

## Fázové komplexy rovnovážnych fázových diagramov (I)

M. MALINOVSKÝ

*Katedra anorganickej technológie Slovenskej vysokej školy technickej, Bratislava*

### 1. FÁZOVÉ KOMPLEXY VONKAJŠIE, VNÚTORNÉ A ZÁKLADNÉ

Najdôležitejším prípadom závislostí „vlastnosť—zloženie“ sú fázové diagramy [1, 2]. V prípade  $k$ -zložkovej sústavy možno túto závislosť vyjadriť vzťahom

$$\text{fázové zloženie sústavy} = f(t, P, c_i), \quad (I)$$

kde  $i = 1, 2, \dots, k - 1$ .

Pre fázové zloženie rezu platí obdobný vzťah. Rozdiel je iba v tom, že v prípade rezov nie všetky koncentrácie, vyskytujúce sa v argumente funkcie (I), sú nezávisle premenné.

Závislosť (I) treba chápať v dvojakom zmysle; v kvalitatívnom zmysle tento vzťah udáva, aké fázy, prípadne skupiny fáz koexistujú za daných podmienok v sústave; v kvantitatívnom zmysle závislosť (I) určuje hranice existencie týchto fáz alebo skupín fáz od faktorov, určujúcich stav uvažovanej sústavy.

Skupinu fáz, ktoré koexistujú za určitých podmienok v sústave, nazveme *fázovým komplexom*.

Počet kvalitatívne odlišných fáz, ktoré vôbec môžu koexistovať v sústave, závisí od jej charakteru a môže byť rozmanitý. Zato počet fáz, ktoré pri zadaných podmienkach koexistujú v jednom fázovom komplexe, je v našom prípade menší alebo nanajvýš sa rovná počtu zložiek sústavy zväčšenému o dve jednotky, čo vyplýva z Gibbsovho fázového zákona.

Pre rovnovážne fázové diagramy sústav i rezov platia dva princípy, ktoré sformuloval N. S. Kurnakov [1]: Podľa *princípu spojitosti (kontinuity)* pri spojitaj zmene faktorov, určujúcich stav danej sústavy, menia sa vlastnosti jednotlivých fáz, prítomných vo fázovom komplexe, takisto spojite dovedy, kým nedôjde ku kvalitatívnej zmene tohto fázového komplexu. Kvalitatívna zmena fázového komplexu nastáva, ak sa zmení buď počet, alebo kvalita fáz komplexu, prípadne ak obidve tieto zmeny prebehnú súčasne. V prípadoch, keď dôjde k uvedenej kvalitatívnej zmene fázového komplexu, menia sa jeho vlastnosti nespojite (skokom).

Podľa *princípu vzájomnosti (korelácie)* každému komplexu fáz, ktorý za určitých podmienok je v danej sústave v rovnováhe, zodpovedá vo fázovom diagrame sústavy určitý geometrický útvar.

Tento geometrický ekvivalent fázového komplexu nazveme *fázovým útvarom*.

Pre geometrickú rozmernosť  $g$  fázového útvaru mnohozložkových sústav,

v ktorých nezávisle premenné veličiny sú  $t$ ,  $P$  a  $(k - 1)$  koncentrácií, platí vzťah

$$0 \leq g \leq k + 1. \quad (2)$$

V našich úvahách sa budeme zaoberať tzv. kondenzovanými sústavami, ktoré budeme skúmať za konštantného tlaku, prevyšujúceho v danom teplotnom intervale tlak nasýtených pár ľubovoľnej zložky alebo zmesi zložiek sústavy. Z toho dôvodu nepotrebujeme pre tlak špeciálnu súradnicovú os, takže pre geometrický rozmer  $g$  fázového útvaru platí:

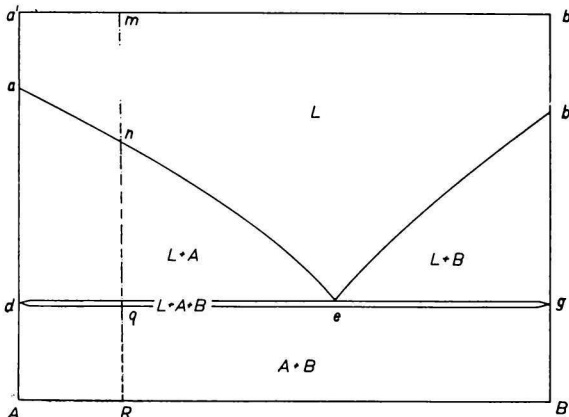
$$0 \leq g \leq k. \quad (3)$$

Preto pri binárnych systémoch hovoríme niekedy o fázových oblastiach, pri ternárnych systémoch o fázových objemoch, pri  $k$ -zložkových systémoch o  $k$ -rozmerných fázových priestoroch atď. Fázový diagram sústavy je teda súbor rozličných fázových útvarov, ktoré sú navzájom usporiadané (orientované) podľa určitých zákonov.

Medzi fyzikálnochemickým pojmom „fázový komplex“ a geometrickým pojmom „fázový útvar“ existuje korelácia, ktorú môžeme ilustrovať napríklad na fázových diagramoch binárnych sústav.

V sústave  $AB$  s jednoduchým eutektikom (obr. 1) existujú rozličné vonkajšie útvary (napríklad vertikála  $a'a$ , bod  $a$ , vertikála  $aA$ ), ktorým zodpovedajú vonkajšie fázové komplexy (fázový komplex  $L$ , t. j. roztavená zložka  $A$ , fázový komplex  $L + A$ , fázový komplex  $A$ , t. j. tuhá zložka  $A$ ).<sup>\*</sup> Úplne obdobné tri útvary a im zodpovedajúce fázové komplexy sú aj na vertikále  $b'B$ .

Okrem toho existujú v tejto sústave vnútorné útvary (napríklad oblasť  $a'a'ebb'$ , čiara  $ae$ ,  $eb$  atď.), ktorým zodpovedajú vnútorné fázové komplexy (komplex  $L$ , komplex  $L$ , nasýtený zložkou  $A$ , resp.  $B$ , atď.).



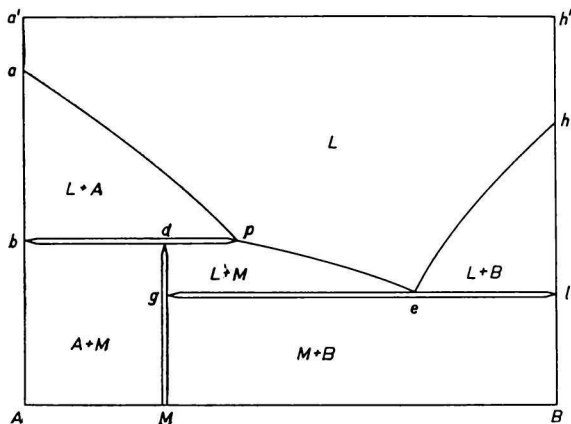
Obr. 1. Izobarický fázový diagram binárnej sústavy  $AB$  s jednoduchým eutektikom.

<sup>\*</sup> $L$  = likvidus;  $A$ ,  $B$  = tuhé fázy, resp. ich figuratívne body a v našom prípade súčasne aj čisté zložky sústavy.

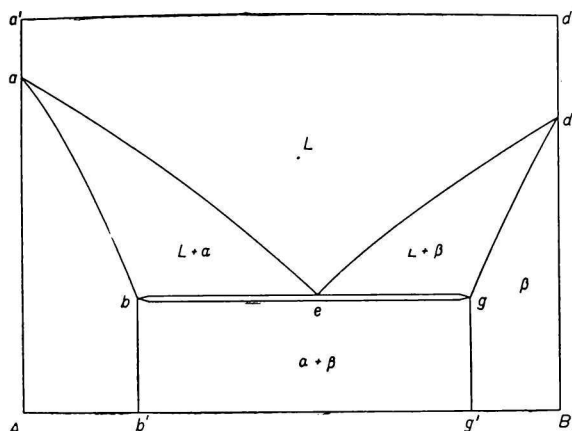
Medzi vnútornými fázovými komplexmi a im zodpovedajúcimi fázovými útvarmi existujú rozličné druhy vzťahov. Jednoznačné korelácie sú v tých prípadoch, keď fázovému útvaru zodpovedá len jeden fázový komplex, a naopak. V niektorých prípadoch sú tieto vzťahy zložitejšie; napríklad bod  $e$  zodpovedá dvom komplexom: jednofázovému a súčasne aj trojfázovému atď. Kvalitatívne odlišné vnútorné fázové komplexy sú len tieto:  $L$ ,  $L + A$ ,  $L + B$ ,  $L + A + B$ ,  $A + B$ ; nazveme ich *základnými komplexmi*.

Obdobné fázové komplexy sa vyskytujú na fázovom diagrame sústavy s inkongruentne sa taviacou chemickou zlúčeninou  $M$  (obr. 2).

Vo fázovom diagrame na obr. 3 základnými vnútornými fázovými komplexmi sú:  $L$ ,  $L + \alpha$ ,  $L + \beta$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $L + \alpha + \beta$ ,  $\alpha + \beta$ . Treba si uvedomiť principiálny rozdiel medzi vertikálou  $dM$  (obr. 2) a vertikálami  $bb'$  a  $gg'$  (obr. 3). Prvá reprezentuje fázový útvar, ktorému zodpovedá základný fázový komplex  $M$ , zatiaľ čo ďalšie dve sú iba súčasťou oblastí  $\alpha$  a  $\beta$ . Vertikála  $bb'$  zodpovedá tuhému roztoku  $\alpha$ , ktorý je nasýtený tuhým roztokom  $\beta$ , a naopak.



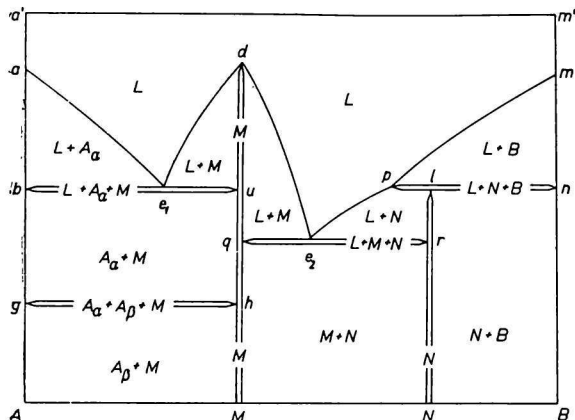
Obr. 2. Izobarický fázový diagram binárnej sústavy  $AB$  s podvojnou chemickou zlúčeninou  $M$ , ktorá sa tavi inkongruentne.



Obr. 3. Izobarický fázový diagram eutektickej binárnej sústavy  $AB$  s obmedzenou vzájomnou rozpustnosťou zložiek v tuhom skupenstve.

Napokon vo fázovom diagrame na obr. 4 sú tieto vnútorné základné fázové komplexy:  $L$ ,  $L + A_\alpha$ ,  $L + M$ ,  $L + N$ ,  $L + B$ ,  $L + A_\alpha + M$ ,  $L + M + N$ ,  $L + N + B$ ,  $M$ ,  $N$ ,  $A_\alpha + M$ ,  $M + N$ ,  $N + B$ ,  $A_\alpha + A_\beta + M$ ,  $A_\beta + M$ . Fázový diagram na obr. 4 prináša ďalšie doklady nejednoznačnosti korelácie „fázový útvar—fázový komplex“. Napríklad základnému vnútornému fázovému komplexu  $L + M$  zodpovedajú tri fázové útvary: dve oblasti ( $de_1u$  a  $dqe_2$ ) a distektický bod  $d$ .

Dvojčiarly na diagramoch na obr. 1 až 4 označujú, že tieto útvary reprezentujú základné vnútorné fázové komplexy [3—5].



Obr. 4. Izobarický fázový diagram binárnej sústavy  $AB$  s kongruentne sa taviacou podvojnou chemickou zlúčeninou  $M$ , inkongruentne sa taviacou podvojnou chemickou zlúčeninou  $N$  a polymorfnými modifikáciami zložky  $A$  v tuhom skupenstve.

## 2. URČENIE CELKOVÉHO POČTU ZÁKLADNÝCH FÁZOVÝCH KOMPLEXOV

### 2.1. Vlastnosti fázových komplexov

Jednotlivé základné fázové komplexy sa navzájom líšia buď počtom, alebo charakterom fáz, alebo jedným i druhým súčasne. Komplexy, ktoré sa zhodujú kvalitou, ako aj kvantitou fáz, považujeme za identické (takými sú napríklad komplexy fáz, ktoré zodpovedajú fázovým útvarom  $de_1u$  a  $dqe_2$ ; obr. 4). Počet fáz v komplexoch sa mení od 1 do  $k + 1$ , kde  $k$  je počet zložiek sústavy.

Skupina fáz vo fázovom komplexe má z matematického hľadiska všetky vlastnosti kombinácií. Úlohu matematických prvkov zastupujú fázy, ktoré sa v sústave môžu vyskytovať. Ich úhrnný počet sa v danom prípade rovná minimálne počtu zložiek sústavy plus jedna, môže byť však aj podstatne väčší, ak napríklad v sústave existujú chemické zlúčeniny. Trieda kombinácie sa rovná počtu fáz v konkrétnom fázovom komplexe; v našom prípade nadobúda hodnoty od 1 do  $k + 1$  včítane.

Spôsob výpočtu, ktorý sa tu uvádza, opiera sa v podstate o metódu matematickej indukcie; nazveme ho *priamym spôsobom* [3].

## 2.2. Určenie celkového počtu základných fázových komplexov fázových diagramov sústav s jednoduchým eutektikom

### 2.2.1. Binárna sústava

V tomto systéme (obr. 1) môžu súčasne existovať najviac tri fázy:  $L, A, B$ . Úhrnný počet všetkých základných fázových komplexov sa rovná:\*

$$\sum_1^3 F_2^i(\text{sum}) = \sum_1^3 C_3^i = 7. \quad (4)$$

Ide o komplexy:  $A, B, L, L + A, L + B, L + A + B, A + B$ .

Počet vnútorných základných fázových komplexov sa rovná súčtu kombinácií druhej a tretej triedy z troch prvkov, zväčšenému o jednotku (fáza  $L$ ). Pre počet vnútorných fázových komplexov teda platí:

$$\sum_1^3 F_2^i(\text{in}) = \sum_2^3 C_3^i + 1 = 5. \quad (5)$$

Ide o komplexy:  $L, L + A, L + B, L + A + B, A + B$ . Nereálne fázové komplexy v danom prípade neexistujú.

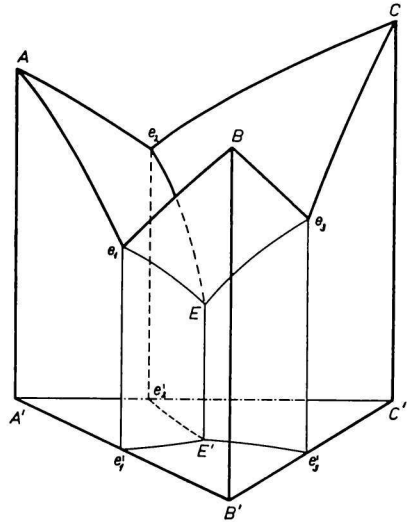
### 2.2.2. Ternárna sústava

V ternárnom systéme  $ABC$  (obr. 5) koexistujú maximálne štyri fázy:  $L, A, B, C$ . Preto celkový počet všetkých základných fázových komplexov sa rovná:

$$\sum_1^4 F_3^i(\text{sum}) = \sum_1^4 C_4^i = 15. \quad (6)$$

Pre počet vnútorných základných fázových komplexov platí, že sa rovná súčtu kombinácií druhej až štvrtej triedy zo štyroch prvkov mínus počet kombinácií druhej triedy z prvkov, ktoré zodpovedajú tuhým fázam, plus jedna (fáza  $L$ ):

$$\sum_1^4 F_3^i(\text{in}) = \sum_2^4 C_4^i - C_3^2 + 1 = 9. \quad (7)$$



Obr. 5. Izobarický fázový diagram ternárnej sústavy  $ABC$  s jednoduchým eutektikom; čiary monovariantnej rovnováhy sú premietnuté na koncentračný trojuholník sústavy.

\*Fázový komplex  $i$ -tej triedy  $k$ -zložkovej sústavy označujeme  $F_k^i$ ; podobne  $C_k^i$  označuje počet kombinácií  $i$ -tej triedy z  $k$  prvkov.

V sústave teda existujú tieto vnútorné fázové komplexy:  $L, L + A, L + B, L + C, L + A + B, L + A + C, L + B + C, L + A + B + C, A + B + C$ . Nereálne vnútorné fázové komplexy sú  $A + B, A + C, B + C$ .

### 2.2.3. Kvartérna sústava

Analogicky môžeme pre kvartérny systém daného typu odvodiť.

$$\sum_1^5 F_4^i(\text{sum}) = \sum_1^5 C_5^i = 31, \quad (8)$$

$$\sum_1^5 F_4^i(in) = \sum_2^5 C_5^i - \sum_2^3 C_4^i + 1 = 17. \quad (9)$$

Nereálne vnútorné fázové komplexy v tomto prípade sú kombinácie fáz  $A + B, A + C, A + D, B + C, B + D, C + D, A + B + C, A + B + D, A + C + D, B + C + D$ .

### 2.2.4. Sústava o $k$ zložkách

Zovšeobecnením úvah pre prípad  $k$ -zložkovej sústavy daného typu dostávame:

$$\sum_1^{k+1} F_k^i(\text{sum}) = \sum_1^{k+1} C_{k+1}^i = 2^{k+1} - 1, \quad (10)$$

$$\sum_1^{k+1} F_k^i(in) = \sum_2^{k+1} C_{k+1}^i - \sum_2^{k-1} C_k^i + 1 = 2^k + 1. \quad (11)$$

Výsledný vzorec pre určenie celkového počtu vnútorných základných fázových komplexov možno získať aj tak, že od celkového počtu všetkých základných fázových komplexov odčítame vonkajšie základné fázové komplexy. Pritom treba brať do úvahy, že vonkajšie fázové komplexy, ako je napríklad  $L, L + A$  atď., formálne sa vyskytujú aj medzi vnútornými komplexmi a že teda vo všeobecnosti platí:

$$\sum_1^{k+1} F_k^i(\text{sum}) < \sum_1^{k+1} F_k^i(in) + \sum_1^{k+1} F_k^i(ex). \quad (12)$$

Je zaujímavé zistiť, či môže nastať prípad, keď sa počet všetkých základných fázových komplexov rovná počtu vnútorných fázových komplexov. V tomto prípade by mala platiť rovnosť

$$\sum_1^{k+1} F_k^i(\text{sum}) = \sum_1^{k+1} F_k^i(in). \quad (13)$$

Ak do vzťahu (13) dosadíme riešenia zo vzorcov (10) a (11), dostávame:

$$2^{k+1} - 1 = 2^k + 1. \quad (14)$$

Táto rovnosť platí iba pre  $k = 1$ .

V jednozložkových sústavách počet všetkých základných fázových komplexov sa rovná počtu vnútorných základných fázových komplexov.

Odvozené vzťahy možno použiť na kontrolu principiálnej správnosti rovnovážnych fázových diagramov.

### Súhrn

Definovali a zdôvodnili sa pojmy „*fázový útvar*“, „*fázový komplex*“ a „*základný fázový komplex*“, ktoré sa vzťahujú na rovnovážne fázové diagramy. Podal sa jednoduchý spôsob určenia počtu všetkých základných fázových komplexov, ako aj všetkých vnútorných základných fázových komplexov rovnovážnych fázových diagramov sústav s jednoduchým eutektikom.

#### ФАЗОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ РАВНОВЕСНЫХ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ (I)

М. Малиновски

Кафедра неорганической технологии Словацкого политехнического института,  
Братислава

Далась дефиниция и обосновались понятия «*фазовая формация*», «*фазовый комплекс*» и «*основной фазовый комплекс*», которые относятся к равновесным фазовым диаграммам. Был предложен простой способ определения числа как всех основных фазовых комплексов, так и всех внутренних основных фазовых комплексов равновесных фазовых диаграмм систем с простой эвтектикой.

#### PHASENKOMPLEXE VON GLEICHGEWICHTSPHASENDIAGRAMMEN (I)

M. Malinovský

Lehrstuhl für anorganische Technologie an der Slowakischen Technischen Hochschule,  
Bratislava

Es wurden die Begriffe „*Phasengebilde*“, „*Phasenkomplex*“ und „*Grundphasenkomplex*“, die sich auf das Gleichgewichtsphasendiagramm beziehen, definiert und begründet. Es wurde ein einfaches Verfahren zur Bestimmung der Anzahl sowohl aller Grundphasenkomplexe als auch aller inneren Grundphasenkomplexe von Gleichgewichtsphasendiagrammen der Systemen mit einem einfachen Eutektikum angegeben.

## LITERATÚRA

1. Anosov V. J., Pogodin S. A., *Osnovnyje načala fiziko-chimičeskogo analiza*, 14. Izdatelstvo Akademii nauk SSSR, Moskva—Leningrad 1947.
2. Malinovský M., *Chem. zvesti* **13**, 760 (1959).
3. Malinovský M., *Habilitačná práca*. Slovenská vysoká škola technická, Bratislava 1961.
4. Palatnik L. S., Landau A. I., *Ž. fiz. chim.* **29**, 1784, 2054 (1955); **30**, 2399 (1956).
5. Palatnik L. S., Landau A. I., *Fazovyje ravnovesja v mnogokomponentnych sistemach*, 220. Izdatelstvo Charkovskogo universiteta, Charkov 1961.

Do redakcie došlo 27. 5. 1963

*Adresa autora:*

*Doc. inž. Milan Malinovský, C. Sc., Katedra anorganickej technológie SVŠT, Bratislava, Kollárovo nám. 2.*