

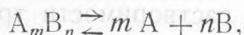
В. И. МИХЕЕВА

О ПРИМЕНЕНИИ ЗАКОНА ДЕЙСТВУЮЩИХ МАСС К АНАЛИЗУ ФОРМЫ ЭЛЕМЕНТОВ ОГРАНИЧЕНИЯ ПОЛИТЕРМИЧЕСКИХ ОБЪЕМОВ В ТРОЙНЫХ СИСТЕМАХ

(Представлено академиком И. И. Черняевым 25 X 1946)

Изучение диаграмм плавкости систем Al—Mg—Se⁽¹⁾ и Al—Mg—Zn⁽²⁾ показало существование складок поверхности ликвидус в поле выделения растворителя: сингулярного типа для прочных соединений и несингулярного — в случае участия в равновесии фаз, заключающих диссоциированные соединения. Таким образом, учение Н. С. Курнакова⁽³⁾ и Н. И. Степанова⁽⁴⁾ о пространственных складках диаграмм ликвидуса распространяется и на металлические системы. Дальнейшее изучение показало, что пространственные складки присутствуют также поверхностям солидус и совместной растворимости компонентов в твердом состоянии^(1, 2, 6) в области равновесия твердых растворов с фазой химического соединения. Юм-Розери и сотрудники^(7, 8), пользуясь законом действующих масс, выводят форму изотерм совместной растворимости в тройной системе как гиперболической линии, лишенной каких бы то ни было максимумов. Противоречие этих выводов с установленными нами фактами^(1, 2, 6) побудило нас распространить ранее начатый анализ формы элементов диаграмм состояния на основе применения закона действующих масс⁽⁹⁾ на элементы диаграммы в поле кристаллизации растворителя.

Метод расчета. Мы построили модели изотерм свойств сплавов, расположенных на изоконцентрах с постоянным содержанием растворителя. Задаваясь различными значениями степени диссоциации чистого соединения (α_0), диссоциирующего по уравнению:



можно по уравнению

$$K = \frac{(m\alpha)^m (n\alpha)^n}{(1-\alpha) v^{m+n-1}}$$

вычислить степень диссоциации, отвечающую данному значению избытка компонентов и нейтрального растворителя, а отсюда найти атомно-молекулярный состав смеси. Объем системы предполагался изменяющимся пропорционально количеству атомов.

Результаты анализа. Применяя закон действующих масс в широких пределах изменения количеств избытков компонентов соединения $A_m B_n$ и нейтрального растворителя, следует иметь в виду, что величина v в уравнении закона действующих масс является объемом смеси, в котором заключено количество соединения, взятое за единицу, относя его на недиссоциированное состояние. На каждой изоконцентрате v будет возрастать с увеличением избытка добавленного компонента А и В и в тем большей степени, чем изоконцентрате ближе к составу чистого растворителя. Поэтому на каждой изоконцентрате наименьший объем и, следовательно, наибольшая концентрация недиссоциированных молекул будут отвечать составу, лежа-

щему на сингулярной секущей. Последнее ведет в случае $\alpha_0 = 0$ к существованию сингулярных и в случае конечного значения α_0 — несингулярных максимумов. Для каждой изоконцентрации α_0 , можно проследить переход сингулярного максимума в точку стехиометрического состава ($\alpha_0 = 0$) в иррациональный максимум (рис. 1). Для ряда изоконцентрат при одном и том же конечном значении K_1^* можно

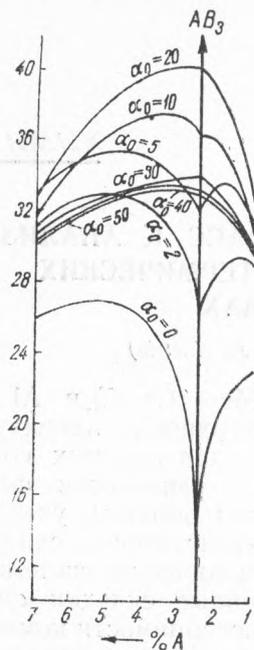


Рис. 1. Диаграмма состав—свойство в поле выделения растворителя для разных значений степени диссоциации α_0

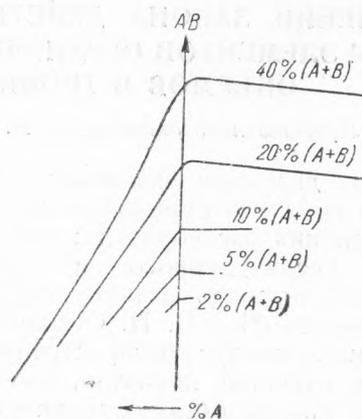


Рис. 2. Диаграмма состав—свойство изоконцентрат 40, 20, 10, 5 и 2% (A+B) в поле выделения растворителя при $\alpha_0 = 10$

отметить приближение иррационального максимума к сингулярной секущей по мере увеличения разбавления (рис. 2), т. е. наблюдается закономерность, обратная закономерности для поля соединения⁽⁹⁾. Существование максимумов или минимумов изоконцентрат свойств, в силу принципа корреляции⁽³⁾, ведет к существованию максимумов и минимумов на линиях, отвечающих одинаковому значению свойства. Применительно к данному случаю максимум температуры перехода в однофазное состояние на изоконцентрате тройной системы должен вести к максимуму на изотерме растворимости тройных сплавов.

Расхождение наших данных с выводами работ Юм-Розери, согласно которым изотерма растворимости в области равновесия твердого раствора с фазой тройного соединения изображается линией без максимумов, является, как мы полагаем, результатом ошибки при применении закона действующих масс в работе Юм-Розери. При анализе конкретных примеров автор недооценивает переменный характер объема в уравнении закона действующих масс и заменяет объемные концентрации объемными процентами^(7, 8). Последнее недопустимо для реакций, идущих с изменением числа молекул, каковыми являются все реакции диссоциации.

Поступило
25 X 1946

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. А. Погодин и В. И. Михеева, Изв. СФ-ХА, 14, 283 (1941). ² В. И. Михеева и О. Н. Крюкова, ДАН, 50, 243 (1945). ³ Н. С. Курнаков, Введение в физ.-хим. анализ. ⁴ Н. И. Степанов, Усп. химии, 5, 18 (1936). ⁵ В. И. Михеева и О. Н. Крюкова, ДАН, 50, 247 (1945). ⁶ В. И. Михеева и О. Н. Крюкова, ДАН, 56, № 5 (1947). ⁷ E. Butchers, A. T. Little, G. V. Raynor, W. Hume-Rothery, J. Inst. Metals, 69, 209, 415, 423, 468 (1943). ⁸ W. Hume-Rothery, Phil. Mag., 22, 1013 (VII) (1936). ⁹ Н. С. Курнаков и В. И. Михеева, Изв. АН СССР, ОХН, № 2, 259 (1937).