

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Н. Н. СИРОТА

**К ВОПРОСУ О МОЛЕКУЛЯРНОМ СТРОЕНИИ ТВЕРДЫХ
РАСТВОРОВ И РАСПЛАВОВ**

(Представлено академиком И. И. Черняевым 18 XII 1947)

Изучение физических и химических свойств твердых растворов, главным образом металлов, и расплавов в зависимости от состава показывает, что характер изменения этих свойств весьма различен в зависимости от особенностей взаимодействия компонентов. В ряде случаев методы физико-химического анализа позволяют на основе экспериментальных данных с большой определенностью высказать представления о наличии некоторого молекулярного строения (некоторого ближнего порядка или известной „микрорегетерогенности“) растворов и расплавов.

Наиболее четко вопрос о молекулярном строении твердых растворов был поставлен в работе Г. Г. Уразова и Т. И. Шушпановой⁽¹⁾ на примере сплавов Al—Mg—Si. Ими было показано, что в области твердых растворов на основе Al существует аномальное понижение твердости на линии Al—Mg₂Si, которое представляет складку на поверхности состав—твердость, являющуюся как бы продолжением влияния соединения Mg₂Si на твердые растворы алюминиевого угла. Произведенный рентгенографический анализ этих сплавов⁽²⁾ показал, что на линии Al—Mg₂Si в области твердых растворов существует складка на поверхности состав—параметр кристаллической решетки, представляющая значительное отклонение от поверхности Вегарда в сторону сжатия. Некоторые результаты работ Н. А. Трифанова⁽³⁾, К. С. Евстропьева⁽⁴⁾ по изучению жидких и стеклообразных веществ, а также работы по изучению теплот образования сплавов^(5, 6) позволяют считать, что представления о молекулярном строении твердых растворов или о наличии известной упорядоченности в них^(7, 8) имеют серьезные основания. Существуют прямые экспериментальные рентгенографические данные, свидетельствующие о наличии указанной „микрорегетерогенности“ в твердых растворах⁽⁹⁾ и расплавах⁽¹⁰⁾.

Сопоставление экспериментальных данных по изучению изменения удельного объема, отклонения от правила Вегарда, твердости и других свойств с изменением теплот смешения или, что практически то же, с изменением относительной энергии взаимодействия компонентов, позволяет классифицировать как твердые растворы, так и расплавы, разделив их на три группы (что отмечалось ранее нами^(8, 11) и более детально В. К. Семенченко⁽¹²⁾):

а) растворы, образующиеся с поглощением тепла при смешении компонентов ($Q > 0$);

б) растворы, образующиеся с выделением тепла ($Q < 0$);

в) растворы, образующиеся без теплового эффекта ($Q = 0$).

В дальнейшем, основываясь на приведенной классификации, мы будем исходить из следующего очевидного представления. В условии установившегося равновесия всякому раствору или расплаву определенного состава при данной температуре и данных прочих параметрах равновесия соответствует наименьшее из всех возможных значение термодинамического потенциала и вместе с тем при данном наименьшем значении термодинамического потенциала соответствует максимально возможное значение энтропии, включая энтропию смешения.

Для систем с сильно взаимодействующими частицами величина внутренней энергии имеет существенную долю в общей величине термодинамического потенциала. При этом с возрастанием энтропии, или, иными словами, степени неупорядоченности в системе, внутренняя энергия возрастает (энергия решетки уменьшается). Следовательно, минимум свободной энергии F или термодинамического потенциала Z , достигается путем некоторого уравнивания между энергией межатомной связи и энтропией, т. е. при некоторых промежуточных значениях упорядочения. Высказанное положение является чрезвычайно общим и по своему значению далеко выходит за рамки рассматриваемого вопроса.

В качестве поясняющего примера можно привести случай двуатомного газа, находящегося при нормальных температуре и давлении. Действительно, минимум внутренней энергии соответствовал бы образованию молекулами типа A_2 упорядоченной кристаллической решетки. Максимум энтропии соответствовал бы одноатомному строению газа. Минимум термодинамического потенциала отвечает газообразной смеси молекул A_2 с атомами A , появившимися в результате термической диссоциации молекул. Степень диссоциации при этом определяется энергией взаимодействия $A-A$ и разностью энтропий в диссоциированном и недиссоциированном состоянии. Аналогичная картина имеет место в случае трехатомного газа и т. п., а также в случае твердых и жидких растворов этих газов, например жидкого воздуха. Из этого примера также очевидно, что нарушение дальнего порядка происходит при температурах, существенно более низких, чем нарушение ближнего порядка.

В твердых растворах и в расплавах при наличии энергии взаимодействия между одноименными атомами большим, чем между разноименными атомами ($E_{AA} > E_{BB}$), при смешении компонентов поглощается тепло и образование раствора возможно лишь при условии, если увеличение связанной энергии (TS) больше, чем уменьшение энергии межатомной связи AA и BB (ΔE) в результате смешения компонентов ⁽¹¹⁾; в простейшем случае $\Delta E = kC_A C_B$. Из этого условия определится минимальное значение критической температуры

$$T_c = \frac{\Delta E}{S} \approx \frac{kC_A C_B}{R [C_A \ln C_A + C_B \ln C_B]} \quad (1)$$

Следовательно, на основании сформулированного выше представления, в твердом растворе (при $T > T_c$ и $E_{AA} > E_{BB}$) должна существовать некоторая ближняя упорядоченность типа AA или эвтектический тип расплавов, согласно терминологии В. И. Данилова.

Напротив, при наличии взаимодействия типа $E_{AB} > E_{AA}$ при смешении компонентов выделяется тепло. В этом случае в равновесных условиях при достаточно низких температурах будут возникать химические упорядоченные соединения, состав которых определяется величиной и характером взаимодействия атомов, а также структурными отношениями.

Образование твердых растворов или непрерывных расплавов при более высоких температурах будет происходить благодаря тому, что

увеличение связанной энергии при образовании раствора будет компенсировать и превышать убыль энергии междоатомной связи вследствие уменьшения ближнего порядка и разрушения дальнего порядка химического соединения. Величина критической температуры при этом определится как

$$T_c = \Delta V_n / S, \quad (2)$$

где V_n — энергия, обуславливаемая дальней упорядоченностью⁽¹³⁾. На основании сформулированного выше представления в этом случае при $T > T_c$ в твердом растворе или расплаве должны существовать комплексы или ближняя упорядоченность молекулярного типа $A_m B_n$.

Величину ближней упорядоченности и, следовательно, величину и особенности микрогетерогенности раствора или расплава можно определить, решая вариационную задачу из условия минимума термодинамического потенциала при данных температуре и составе, зная, с одной стороны, изменение энтропии смешения для разных степеней ближней и дальней упорядоченности, а с другой стороны, изменение энергии взаимодействия (смешения) в зависимости от степеней этой же упорядоченности. Однако, вследствие отсутствия надежных методов выражения изменения энтропии и энергии смешения в зависимости от ближней и дальней упорядоченности, такие расчеты имеют лишь качественный и принципиальный характер. Наиболее общее решение этой задачи может быть найдено также путем выражения энергии в функции энтропии⁽¹⁴⁾.

Для всех термодинамически устойчивых равновесных состояний увеличение энтропии — меры неупорядоченности системы — сопровождается уменьшением энергии междоатомной связи в зависимости от изменения параметров равновесия, максимум которой имеет место при абсолютном нуле, т. е. при максимальной упорядоченности в системе. Следовательно, в условии равновесия, изменение энергии, междоатомной связи, так же как энтропии, может быть выражено через изменение термодинамической вероятности состояния.

Наиболее просто представить энергию в функции энтропии, разложив ее в ряд по степени энтропии, ограничившись квадратичным членом. При этом, исходя из условия, что максимальное значение энергии междоатомной связи и максимум упорядоченности достигается при абсолютном нуле, а максимум энтропии (S_{\max}) и максимальной неупорядоченности достигается при бесконечно высокой температуре, в первом приближении для выражения энергии в функции энтропии можно воспользоваться уравнением второго порядка, например эллипса. В этом случае, рассматривая лишь конфигурационную часть энтропии и энергии, получим:

$$S = \frac{S_{\max}}{E_0} \sqrt{E_0^2 - E^2}, \quad (3)$$

а из условия $dE/dS = T$, отвечающего состоянию равновесия:

$$E = E_0 \left(\frac{E_0}{\sqrt{E_0^2 + T^2 S_m^2}} \right). \quad (4)$$

Используя соотношение между энергией и упорядоченностью, например из теории Бете⁽¹⁵⁾ $E = E_0 \sigma$, найдем степень упорядоченности σ в зависимости от температуры:

$$\sigma = \frac{E_0}{\sqrt{E_0^2 + T^2 S_m^2}}. \quad (5)$$

При учете указанных предпосылок из любой теории упорядочения, в которой учитывается парное взаимодействие компонентов, с очевидностью следует, что при $E_{AA} > E_{BB}$ и $v = \frac{E_{AA} + E_{BB}}{2} - E_{AB} < 0$

минимум внутренней энергии, или максимум энергии межуатомного взаимодействия, соответствует упорядочению типа АА и ВВ и, напротив, при $E_{AB} > E_{AA}$ и $v = \frac{E_{AA} + E_{BB}}{2} - E_{AB} < 0$ минимум

внутренней энергии, или максимум энергии межуатомного взаимодействия, соответствует упорядочению типа АВ ($A_m B_n$). Поэтому при температурах выше критической $T > T_c$, при которых разрушается дальний порядок, в первом случае, при $v > 0$, существует ближняя упорядоченность типа АА, а во втором случае, при $v < 0$, существует ближняя упорядоченность типа АВ ($A_m B_n$).

Из приведенных соображений и расчетов с очевидностью следует наличие „микрорегетерогенности“ или ближнего порядка в твердых растворах и расплавах, которое безусловно должно учитываться при рассмотрении или расчете изменения свойств в зависимости от состава. При этом наличие микрорегетерогенности или молекулярного строения в расплаве или в твердом растворе нами понимается в смысле отклонения от равновероятного размещения атомов.

С точки зрения, изложенной в настоящей статье, вполне возможно наличие разных видов ближней упорядоченности или молекулярных групп, например типа АВ, $A_m B_n$, $A_p B_q$ и т. п., в твердом растворе, образующемся с выделением тепла при смешении компонентов. Относительное количество группировок разного рода может быть оценено по положению их на кривой распределения по энергиям, при знании энергий и свободных энергий их образования. Этот вопрос, однако, требует специального рассмотрения.

Поступило
22 X 1947

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. Г. Уразов и Т. И. Шушпанова, Изв. АН СССР, отд. мат. и естеств. наук, № 2, 322 (1936). ² В. Г. Кузнецов и Е. С. Макаров, ИСФХА, 13, 177 (1940). ³ Н. А. Трифанов, Природа, 1, 38 (1934). ⁴ К. С. Евстропьев, Изв. АН СССР, отд. мат. и естеств. наук, № 3, 359 (1937). ⁵ О. Kubaschewski, Z. f. Elektrochem., 48, No. No. 10, 11 (1942). ⁶ F. Weibke u. O. Kubaschewski, Thermochemie der Legierungen, Berlin, 1942. ⁷ Н. Н. Сирота, Рефераты работ Хим. отд. АН СССР за 1946 г., стр. 18. ⁸ Н. Н. Сирота, Рефераты работ Хим. отд. АН СССР за 1944 г., стр. 18. ⁹ A. Guiner, Proc. Phys. Soc., 57, 310 (1945). ¹⁰ В. И. Данилов, Рассеяние рентгеновских лучей в жидкостях, 1935; Изв. АН СССР, ОФМН, № 1 (1947). ¹¹ Н. Н. Сирота, ДАН, 44, № 8 (1944). ¹² В. К. Семенченко, ЖФХ, 20, 1149 (1946). ¹³ Б. Я. Пинес, ИСФХА, 16, № 1 (1941). ¹⁴ Ф. Г. Никс и В. Шокли, Усп. физ. наук, 20, 344 (1938). ¹⁵ Н. А. Bethe, Proc. Roy. Soc. (A), 150, 552 (1935). ¹⁶ U. Dehlinger, Chemische Physik d. Metalls u. Legierungen, Leipzig, 1939.