

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Н. Н. СИРОТА

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ И СОЕДИНЕНИЙ
В СВЯЗИ С ЭНЕРГИЕЙ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КОМПОНЕНТОВ

(Представлено академиком Г. Г. Уразовым 1 III 1951)

1. По своей физической и физико-химической сущности твердые растворы могут быть с известной долей условности разделены на значительное число классов по самым разнообразным признакам. Однако в соответствии с воззрениями Д. И. Менделеева (2) исходной основой для классификации твердых растворов в первую очередь должны служить характер и энергия взаимодействия компонентов с учетом кристаллографических (геометрических) соотношений (3,4). Энергия взаимодействия атомов в твердом теле может быть охарактеризована прежде всего теплотой сублимации, характеристической частотой колебания атомов, температурной зависимостью теплоемкости с учетом мерности, а также другими термическими константами.

Рассмотрение характеристической частоты колебания атомов позволяет наряду с учетом энергии взаимодействия компонентов ввести в рассмотрение координату времени.

Роль фактора времени в физико-химическом анализе особенно отчетливо может быть выявлена, если учесть, что характеристическая частота колебания атомов, определяющая вибрационную часть теплоемкости, в значительной мере зависит от энергии взаимодействия компонентов и, следовательно, связана с диаграммой состояния. Если опустить детали, не имеющие принципиального значения при качественном рассмотрении вопроса, то как для однокомпонентного твердого тела,

так и для твердого раствора можно написать, что $\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f}{m}}$, где f — возвращающая сила при смещении атома из положения равновесия, m — эффективная масса атома. Поскольку величина возвращающей силы связана с изменением энергии кристаллической решетки $f = k_1 \frac{\partial u}{\partial x}$, то $\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{k_1 \frac{\partial u}{\partial x} \frac{1}{m}}$, причем $u \approx c_1 \left(-\frac{A}{R^m} + \frac{B}{R^n} \right) \approx \approx c_2 \frac{9V_0 z^{-1}}{mn}$.

Знание закона изменения энергии в зависимости от расстояния между атомами позволяет не только вычислить энергию решетки, но и определить температурный ход ее теплоемкости. Используя, например, формулу А. Ф. Капустинского для ионных соединений (5,6), получим

$$\bar{\nu} = \frac{h}{k} \frac{8}{\pi R} \sqrt{k_1 \frac{z}{m} \eta_1 \eta_2} \approx \frac{3 \cdot 10^3}{R \sqrt{A}} \sqrt{z \eta_1 \eta_2}$$

где R — расстояние между атомами, η_1, η_2 — валентности, z — число атомных единиц.

Для простых тел произведение $\theta^2 A$ закономерно изменяется в зависимости от положения в таблице Менделеева, соответственно изменению энергии кристаллической решетки (теплоты сублимации), модулю упругости и коэффициенту сжимаемости.

Величина характеристической температуры в твердых растворах или химических соединениях будет тем выше, чем больше энергия взаимодействия между атомами и чем меньше эффективная масса атома. Величина усредненной характеристической температуры твердого раствора или химического соединения будет отклоняться от аддитивной величины, характерной для компонентов, тем в большей мере, чем больше энергия образования твердого раствора или химического соединения; отрицательному тепловому эффекту отвечает отклонение в сторону возрастания θ . Следовательно, при прочих равных условиях приближение вибрационной теплоемкости к ее максимальному значению будет происходить тем медленнее, чем больше энергия взаимодействия компонентов раствора или соединения, чем больше теплота их образования (⁷).

3. Энтропия соединения или твердого раствора, обусловленная вибрационной частью теплоемкости, определяется характеристической частотой колебания атомов в доступном объеме колебаний (характеристической температурой). Поэтому на основании предыдущего следует, что чем больше энергия взаимодействия компонентов, т. е. чем больше теплота образования, тем больше отличается энтропия соединения в сторону уменьшения от аддитивной величины по отношению к компонентам (⁷). При малых теплотах образования соединений их энтропия может быть равной аддитивной величине и даже превышать ее вследствие значительной при этом роли конфигурационной энтропии в силу некоторой неупорядоченности соединения*.

4. С характеристической частотой колебания атомов (с характеристической температурой) самым непосредственным образом связаны величины коэффициента линейного расширения α и его температурная зависимость. Согласно правилу Грюнейзена (^{8,9}) существует вполне определенная связь между теплоемкостью и коэффициентом линейного расширения. Можно полагать с достаточной точностью хорошим приближением (¹⁰), что $\gamma = 3\alpha\nu / \kappa c_v = \text{const}$, где κ — коэффициент сжимаемости, и что с точностью до 1% $\frac{c}{\alpha} = \frac{f(T/\theta)}{\alpha} = \text{const}$.

Заметим, что по Грюнейзену, Линдеману и др. существует связь между коэффициентом линейного расширения α и температурой плавления T_s ($\alpha T_s = \text{const}$), а также между температурой плавления и характеристической температурой ($\theta = 137 \sqrt{T_s / A\nu^{1/4}}$). При этом очевидно, что коэффициент линейного расширения связан с энергией взаимодействия атомов компонентов в химическом соединении или твердом растворе.

На основании качественного анализа упомянутых соотношений следует, что величина коэффициента линейного расширения твердых растворов и химических соединений в зависимости от состава будет изменяться в связи с энергией взаимодействия компонентов:

а) Коэффициент линейного расширения химических соединений, образующихся со значительным выделением тепла, будет ниже аддитивной величины по отношению к компонентам.

* Энтропия смешения твердых растворов определяется активными концентрациями и, таким образом, в большей мере зависит от энергии взаимодействия компонентов. Энергия и характер взаимодействия определяют наличие и характер ближнего порядка в растворах.

б) Коэффициент линейного расширения твердых растворов, образующихся с выделением тепла, будет ниже аддитивной величины.

в) Коэффициент линейного расширения твердых растворов, образующихся с поглощением тепла, может быть выше аддитивной величины.

Пункты а), б), в) легко проверяются при сопоставлении данных по теплотам образования соединений и твердых растворов, приведенных, например, в (11), и по известным данным по коэффициентам линейного расширения твердых растворов и соединений (12).

г) При переходе от одной фазы к другой коэффициент линейного расширения изменяется скачком на конечную величину (ср. (3)) (аналогично теплоемкости), независимо от того, имеет ли место переход по концентрации или по температуре. При непрерывном переходе от неупорядоченного состояния к упорядоченному при изменении температуры, состава и др. коэффициент линейного расширения изменяется с максимумом, характерным для фазовых переходов второго рода в точке максимального нарастания упорядочения, в полном соответствии с ходом теплоемкости. Коэффициент линейного расширения высокотемпературной модификации всегда выше, чем низкотемпературной.

5. Из дебаевской теории теплоемкости твердого тела следует, что характеристическая частота колебания атомов находится в связи со скоростью распространения упругих волн в твердом теле, а следовательно, с величиной модуля упругости Юнга. В качественном приближении между усредненной скоростью распространения звуковых волн и характеристической частотой ν_m существует линейная зависимость $c \cong k_2 \bar{K} \nu_m$, где k_1 , k_2 — постоянные коэффициенты, R — радиус объема, приходящегося на долю одного атома. С другой стороны, скорость распространения звуковых волн определяется плотностью среды ρ и модулем упругости E :

$$c \cong k_3 \sqrt{E/\rho} \cong k_2 \bar{K} \nu_m.$$

При качественном рассмотрении вопроса можно прийти к выводам, что: а) с возрастанием энергии взаимодействия компонентов модуль упругости твердых растворов и химических соединений будет отклоняться от аддитивной величины в сторону возрастания, б) в случае твердых растворов, образующихся с поглощением тепла, модуль упругости будет отклоняться от аддитивной величины в сторону уменьшения; аналогичным образом изменяется коэффициент всестороннего сжатия и отклонение от аддитивности атомного объема.

6. Грюнейзен показал, что температурный коэффициент электросопротивления зависит от характеристической температуры. Изменение электросопротивления твердых растворов и химических соединений в зависимости от состава в большой мере определяется энергией и характером взаимодействия компонентов. В первом приближении для металлических растворов и интерметаллических соединений можно указать на существование связи между изменением теплоты образования и удельного электросопротивления и его температурного коэффициента, обусловленной изменением θ и состоянием электронной оболочки. Аналогичное соотношение имеет место и для теплопроводности.

7. Коэффициент диффузии и самодиффузии атомов растворенного вещества также зависит от энергии взаимодействия компонентов.

Существующие данные (11, 14) подтверждают представление, согласно которому скорость диффузии и самодиффузии атомов компонентов в твердом растворе и в химических соединениях тем ниже, чем больше энергия взаимодействия компонентов.

Таким образом, скорости процессов перемещения атомов в твердых растворах и в соединениях связаны с характеристической частотой колебания атомов в том отношении, что при возрастании энергии связи характеристические частоты колебания атомов возрастают, если эффективная масса атомов остается постоянной, однако вероятность перемещения атома за один период колебания атомов резко уменьшается, поскольку в силу возрастания энергии междоатомной связи возрастает работа выхода из доступного атому объема колебаний (возрастает энергия активации).

8. Скорость самодиффузии в сплавах ответственна за скорость течения под нагрузкой при высоких температурах (ползучесть, скорость истечения при продавливании через отверстия). Скорость течения будет зависеть от энергии взаимодействия компонентов: с увеличением энергии взаимодействия скорость истечения и температурный коэффициент при прочих равных условиях будут отклоняться от аддитивности в сторону уменьшения и, напротив, с возрастанием напряжений (поглощение тепла при образовании растворов) будут возрастать отклонения от аддитивности в сторону возрастания текучести и ее температурного коэффициента. Диффузные напряжения, обусловленные наклепом, искажениями решетки, в том числе поверхностной энергией на границе раздела фаз, при низких температурах повышают твердость, понижают ползучесть, однако при высоких температурах способствуют перемещению атомов, увеличивают скорость истечения и температурный коэффициент понижения твердости.

Энергия образования соединений и твердых растворов, как и указанные здесь закономерности, в конечном итоге связана с положением элементов в таблице Менделеева ⁽¹⁵⁾.

Выяснение закономерностей изменения физических свойств твердых растворов и химических соединений в зависимости от состава для различных типов диаграмм состояния с очевидностью позволяет указать на существование связи между изменением физических свойств и энергией взаимодействия компонентов, поскольку качественно установлена связь между типом диаграмм состояния и энергией взаимодействия компонентов ^(16, 17).

Наиболее отчетливо проявление указанной связи можно наблюдать на свойствах, определяемых частотой колебания атомов и их подвижностью, а также на магнитных свойствах сплавов и соединений.

Поступило
10 I 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. С. Курнаков, Введение в физико-химический анализ, 1940. ² Д. И. Менделеев, Собр. соч., 4, 1937. ³ В. К. Семенченко, ЖФХ, 20, в. 10, 1149 (1947). ⁴ Н. Н. Сирота, ДАН, 44, № 8 (1944). ⁵ А. Ф. Капустинский, ЖФХ, 5, 59 (1934); ЖОХ, 13, 497 (1943). ⁶ В. Д. Кузнецов, Физика твердого тела, Томск, 1937. ⁷ Э. В. Брицке, А. Ф. Капустинский и др., Термические константы неорганических веществ, изд. АН СССР, 1949. ⁸ E. Grüneisen, Handb. d. Phys., 10, 1 (1926). ⁹ F. C. Nix and D. MacNair, Phys. Rev., 60, No. 8, 597 (1941). ¹⁰ J. J. von Laar, Zs. f. Phys., 62, 77 (1930). ¹¹ F. Weibke u. O. Kubaschewski, Thermochemie der Legierungen, 1943. ¹² Landolt u. Börnstein, Phys.-Chem. Tab., I, Erg. Bd. I, Taf. 26, Taf. 239, 240. ¹³ Я. А. Туровский, ЖТФ, 6, в. 1, 125 (1937). ¹⁴ В. З. Бугаков, Диффузия в металлах и сплавах, 1949; Р. Беррер, Диффузия в твердых телах, 1949; И. Дяхтер, ЖТФ, 20, № 8, 1015 (1950). ¹⁵ Н. В. Агеев, ИСФ-ХА, 19, 97 (1949). ¹⁶ Б. Я. Пинес, там же, 16, в. 1, 64, 68 (1943). ¹⁷ В. И. Данилов и Д. С. Каменецкая, ЖФХ, 27, 1, 70 (1948). ¹⁸ Б. М. Ровинский, ЖЭТФ, 8, 84 (1938).