

наклон кривой плавления меняется на противоположный в сторону от оси давлений, как у всех нормальных веществ; это соответствует возрастанию температуры плавления с повышением давления. При давлении 20 000 ат температура плавления льда повышается до $+80^{\circ}\text{C}$ (т. е. может существовать «горячий лед»).

§ 129. Кристаллизация растворов. Диаграмма плавкости

Если сравнить положение тройной точки для какого-либо химически чистого вещества с положением тройной точки для раствора (в том же веществе каких-либо других веществ), то оказывается, что тройная точка для раствора всегда смещена в сторону меньших температур и давлений. Этот факт связан с понижением давления пара над раствором (закон Рауля, § 119). На рис. 257 P есть тройная точка чистого растворителя; в ней сходятся кривая сублимации AP , кривая плавления BP и кривая парообразования CP . Кривая парообразования для раствора (т. е. кривая равновесия раствора и пара) будет идти примерно как $C'P'$. Таким образом, в P' она встретится с кривой сублимации. Отсюда следует, что P' для раствора будет играть роль тройной точки; здесь будут находиться в равновесии раствор, его пар и вымерзающий из раствора чистый растворитель (в случае водных растворов — лед¹⁾). Из этого, далее, следует, что равновесие раствора со льдом должно иметь место по кривой, проходящей через P' , т. е. по некоторой кривой $B'P'$. А так как эта кривая лежит левее кривой BP , то мы видим, что при данном давлении температура плавления (или, что то же, замерзания) раствора понижается по сравнению с температурой плавления (замерзания) чистого растворителя. Таким образом, наличие растворенного вещества как бы мешает замерзанию (например, морская вода замерзает при более низкой температуре, чем пресная).

Для слабых растворов Рауль в 1884 г. нашел следующий закон: *понижение точки замерзания раствора пропорционально числу молекул растворенного вещества, содержащемуся в единице объема раствора, и не зависит от химической природы этого вещества*. На понижении точки замерзания растворов основано приготовление охлаждающих смесей. Так, прибавляя к измельченному льду достаточное количество поваренной соли, можно понизить температуру смеси до -21° .

Понижение точки замерзания слабых водных растворов определяется, по закону Рауля, формулой

$$\Delta T = 18,4 \frac{g}{M}, \quad (4)$$

где g — число граммов растворенного вещества в 100 г воды и M — молекулярный вес растворенного вещества.

Постоянную в законе Рауля (для воды 18,4) называют *криоскопической постоянной*. Для слабых растворов в бензоле криоскопическая постоянная равна 49, в нитробензоле 70, в бензофеноле 95, в бромистом этилене 125.

На законе Рауля основан весьма важный *метод физико-химического анализа* сплавов. Измеряют температуры кристаллизации сплавов в зависимости от состава

¹⁾ При замерзании большинства растворов выделяющиеся кристаллы состоят из чистого растворителя.

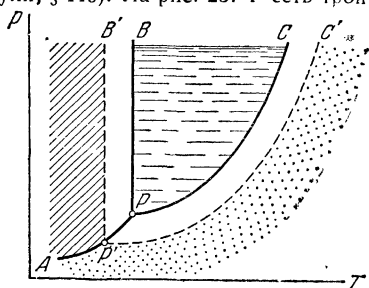


Рис. 257. Сравнение положений тройных точек чистого вещества (P) и раствора (P').

сплава и результаты измерений изображают графически в виде так называемых *диаграмм плавкости*.

Для измерения температуры кристаллизации сплава следят при медленном охлаждении за падением температуры расплава. Эти наблюдения также изображают графически, откладывая на оси абсцисс время, а на оси ординат — температуру; полученные кривые называют *кривыми охлаждения*. На рис. 258 показан типичный вид кривой охлаждения; ветвь *ab* соответствует охлаждению жидкого расплава; при температуре $T_{пл}$ должна бы начаться кристаллизация, но почти всегда наблюдается некоторое переохлаждение расплава (на рис. 258 — до температуры T_a). В момент времени, соответствующий точке *b*, начинается кристаллизация, и температура быстро возвращается к уровню $T_{пл}$, на котором и удерживается до тех пор, пока не закончится кристаллизация (участок *cd*).

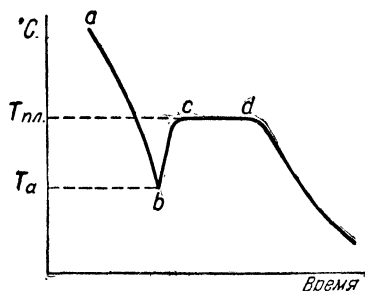


Рис. 258. Кривая охлаждения расплава.

Для построения одной диаграммы плавкости (например, диаграммы плавкости системы свинец — сурьма) получают ряд кривых охлаждения для сплавов различного состава (для чистого свинца, для сплава с 5% Sb, с 10% Sb и т. д., вплоть до чистой сурьмы). Найденные температуры кристаллизации откладывают по оси ординат, а процентный состав сплава (концентрацию исходного сплава) — по оси абсцисс.

На рис. 259 показана диаграмма плавкости сплавов свинца с сурьмой. Температура кристаллизации (или, что то же, температура плавления) чистого свинца

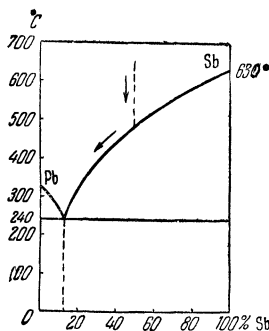


Рис. 259. Диаграмма плавкости для системы свинец — сурьма.

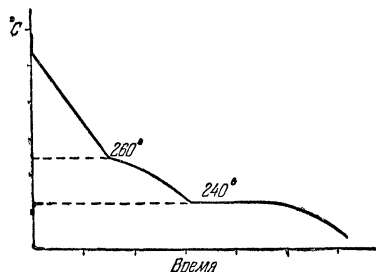


Рис. 260. Кривая охлаждения расплава свинца с 10% сурьмы.

равна 327°C . Прибавление сурьмы снижает температуру кристаллизации свинца почти пропорционально концентрации сурьмы. Температура кристаллизации чистой сурьмы равна 630°C . Прибавление свинца к сурьме понижает температуру кристаллизации сурьмы. При определенном составе сплава (около 14% Sb) температура кристаллизации свинца в присутствии сурьмы равна температуре кристаллизации сурьмы в присутствии свинца (240°C). Сплав такого состава кристаллизуется в виде тонкой смеси кристалликов свинца и сурьмы, — это так называемая *эвтектика* ¹⁾.

¹⁾ От греческих слов *eu* — хорошо и *tekton* — расплавленный.

На рис. 260 показана одна из кривых охлаждения сплава свинца с сурьмой (при 10% Sb). При температуре 260°C начинается выпадение кристалликов свинца и остающийся расплав оказывается обогащенным сурьмой. Когда вследствие постепенной кристаллизации свинца состав сплава оказывается соответствующим эвтектике, то закристаллизовывается весь расплав; об этом на кривой охлаждения свидетельствует прямолинейный участок при температуре 240°C . Если исходный расплав содержит сурьмы больше, чем соответствует эвтектике, то при охлаждении выпадают кристаллики сурьмы и остающийся расплав постепенно обогащается свинцом, пока не будет достигнут состав эвтектики.

Нередки случаи, когда при охлаждении из расплава выпадают не чистые кристаллы веществ, входящих в состав расплава, а кристаллы, представляющие собой *твердый раствор*. У металлов способность к образованию твердых растворов в большинстве случаев ограничена несколькими процентами, однако имеются случаи и полной растворимости металлов в твердом состоянии: атомы одного металла в любой пропорции заменяют в кристаллической решетке атомы другого металла.

При полной растворимости в твердом состоянии диаграмма плавкости имеет вид, показанный на рис. 261. Здесь верхняя кривая определяет зависимость температуры кристаллизации расплава от состава расплава; нижняя кривая дает зависимость между температурой кристаллизации и составом образующихся твердых растворов. Если мы возьмем, например, расплав, содержащий 40% сурьмы и 60% висмута, и станем этот расплав медленно охлаждать, то при температуре около 530° начнут выпадать кристаллики, представляющие собой твердый раствор 8% висмута в сурьме (состав этого твердого раствора на рис. 261 определяется абсциссой точки S, тогда как состав жидкой фазы при той же температуре определяется абсциссой точки L). По мере выпадения кристалликов твердого раствора остающийся расплав вследствие малого содержания висмута в твердом растворе постепенно обогащается висмутом. В связи с этим температура кристаллизации понизится; точка, характеризующая состояние расплава, будет перемещаться по верхней кривой вниз; состав выпадающих кристалликов будет по мере понижения температуры изменяться соответственно абсциссам точек нижней кривой. Когда температура кристаллизации понизится настолько, что состав твердого раствора окажется таким, каков был состав исходного расплава, весь расплав закристаллизуется. В последние десятилетия метод физико-химического анализа был расширен на область минералов и глубоко обоснован теоретическими и экспериментальными исследованиями акад. Николая Семеновича Курнакова и его школы.

Физико-химическое и рентгеноструктурное изучение сплавов показало, что многие металлы образуют *интерметаллические соединения*, причем кристаллическое строение таких соединений подчинено некоторым простым правилам. Так, например, если к меди добавлять цинк, то до тех пор, пока количество цинка по атомному содержанию не превысит 36%, цинк входит в состав кристаллов меди в качестве твердого раствора. При содержании цинка от 45 до 48% образуется сплав, который кристаллизуется в решетке типа CsCl, причем атомы меди располагаются в вершинах кубов, а атомы цинка — в их центрах; это так называемая β -латунь.

Когда содержание цинка по атомной концентрации достигает 62—68%, образуется так называемая γ -латунь, кристаллическое строение которой довольно сложно (каждая элементарная ячейка состоит из 52 атомов).

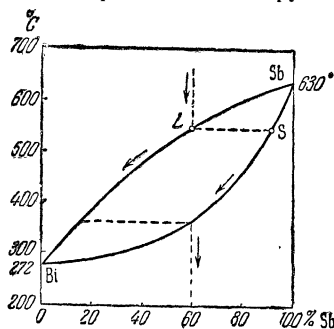


Рис. 261. Диаграмма плавкости для системы висмут — сурьма.

При содержании цинка от 79 до 85% образуется другое интерметаллическое соединение, которое кристаллизуется в простейшей гексагональной решетке. Наконец, при содержании цинка выше 98% имеется твердый раствор меди в кристаллах цинка.

В совершенно такой же последовательности возникают интерметаллические соединения в сплавах серебра и цинка, а также меди и олова или меди и алюминия и др.

Если сопоставить, при каких концентрациях возникает β -фаза (аналогичная β -латуни), то обнаруживается, что условием ее возникновения является отношение числа свободных электронов в металле к числу атомов металла, равное $3/2$. Это правило было установлено Юм-Розери в 1926 г. Помещенная ниже таблица поясняет правило Юм-Розери (следует отметить, что валентность «переходных» металлов — железа, кобальта и никеля — приходится считать практически равной нулю).

Состав β -фазы

	Число валентных электронов	Отношение числа электронов к числу атомов
CuZn	1 + 2	3:2
AgZn	1 + 2	3:2
Cu ₃ Al	3·1 + 3	6:4 = 3:2
Cu ₃ Sn	5·1 + 4	9:6 = 3:2
FeAl	0·1 + 3	3:2
CoAl	0·1 + 3	3:2

Аналогично γ -фаза возникает, когда отношение числа электронов в металле к числу атомов равно 21 : 13. Это видно из следующих примеров:

Состав γ -фазы

	Число валентных электронов	Отношение числа электронов к числу атомов
Cu ₅ Zn ₃	5·1 + 8·2	21:13
Cu ₉ Al ₄	9·1 + 4·3	21:13
Cu ₃₁ Sn ₃	31·1 + 8·4	21:13
Fe ₅ Zn ₂₁	5·0 + 21·2	42:26 = 21:13
Co ₅ Zn ₂₁	5·0 + 21·2	42:26 = 21:13

Кристаллическая фаза с гексагональной решеткой плотной упаковки возникает при электроно-атомной концентрации $7/4$, что соответствует составу CuZn₃, AgZn₃, Cu₃Sn, Au₃Al₃ и др.