

Краткая неофициальная версия программы учебной дисциплины

Название дисциплины	Фазовые диаграммы многокомпонентных систем
Автор(ы) программы	Антонов В.Е.
Курс	4-ый курс бакалавриата
Модули	3 модуль
Объём курса	Одна пара – лекция и одна пара – семинар в неделю.
Элементы контроля	4 контрольные работы и устный экзамен.

1. Аннотация курса

Диаграммы фазовых равновесий широко используются в науках о материалах, геофизике, физике высоких давлений и многих других дисциплинах, являясь основой для изучения и понимания изменений фазового состава гетерогенных систем при изменении температуры и давления. Курс лекций посвящен диаграммам систем, в которых фазовое равновесие достигается за счет диффузионного перераспределения компонентов – атомов или молекул. Такие системы (например, система железо-углерод) не только важны практически и обнаруживаются в большинстве окружающих нас изделий, но и предоставляют возможность наиболее глубокого и систематического анализа фазовых диаграмм, для которых обязан выполняться ряд правил геометрической термодинамики (правило фаз Гиббса, правило соприкосновения фазовых пространств Палатника-Ландау, теорема Райнза, правило тройных стыков граничных линий и др.). В рамках курса дается вывод этих правил и на большом количестве конкретных примеров подробно рассматриваются возможные типы фазовых равновесий в одно-, двух- и трехкомпонентных системах, и подходы к их анализу, обеспечивающие наиболее полное извлечение информации, содержащейся в диаграмме.

2. Программа курса

- 1. Основные понятия, используемые при изучении фазовых равновесий.** Фазы, независимые компоненты, стабильные и метастабильные равновесия. Термодинамические потенциалы, определяющие фазовые равновесия для различных пар заданных внешних параметров (V - S , T - P , T - V , P - S). Химические потенциалы компонентов. Правило фаз Гиббса.
- 2. Диаграммы однокомпонентных систем.** Ограничения на взаимное расположение линий стабильного равновесия вблизи тройной точки, вытекающие из возможности метастабильных равновесий. Температуры плавления стабильных и метастабильных фаз. Формула Клапейрона-Клаузиуса. Уравнение Вант-Гоффа для переходов газ – твердое тело. Критическая точка типа жидкость-пар. Правило фаз и поведение изохор на T - P диаграммах веществ с положительным и отрицательным объемным эффектом плавления. Приведенное уравнение ван-дер-Ваальса, правило Максвелла, закон соответственных состояний.
- 3. Диаграммы двухкомпонентных систем.**
 - Условия равновесия двух фаз, метод общей касательной. Правило рычага. Твердые растворы. Энтальпия ($\Delta H_{см}$) и энтропия смешения. Анализ возможных типов диаграмм состояния исходя из взаимного расположения кривых свободной энергии фаз. Пути конденсации и кристаллизации.
 - Системы с неограниченной растворимостью компонентов ($\Delta H_{см} < 0$). Диаграммы типа сигары, кривые плавления с максимумом и минимумом,

точки равной концентрации. Расслоение растворов ($\Delta H_{\text{см}} > 0$). Связь критической температуры расслоения с энергией смешения. Пересечение линии испарения с линией критических точек, ретроградная конденсация. Пересечение кривых плавления с куполом расслоения твердых растворов, псевдоэвтектические и псевдоперитектические равновесия. Слабые растворы; фазовые границы вблизи чистого вещества.

- Основные типы диаграмм систем с различной кристаллической структурой компонентов, промежуточными соединениями и полиморфными модификациями: эвтектические, перитектические, монотектические, синтектические, метатектические, диаграммы с ретроградным плавлением.
- Анализ экспериментальных T-X диаграмм. Вырожденные фазовые равновесия и вид диаграмм при снятии вырождения; проверка диаграмм на ошибки и возможный вид исправленных диаграмм.

4. Диаграммы трехкомпонентных систем.

- Правила рычага для концентрационного треугольника Гиббса (I и II правило Свенсона, правила касательной и секущей).
- Системы без твердых растворов. Теорема Алкемаде. Проекция диаграмм. Свойства треугольников Алкемаде. Основные типы диаграмм состояния, пути кристаллизации, изотермические сечения: система с одной тройной эвтектикой, с одной тройной перитектикой, с двойной и тройной перитектикой, с двойным соединением, имеющим только тройное поле кристаллизации, и с дважды перитектической точкой.
- Системы с твердыми растворами. Теорема Райнза. Построение конод. Правило креста. Ограничения на взаимное расположение границ фазовых областей вблизи точки пересечения на изотермических и политермических разрезах. Простейшие типы диаграмм состояния: система с непрерывными жидкими и твердыми растворами, с бинадальной поверхностью, с моновариантным эвтектическим равновесием, с моновариантным перитектическим равновесием, с инвариантным эвтектическим равновесием.

5. Диаграммы четырехкомпонентных систем.

- Особые сечения и проекции концентрационного тетраэдра. Изотермические тетраэдры. Пример системы с неограниченной растворимостью компонентов в жидком и твердом состоянии – изотермические сечения и пути кристаллизации.
- Теорема Палатника-Ландау о соприкосновении областей состояния и ее применение к двух- и трехмерным сечениям диаграмм. Геометрические образы равновесий различного числа фаз.

3. Элементы контроля и правила оценивания

Элементы контроля:

4 контрольные работы в формате решения задач по билетам:

- Контрольная работа № 1: Однокомпонентные системы, 7 билетов по 2 задачи.
- Контрольная работа № 2: Двухкомпонентные системы, 15 билетов по 2 задачи.
- Контрольная работа № 3: Трехкомпонентные системы без твердых растворов, 5 билетов по 1 задаче.
- Контрольная работа № 4: Трех- и четырехкомпонентные системы с растворимостью компонентов в твердом состоянии, 6 билетов по 1 задаче.

Учет активности студентов при ответах на вопросы и при решении задач у доски на семинарских занятиях – общее число правильных ответов и решений.

Устный экзамен в формате ответа по билетам.

Правила оценивания:

По всем элементам контроля выставляются оценки по 10-бальной шкале, оценка выставляется экспертным мнением преподавателя.

Вес контрольных работ и ответов на экзаменационные билеты в общей оценке за экзамен:

- Контрольная работа № 1: 15%.
- Контрольная работа № 2: 15%
- Контрольная работа № 3: 20%
- Контрольная работа № 4: 20%
- Ответы на устном экзамене (с учётом бонуса за активность): 30%

Дополнительные требования:

- Для выставления итоговой оценки удовлетворительно или выше необходимо получить оценку не менее 3 за каждую из 4-х контрольных работ. В противном случае до пересдачи контрольной работы (контрольных работ) с оценкой ниже 3 оценка за курс не может быть выше неудовлетворительно (3). Пересдача контрольных работ с оценкой ниже 3 баллов в ходе семестра проводится по согласованию с преподавателем, предоставляется одна попытка в ходе семестра. Если такие работы не пересданы до начала сессии, то пересдача контрольных работ происходит в период пересдач.
- За активность на занятиях выше средней по группе к экзаменационной оценке добавляется 1 балл.

4. Примеры заданий элементов контроля

Примеры билетов из контрольных работ:

Контрольная работа № 1, билет № 7:

1. Вывод условия $(\partial P / \partial V)_T = 0$ для критической точки типа жидкость-пар. Критическая опалесценция и ее причина.
2. Изохоры на T - P диаграммах однокомпонентных веществ с положительным и отрицательным объемным эффектом плавления.

Контрольная работа № 2, билет № 4:

1. Двойные системы с неограниченной растворимостью компонентов в жидком и твердом состоянии. Температурные зависимости кривых свободной энергии жидкости и твердого раствора для диаграмм типа сигары и диаграмм с минимумом на кривой плавления. Вид термограмм для различных составов сплавов.
2. Исправить ошибку на фазовой диаграмме системы CsBr-UBr₄. Изобразить возможный вид диаграммы при наличии конечной области гомогенности у соединения с 33 мол. % UBr₄. Указать составы фазовых областей и типы инвариантных фазовых равновесий.

Контрольная работа № 3, билет № 3:

1. Система с конгруэнтно плавящимся двойным соединением \overline{AB} (Рис. 3) в случае, когда линия Алкмаде $\overline{AB}-C$ не пересекает границу областей (\overline{AB}) и (C). Последовательность температур $T_A > T_{\overline{AB}} > T_{e4} > T_C > T_{e1} > T_B > T_{e3} > T_P > T_{e2} > T_E$. Изотермические сечения при $T_{e4} > T > T_C$, $T_{e1} > T > T_B$, $T = T_P + \delta$ и $T = T_P - \delta$. Пути кристаллизации для точек 1–4. Показать, что реакцию в точке P при понижении температуры можно записать в виде $L + A \Rightarrow \overline{AB} + C$.

Контрольная работа № 4, билет № 4:

1. Система с моновариантным перитектическим равновесием (Рис. 9а,б). Последовательность температур $T_B > T_{p1} > T_A > T_{p2} > T_C$. Изотермические сечения при $T_B > T > T_{p1}$, $T = T_{p1}$, $T_{p1} > T > T_A$, $T = T_A$, $T = T_{p2}$, $T_{p2} > T > T_C$ и $T = T_{\text{комн}}$. Пути кристаллизации для точек 1–4.

Билеты для устного экзамена составлены из задач, входивших в билеты контрольных работ №1–№4.

5. Рекомендованная литература и ссылки по теме

5.1. Основной список

1. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. Часть 1 (Том V). М., Наука, Физматлит, 1995, 608 с.
2. Захаров А.М. Диаграммы состояния двойных и тройных систем. М., Metallurgia, 1990.
3. Захаров А.М. Диаграммы состояния четверных систем. М., Metallurgia, 1964.

5.2. Дополнительный список

1. Древинг В.П., Калашников Я.А. Правило фаз. Изд. Московского университета, 1964.
2. General discussion on phase diagrams. In: Phase Diagrams for Ceramists, V, 1, P. 5–31.
3. Райнз Ф. Диаграммы фазового равновесия в металлургии. М., Metallurgizdat, 1960, 376 с. {Rhines F.N. Phase diagrams in metallurgy. Their development and application. N.-Y. –Toronto – L., McGraw Hill Book Co., 1956}
4. Палатник Л.С., Ландау А.И. Фазовые равновесия в многокомпонентных системах. Изд. Харьковского университета, 1961.
5. Антонов В.Е. Правило стыка трех граничных линий на фазовых диаграммах. Успехи физических наук, 2013, т. 183, № 4, с. 417–422.
6. Okamoto H., Massalski T.B. Thermodynamically improbable phase diagrams. J. Phase Equilibria, 1991, v. 12, No. 2, p. 148–168.