörd üçlü prizmanın ortoqonal proyeksiyasının alınması. Şəkil 7.2-də dörd ölçülü prizmanın əvvəlcə Yeneks üçbucaqlı prizması sonra isə müstəvi üzərinə ortoqonal proyeksiyası təsvir edilmişdir. Göründüyü kimi AX-BX-CX-DX və AY-BY-CY-DY müstəviləri iki tetraedrik proyeksiyaları, AX-BX-CX-DX-AY-BY-CY-DY; BX-CX-DX-BY-DY-CY və AX-DX-CX-AY-DY-CY qalan üç prizmanın proyeksiyalarıdır. Bu prizmaların hər birinin müstəvi üzərində proyeksiyasını almaq olar.

Şəkil 7.3-də dörd ölçülü prizmanın düzbucaqlı koordinat sistemində iki qarşıtlıqlı perpendikulyar müstəvilər və sonra bir müstəvi üzərində proyeksiyası təsvir edilmişdir. Bu müstəvilərdən biri oturacağın tetraedrlərinin birinin üzünü ilə, o birisi isə məhdudlaşdırıcı prizmaların birinin kvadratı ilə üst-üstə düşür.

Çox komponentli sistemlər



Şəkil 7.3'. $A, B, C, D // X, Y$ sisteminin dörd ölçülü prizmasının Yeneksinin üçbucaqlı prizması və üçbucağı üzərində proyeksiyası



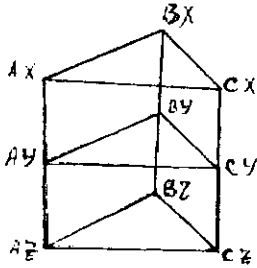
Şəkil 7.3''. $A, B, C, D // X, Y$ sisteminin tərkib diaqramında dörd ölçülü prizmanın iki qarşılıqlı perpendikulyar müstəvi və sonrakı müstəvi üzərində proyeksiyası

Bu üsulla diaqram tərtib edildikdə nöqtələrin bir-birilə üst-üstə düşməsi baş verir. Ona görə də sistemi tam təsvir etmək üçün bir proyeksiyanın olması kifayət deyildir.

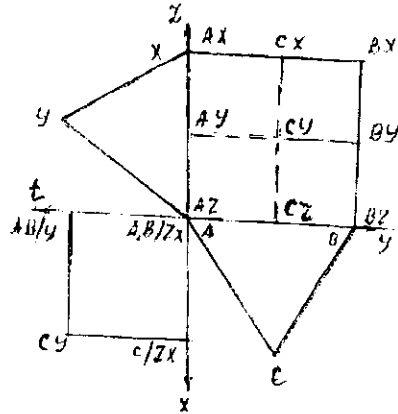
Doqquz duzdan ibarət beşli qarşılıqlı sistemi $A, B, C // X, Y, Z$ həndəsi təsviri məqsədi ilə dörd ölçülü düzgün doqquz təpəli həndəsi fiqurdan istifadə edilir. Bu dörd ölçülüdür və onun 9 təpəsi – təmiz duzların tərkibi; 18 tılları – ikili sistemləri; 6-üçbucaqları – eyni ionlu sadə üçlü qarşılıqlı sistemləri; altı Yeneks prizmaları 6 duzdan ibarət duzdan ibarət dördlü qarşılıqlı sistemləri və nəhayət dörd ölçülü doqquz təpələrinin daxili fəzası beşli qarşılıqlı sistemi təsvir edirlər. Bu doqquz təpəli həndəsi fiquru onu məhdudlaşdıran prizmaların birinin üzərinə proyeksiya etdikdə üç ölçülü həndəsi fiqur alınır. Belə fiqurun təsviri şəkil 7.4. verilmişdir. Bu dörd ölçülü düzgün doqquz təpəli fiquru əhatə edən üç prizmanın $AY-BY-CY-AX-BX-CX$, $AX-BX-CX-AZ$ və $AY-BY-CY-AZ-BZ-CZ$ proyeksiyalarıdır. Digər əhatə edən prizmalar $AX-AY-AZ-BX-BY-BZ$, $AX-AY-AZ-CX-CY-CZ$ və $BX-BY-BZ-CX-CY-CZ$ isə şəkil 7.4-dəki prizmanın yan müstəviləri $AX-AY-BY-BX$, $BZ-AY-CX-CY$ və $BX-BY-CX-CY$

VII Fəsil

üzərinə proyeksiyası alınır. Üç ölçülü prizmaların isə müstəvi üzərinə proyeksiyası alınır.



Şəkil 7.4. $A, B, C, D // X, Y$ sisteminin tərkib diaqramının doqquzbucaqlı prizmalardan biri üzərində proyeksiyası



Şəkil 7.5. $A, B, C, D // X, Y$ sisteminin düzbucaqlının 4 müstəvi və bir müstəvi üzərinə diaqramının proyeksiyası

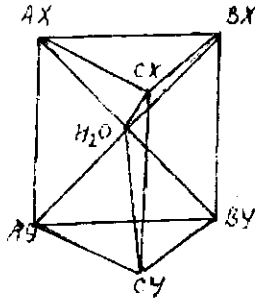
İkinci üsulla həmin diaqramın düzbucaqlı qarşılıqlı perpendikulyar müstəvilərin koordinat sistemi üzərinə proyeksiyası şəkil 7.5-də təsvir edilmişdir. Burada üç ölçülü üçlü prizmalardan biri X, Y, Z koordinat sisteminin koordinat fazası ilə əvəz olunmuş və sonra Skout üsulu ilə müstəvi təsviri alınmışdır. Göründüyü kimi burada da üst-üstə düşən nöqtələr vardır.

Bəşli qarşılıqlı sistemin $A, B, C // X, Y + H_2O$ dörd ölçülü diaqramını təsvir etmək üçün dördölçülü piramida götürülür. Bunun oturaacağı Yeneke prizma üzvləri isə beş digər üç ölçülü fiqurlar olur: onlardan üçü Levengers piramidaları (yarım oktaedr), ikisi isə düzgün tetraedrlərdir. Belə dördölçülü fiqurun elementləri: 7 təpə nöqtəsindən (6-sı təmiz duzdan, biri isə su) 15 tildəndən (ikili sistemlər su-duz və duz-duz), 11 bərabər tərəfli üçbucaqdan (sadə üçlü sistemlər), üç kvadratdan (üçlü susuz qarşılıqlı sistemlər), iki tetraedrlərdən (su və üç duzdan ibarət dördlü sistemlər), üç Levengers piramidası (dördlü qarşılıqlı həllolma sistemlər $A, B // X, Y + H_2O$; $A, C // X, Y + H_2O$; $B, C // X,$

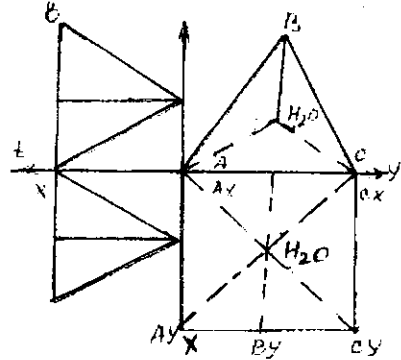
Çox komponentli sistemlər

$Y + H_2O$ və bir Yeneks rizmasından (6 duzdan ibarət dördlü qarşılıqlı susuz sistem) ibarətdir.

Dördölçülü prizmanı onun oturacağı olan Yeneks prizmasına ortoqonal proyeksiyası 7.6 şəkildə verilmişdir. Şəkildə iki tetraedr aydın görünür: $(H_2O) = AX-BX-CX$ və $(H_2O) = AY-BY-CY$ üç yarı oktaedr: $(H_2O) = AX-BX-BY-AY$, $(H_2O) = BX-CX-CY-BY$ və $(H_2O) = AX-CX-CY-AY$ və s.



Şəkil 7.6. $A, B, C, D // X, Y + H_2O$ beşli qarşılıqlı sistemin Radişev üsulu ilə proyeksiyasının təsviri



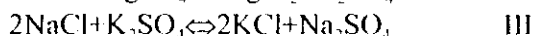
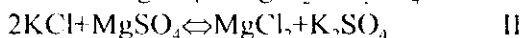
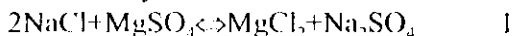
Şəkil 7.7. $A, B, C, D // X, Y + H_2O$ Radişev üsulu ilə diaqramın dörd ölçülü prizmanın oturacağı və proyeksiyasının təsviri

Müstəvi diaqram keçmək üçün dörd ölçülü piramidanın Skout koordinat sisteminin dörd koordinat müstəvisinə ortoqonal proyeksiyasını almaq tələb olunur. Bu zaman piramidanın oturacağı (üç ölçülü prizma) Skout sisteminin x, y, z, t koordinat fəzası ilə əvəz olunur. Beləliklə, şəkil 7.7-də təsvir olunan diaqram alınır. Burada üst-üstə düşən nöqtələr vardır.

Yuxarıda bəhs edilən üsullardan başqa Perelmanın (1960) optimal proyeksiyalar üsulu, Anosovun (1936) spiral koordinatlar və ya vektorial çoxküncülər və s. üsulları bu və digər sistemlərin öyrənilməsi zamanı istifadə edilməsini xatırlamaq uyğundur. Məsələ burasındadır ki, çoxkomponentli sistemlərdə müxtəlif növlü nisbətlər mövcud olduğundan hər bir xüsusi hal üçün özünə xas olan üsulun tətbiqi aydın təsəvvür yaradır.

7.2. Sulu beşli qarşılıqlı sistemlər. Dəniz suyunun buxarlanma prosesi

Yuxarıda göstəriləyi kimi dəniz suyunda qatılığın qiymətindən asılı olaraq əsas duzları bir sistem altında ümumiləşdirimək olar. Na, K, Mg//Cl, SO₄+H₂O ilk baxışda burada 6 duz (NaCl, KCl, MgCl₂, Na₂SO₄, K₂SO₄ və MgSO₄) və su olduğundan 7 komponent vardır. Lakin bu duzlar arasında aşağıdakı mübadilə reaksiyaları mövcuddur.

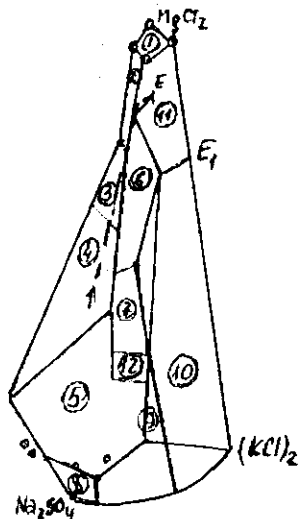
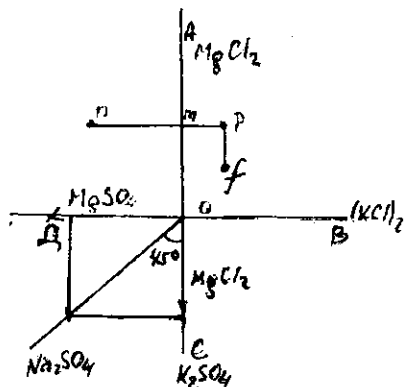


Bu reaksiyaların hər biri digər iki reaksiyanın törəməsi olduğundan burada gedən reaksiyaların sayını 5 qəbul edilir. 7-2=5 hesabı üzrə sistemin beşli qarşılıqlı sistem olduğu aydın olur.

Xörək duzunun doymuş məhlullarında dəniz suyunun tərkibinə uyğun məhlulun buxarlanmasını ilk dəfə Vant-Hoff (1905-1909) öyrənmiş və bu zaman diaqramın təsvirində öz üsulunu təklif etmişdir. Bu üsul Levengers üsulunun bir qədər dəyişilmiş variantıdır. O, Levengers üsulunda olduğu kimi KCl, MgSO₄, MgCl₂ və K₂SO₄ duzlarının qatılığını Levengers üfiqi proyeksiyası da ifadə edir; şəkil 7.8 (NaCl)₂-in doymuş məhlulu olduğu üçün onun qatılığı nəzərə alınmır. Na₂SO₄ isə I və III reaksiyalarında olduğu üçün əmələ gəlir, eyni zamanda I reaksiyadan göründüyü kimi bir mol Na₂SO₄-la bir mol MgCl₂ ekvivalent miqdarda əmələ gəlir. Eyni zamanda bir mol MgSO₄-dan bir mol Na₂SO₄ əmələ gəlir. Buna görə də Na₂SO₄-ün mollarının sayı iki bərabər tə'sirli vektorlardan əmələ gələn ox üzərində ifadə edilir. Bu vektorlardan biri MgSO₄-ün, digəri isə MgCl₂-in mollarını ifadə edir (şəkil 7.8). Tərkib verilibsə fiqurativ nöqtəni tapmaq üçün koordinat sistemi sxemində o nöqtəsi koordinat sisteminin başlanğıcı qəbul edilir. 1000 mol həlledicidə və ya verilmiş halda suda həll olan duzların molları müvafiq oxlar üzərində vektorlarla ifadə edilir. Məsələn, verilmiş tərkib: 2 mol K₂SO₄, 6 mol MgCl₂, 5 mol MgSO₄ və 6,5 mol (KCl)₂ olarsa

Çox komponentli sistemlər

fiqurativ nöqtəni belə tapmaq olar: əvvəlcə OA oxu üzərində $MgCl_2$ miqdarı 6,0 mol vektoru ayrılır və «m» nöqtəsi qeyd olunur. Bu nöqtədən BD oxuna paralel çəkilir və üzərində 5 mol $MgSO_4$ miqdarı ayrılır, bu zaman n nöqtəsi alınır. n nöqtəsindən sola həmin paralel üzərində 6,5 mol $(KCl)_2$ miqdarı ayrılır və «p» nöqtəsi alınır, həmin nöqtədən AC oxuna çəkilmiş paralel üzərində C doğru 2 mol K_2SO_4 ayrılır, f tapılır ki, bu fiqurativ nöqtə və axtarılan tərkibə cavab verir.



Şəkil 7.8. Na, K, Mg // Cl, SO₄ · H₂O beşli qarşılıqlı sistemin xörək düzü ilə doymuş məhlul sahəsi üçün istifadə edilən koordinat üsulu sisteminin sxemi

Şəkil 7.9. Na, K, Mg // Cl, SO₄ beşli qarşılıqlı sistemin 25°C həllolma izotermi (Vant-Hoff üçün istifadə edilən koordinat üsulu)

Na, K, Mg/Cl, SO₄-H₂O sisteminə 25°C – başlanğıc duzlarla birlikdə 12 bərk faza mövcuddur (şəkil 7.9). Bunların mineroloji adı, kimyevi tərkibi və mötərizədə şərti sıra nömrəsi şəkildə ancaq ərəb rəqəmləri ilə verilir: Bişofit - $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (1), kizerit = $MgSO_4 \cdot H_2O$ (2), sakinit - $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ (3), reyxardit $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ (4), astraxanit $Na_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4H_2O$ (5), kainit $KCl \cdot MgSO_4$ (6), leonit - $NaK_3(SO_4)_2 \cdot MgSO_4 \cdot 8H_2O$ (7), tenardit -

VII Fəsil

Na_2SO_4 (8), qlazerit – $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{K}_2\text{SO}_4$ (9), silvin – KCl (10), karnalit – $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (11), şenit – $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (12).

Bu diaqramdakı nöqtələr üç duzun tərkibinin mə'lumluğu şərtlə qurulmuşdur. Ona görə də üç oxdan istifadə edilmişdir. Sistemdə 25°C -da natrium sulfat duzu başqa duzların tə'sirilə susuzlaşır və tenarditin kristallaşma sahəsi əmələ gəlir. 12 təmiz duzların kristallaşma sahəsi 23 birgə kristallaşma ayrılaraq sərbəhlənir. Bu öyrə 132 nonvariant nöqtədə görüşürlər.

Krımın Salski gölünün suyunun analizi göstərir ki, izotermik kristallaşma zamanı kaenit, leonit və astraxanit kristallaşır. Krım şəraitində kristallaşmanın sonunda karnallit alınır. Mə'lumlur ki, günoş şüalarının tə'siri ilə $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (reyxardit) ilkin kristallaşır, sonra $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (sakit) və nəhayət, $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (karnallit) çökməyə başlayır. Bu kristallaşma ardıcılığı fiziki-kimyəvi analizdə dəniz suyunun buxarlanmasının günoş yolu adlanır. Bu yol şəkil 7.9-da qalın qırıq xətlərlə təsvir edilmişdir.

Na , K , Mg/Cl , $\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ beşli qarşılıqlı sistemin 25°C -də həll olma izotermi (şəkil 7.9). müəyyən hesablamalar apardıqdan sonra, yəni 100 mol evk. duzlar qarışığına düşən suyun mollarının miqdarını hesablamaqla Yeneks üsulu ilə təsviri şəkil 7.10-da verilmişdir. Buradakı fəzalar uyğun olaraq şəkil 7.9 kimi götürülmüşdür. Göründüyü kimi o, fəza fiqurunun Na_2SO_4 - MgCl_2 - (KCl) , diaqonal müstəvisi üzərinə (Na_2Cl_2) – təpəsindən proyeksiyasıdır. Bu izotermilərdə Vant-Hoff üsulunda (şəkil 7.9) izokonsentrantlar, Yeneks üsulunda (şəkil 7.10) isə izohedrlər çəkilmişdir, həm də onlarda NaCl nəzərə alınmışdır, çünki Vant-Hoff NaCl yaxın sahələri öyrənmişdir.

ƏDƏBİYYAT SİYAHISI

Əsas ədəbiyyat

1. В.Я.Аносов, С.А.Погодин. Основные начала физико-химического анализа. М., Изд-во АН СССР, 1947 г., 925 с.
2. В.Я.Аносов. Краткое введение в физико-химический анализ, Изд-во АН СССР, 1959 г.
3. В.Я.Аносов., М.И.Озерова, Ю.Я.Фиалков. Основы физико-химического анализа, М., Наука, 1976, 503 с.
4. Н.В.Агаев. Химия металлических сплавов. М., Изд-во АН СССР, 1941 г.
5. М.М.Викторов. Графики и расчеты в технологии неорганических веществ, Л., "Химия", 1972.
6. Н.С.Курнаков. Введение в физико-химический анализ, Изд. 4-е, М.-Л., Изд-во АН СССР, 1940 г.
7. В.И.Минева. Метод физико-химического анализа в неорганическом синтезе, М., Наука, 1975 г., 272 с.
8. Г.Тамман. Руководство по гетерогенным равновесиям. Л., Онти-химтеорет., 1935 г.
9. А.Финдлей. Правило фаз и его применение. Изд. 2-ое, М., ГОНТИ, 1932 г.

Əlavə ədəbiyyat

1. И.И.Корнилова. Металлиды и взаимодействие между ними, М., "Наука", 1964 г.
2. В.Я.Аносов. Начертательная геометрия в применении к химическим диаграммам тройных и четверных систем, М.-Л., Изд-во АН СССР.
3. Ф.Райнз. Диаграммы фазового равновесия в металлургии, М., ГНТИ, 1960 г., 1949 г.
4. П.Г.Рустамов. Политерма взаимной системы их хлоридов и сульфатов натрия и калия, Диссертация канд. хим. наук, Ростов-на-Дону, 1956 г., 215 с.

5. Ю.И.Соловьев. Очерки истории физики-химического анализа. М., Изд-во АН СССР, 1955 г.
6. Ю.И.Соловьев, О.Е.Звягинцев, "Н.С.Курнаков", М., Изд-во АН СССР, 1960 г.
7. П.Г.Рустамов, О.М.Алиев, А.В.Эйнуллаев, И.П.Алиев. Хальколантанаты редких элементов. М., "Наука", 1989 г., 288 с.
8. M.V. Babanlı, N.X.Allahverdiyeva. Fiziki və kolloid kimya. Bakı, BDU, 1996, 272 s.
9. T.M.İlyasov, F.M.Sadiqov, A.V.Eynullayev, Y.Ə.Yusibov. Fiziki-kimyəvi analiz praktikumu. Bakı, Bakı Universitetinin Nəşriyyatı, 1999, 208 s.

MÜNDƏRİCAT

Giriş.....	3
I FƏSİL. TERMODİNAMİKA VƏ KİMYƏVİ TARAZLIQ TƏ'LİMİNİN ƏSASLARI	10
1.1. Bir sıra fiziki - kimyəvi analiz terminlərinin izahı	10
1.2. Termodinamiki və kimyəvi potensial. Onların tarazlıq tə'liminə tətbiqi.....	13
1.3. Fazalar qaydası. Komponent, faza və sərbəstlik dərəcəsi	16
1.4. Paylanma qanunu. Fiziki-kimyəvi analizin əsas prinsipləri	21
II FƏSİL. BİR KOMPONENTLİ SİSTEMLƏR	24
2.1. Fazalar qaydasının bir komponentli sistemlərə tətbiqi	24
2.2. Hal diaqramı və onun elementləri	25
2.3. Hal diaqramı üzərində çalışmalar	30
2.4. Bir komponentli sistemlərdə polimorfizm	31
2.5. Maddə halının davamlılıq dərəcələri	34
2.6. Bir komponentli real sistemlərin hal diaqramı	36
III FƏSİL. FİZİKİ - KİMYƏVİ ANALİZİN ƏSAS TƏDQIQAT ÜSULLARI	39
3.1. Termiki analiz.....	40
3.2. Termοqravimetrik analiz	44
3.3. Rentgen quruluş analizi (RQA)	45
3.4. Mikroquruluş analizi (MQA)	46
3.5. İzotermik və vizual politermik üsullar.	47
3.6. Elektrofiziki xassələr və istilikkeçirmənin tədqiqi	50
3.7. Ultrasəs üsulu	51
3.8. Mexaniki xassələrin tədqiqi üsulları	52
3.8.1. Termiki genişlənmə	52
3.8.2. Bərklik	52
3.9. Maqnit xassələri	53
IV FƏSİL. İKİ KOMPONENTLİ SİSTEMLƏR	56
4.1. Fazalar qaydasının iki komponentli sistemlərə tətbiqi	56
4.2. Qatılığın ifadə üsulları	56
4.3. Tərkibin həndəsi təsviri üsulları. Ling qaydası	59
4.4. Tərkib - xassə diaqramları	60
4.5. İkili kondensə edilmiş sadə evtektik sistemlər	64
4.5.1. Hal diaqramlarının termodinamiki üsulla çıxarılışı. İkili sadə evtektik kondensə edilmiş sistemlərin hal diaqramları	64

Mündəricat

4.5.2. Termiki analizin nəticələrinə əsasən hal diaqramlarının qurulması.....	68
4.5.3. Tamman üçbucağı	72
4.5.4. Mikroquruluş analizi	73
4.5.5. Sadə cvtektik sistemlərə aid real hal diaqramları.....	74
4.6. Polimorfizm mövcud olan iki komponentli kondensə edilmiş sistemlərin hal diaqramları.....	76
4.6.1. Başlanğıc komponentlərində polimorfizm olan ikili sistemlər	76
4.6.2. Polimorf keçidə aid real sistemlər.....	79
4.7. Birləşmə əmələ gələn iki komponentli kondens edilmiş sistemlər	80
4.7.1. Konruyent əriyən ekzotermik birləşmə.....	80
4.7.2. İnkongruent əriyən ekzotermik birləşmə.....	82
4.7.3. Endotermik birləşmə.....	84
4.7.4. Ekzotermik və endotermik birləşmələrə aid real diaqramlar...	85
4.8.1. Fasiləsiz bərk məhlullar əmələ gətirən sistemlər.....	86
4.8.2. Bərk halda sistemdə qismən həllolma halları.....	92
4.9. Bərk halda çevrilmə mövcud olan ikili kondenslənmiş sistemlərin hal diaqramları	96
4.9.1. Bərk məhlullar əmələ gəlmədən, baş verən çevrilmələr.....	96
4.9.2. Bərk məhlullar sahəsində çevrilmələr.....	98
4.10. Bərk məhlul sahəsində birləşmə əmələ gələn ikili kondenslənmiş sistemlərin hal diaqramları.....	101
4.10.1 Daltonidlər və onlara aid real diaqramlar	101
4.10.2. Bertolidlər. Real diaqramlar	104
4.11. Komponentlərin maye halda məhdud həll olan iki komponentli kondenslənmiş sistemlərin hal diaqramları.....	107
4.11.1. İki maye fazadan ibarət sistemlər.....	107
4.11.2. Komponentləri bərk halda həll olmayan maye halda qismən həll olan sistemlər.....	108
4.11.3. Bərk məhlullar sahəsi mövcud olan sistemərdə təbəqələşmə.....	110
4.11.4. Bərk məhlullara aid və təbəqələşmə mövcud olan real hal diaqramlarına aid çalışmalar.....	112
4.12. İkili sistemlərdə sulu həllolma diaqramları.....	117
4.12.1. Su iştirakı ilə ikili həllolma diaqramları.....	117
4.12.2. Həll olmaya aid real diaqramlar.....	118
4.12.3. Təzyiq – temperatur diaqramları.....	122

Mündəricat

4.12.4. R–T həllolma real diaqramları.....	124
V FƏSİL. ÜÇKOMPONENTLİ SİSTEMLƏR.....	126
5.1. Fazalar qaydasının tətbiqi	126
5.2. Tərkibin qrafik təsviri üsulları.....	126
5.3. Tərkib-xassə diaqramlarının qurulması.....	131
5.4. Təmiz komponentlərdən kristallaşan üçkomponentli kondenslənmiş sistemlər.....	132
5.4.1. Fəza və səthi hal diaqramları, likvidus səthi.....	132
5.4.2. Soyuma əyriləri, solidus səthi	135
5.4.3. Politermik kəsiklər.....	139
5.4.4. İzotermik kəsiklər	143
5.4.5. Üçlü eutektik sistemin bə'zi xüsusiyyətləri	147
5.4.6. Polimorf çevrilmə baş verən hal	148
5.5. Birləşmə əmələ gələn və bərk halda həll olmayan maye halda tam həll olan üçlü kondenslənmiş sistemlərin hal diaqramları	149
5.5.1. Konqruent əriyən birləşmə əmələ gələn üçlü sistemlər.....	149
5.5.2. Politermik və izotermik kəsiklər	152
5.5.3. Trianqulyasiya üsulları	154
5.5.4. İnkongruent birləşmə əmələ gətirən üçlü kondenslənmiş sistemlər	155
5.5.5. Politermik və izotermik proseslər	163
5.6. Bərk məhlullarla kristallaşan üçlü kondensə olunmuş sistemlərdə hal diaqramları	167
5.6.1. Real diaqramlar	170
5.7. Maye halda məhdud (qismən) həllolma olan üçlü kondensə olunmuş sistemlərin hal diaqramları	175
5.8. Üçlü sistemlərin həllolma diaqramları	175
5.8.1. Üçlü həllolma sistemlərin tərkibinin ifadə üsulları və diaqramının qrafik təsviri	180
5.8.2. Duzlardan biri kristallohidrat əmələ gətirən üçlü sulu sistemlər	182
5.8.3. İkiqat duz əmələ gələn üçlü sulu sistemlər	183
5.8.4. Duzsuzlaşma və duzlaşma prosesləri	187
5.8.5. Bərk fazanın tərkibinin tə'yini üsulları	188
5.8.6. Bərk məhlulun əmələ gəlməsi	189
5.8.7. Üçlü sulu sistemlərin politermləri	191
5.8.8. Real diaqramlar	195
5.8.9. İki həlledici olan sistemlərin həllolma diaqramı	196

Mündəricat

5.9. Üçlü qarışıqlı sistemlər haqqında qısa anlayış	196
5.9.1. Duzların kristallaşması gedən qarşılıqlı sistemlər	198
5.9.2. Üçlü birləşmə əmələ gətirən qarşılıqlı sistemlər	201
VI FƏSİL. DÖRD KOMPONENTLİ SİSTEMLƏR	203
6.1. Fazalar qaydasının tətbiqi	203
6.2. Dörd komponentli tərkibinin ifadəsi və həndəsi təsviri	204
6.3. Komponentlərindən kristallaşan sadə eitektik kondensə olunmuş dördlü sistemin hal diaqramı	206
6.4. Birləşmə əmələ gələn sadə eitektik dördlü kondensələnmiş sistemin hal diaqramı	211
6.5. Dördlü qarşılıqlı sistemlər	214
6.6. Dördlü və dördlü qarşılıqlı sistemlərə aid hal diaqramları	217
6.7. Dördlü həllolma diaqramları	218
6.7.1. Tetraedr üsulu	218
6.7.2. Yeneks üsulu	221
6.8. Kristalhidrat və ya ikiqat duz əmələ gətirən sulu sistemlərin həllolma diaqramları	222
6.8.1. Kristalhidrat əmələ gələn dördlü həllolma sistemləri	222
6.8.2. İkiqat duz əmələ gətirən dördlü sistemin həllolma izotermi ..	223
6.9. Dördlü qarışıqlı həll olma sistemləri	227
6.9.1. Dördlü qarşılıqlı sistemin tərkibi ifadə və həndəsi təsviri üsulları	227
6.9.2. Real sistemlər	234
VII FƏSİL. ÇOX KOMPONENTLİ SİSTEMLƏR	236
7.1. Tərkiblərin ifadə və təsviri üsulları	236
7.2. Sulu beşli qarşılıqlı sistemlər. Dəniz suyunun buxarlanma prosesi	242
Ədəbiyyat	245
Mündəricat	247

*Müəlliflər Fiziki-kimyəvi anlizin əsasları dərsliyinin işıq
üzü görməsində böyük əmək sərf etmiş k.e.i. Əliyev Elçinə
öz dərin minnətdarlığını bildirirlər.*