

Л. С. ПАЛАТНИК

ОБОБЩЕННОЕ ПРАВИЛО «ЦЕНТРА ТЯЖЕСТИ» ДЛЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ

(Представлено академиком И. И. Черняевым 22 II 1954)

Аналитический метод исследования гетерогенных систем (¹⁻³) не столь нагляден, как геометрический метод построения плоских и пространственных диаграмм (^{1,2,4}) или плоских сечений и проекций многомерных диаграмм состояний. Однако важным его преимуществом является общность и возможность более систематического рассмотрения всего многообразия типов физико-химического взаимодействия (особенно в многокомпонентных системах) и обнаружения таких деталей, которые могут ускользнуть при применении геометрического метода.

В настоящей статье рассматривается аналитический метод исследования так называемых конгруэнтных и инконгруэнтных процессов (^{2,4})* в многокомпонентных неинвариантных системах при заданном химическом составе исчезающих и образующихся фаз. Любое превращение некоторой фазы L (например, жидкого расплава, химического соединения или твердого раствора и т. п.) может быть записано в виде реакции следующего типа:

$$M_L L + \sum_{q=1}^{\beta} m_q B_q = \sum_{r=1}^{\alpha} m_r B_r, \quad (1)$$

где m_r — приращения масс образующихся фаз B_r ; M_L и m_q — убыль масс исчезающих фаз L и B_q ; $\kappa = \alpha + \beta = n^{**}$ — общее число образующихся и исчезающих фаз (исключая L). Если $\beta \neq 0$, то такое превращение фазы L будем называть конгруэнтным, причем число β характеризует кратность ИП фазы L . Например, наивысшая кратность ИП равна $\beta_{\max} = \kappa - 1$; $\beta = 1, 2, 3, \dots$ соответствует однократно, дважды, трижды ИП и т. д.; если $\beta = 0$, то превращение фазы L будем называть конгруэнтным.

Формулу (1) можно переписать так, чтобы она была общей как для КП (приращения масс $m_r > 0$, $m_q = 0$), так и для ИП (приращения

* В дальнейшем будем применять сокращения терминов: КП — конгруэнтное превращение, ИП — инконгруэнтное превращение, ИПр — инконгруэнтный процесс и т. д.

** В соответствии с правилом фаз (¹), при $p = \text{const}$: $y = n - k + 1$, где y — число степеней свободы, k — число фаз, $\sim p$ — давление. В неинвариантной точке ($y = 0$): $k = n + 1$, а $\kappa = n$.

$m_r > 0, m_q < 0$) фазы L :

$$M_L L = \sum_{j=1}^n m_j B_j, \quad (2)$$

где m_j — положительные или отрицательные приращения масс фаз B_j . Таким образом, известное правило «центра тяжести» ^(4,5) может быть обобщено и представлено в следующем виде для КП и ИП:

$$m_1 : m_2 : \dots : m_n : M_L = \Delta_1 : \Delta_2 : \dots : \Delta_n : \Delta_L, \quad (3)$$

причем:

$$\sum_{j=1}^n m_j = m_1 + m_2 + \dots + m_n = M_L; \quad (4)$$

$$\sum_{j=1}^n \Delta_j = \Delta_1 + \Delta_2 + \dots + \Delta_n = \Delta_L, \quad (5)$$

где Δ_L и Δ_j — определители, пропорциональные $(n-1)$ -мерным объемам симплексов (политопов) ⁽²⁾, вершины которых, соответственно, изображают составы фаз L и j ($j = 1, 2, 3, \dots, n$):

$$\Delta_L = \begin{vmatrix} x_{11} & x_{12} & \dots & x_{1n} \\ x_{21} & x_{22} & \dots & x_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ x_{n1} & x_{n2} & \dots & x_{nn} \end{vmatrix},$$

$$\Delta_1 = \begin{vmatrix} x_{1L} & x_{12} & \dots & x_{1n} \\ x_{2L} & x_{22} & \dots & x_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ x_{nL} & x_{n2} & \dots & x_{nn} \end{vmatrix}, \quad \Delta_2 = \begin{vmatrix} x_{11} & x_{1L} & \dots & x_{1n} \\ x_{21} & x_{2L} & \dots & x_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ x_{n1} & x_{2L} & \dots & x_{nn} \end{vmatrix}, \dots$$

$$\dots, \Delta_x = \begin{vmatrix} x_{11} & x_{12} & \dots & x_{1L} \\ x_{21} & x_{22} & \dots & x_{2L} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ x_{n1} & x_{n2} & \dots & x_{nL} \end{vmatrix}; \quad (6)$$

x_{iL} и x_{ij} — концентрации компонентов A_i в фазах L и j . Номер i строки детерминанта соответствует номеру компонента A_i , номер j (или L) столбца детерминанта — номеру $j(L)$ фазы.

На основании равенств для каждой фазы j и L

$$\sum_{i=1}^n x_{ij} = 1, \quad \sum_{i=1}^n x_{iL} = 1, \quad (7)$$

значения $x_{n1}, x_{n2}, \dots, x_{nn}$ и x_{nL} в любой, например, последней строке ($i = n$) каждого из детерминантов (6) можно заменить единицами как в случае неинвариантных ($x = n$), так и неинвариантных ($x < n$) систем (при составлении детерминантов (6) из всего числа концентраций x_{ij} и x_{iL} ($i = 1, 2, \dots, n$) выбираем концентрации любых $(x-1)$ компонентов A_i ($i = 1, 2, \dots, x-1$), исходя из условий совместности уравнений, связывающих изменения масс фаз L и j и концентрации компонентов $A_1, A_2, \dots, A_n$).

При заданном составе фаз L и j на основании вычисления всех детерминантов (6) и сравнения знаков Δ_j с Δ_L можно определить характер и кратность инконгруэнтного процесса (конгруэнтному соответствует нулевая кратность). В случае отрицательного значения Δ_L достаточно произвести перестановку двух каких-либо строк

детерминанта Δ_L , что повлечет изменение на противоположные знаков величины Δ_L и всех остальных детерминантов Δ_j . Тогда знаки Δ_L и Δ_j будут полностью соответствовать знакам M_L и m_j , и мы получим условия:

а) конгруентности:

$$m_j > 0 \text{ или } \Delta_j > 0 \quad (j = 1, 2, \dots, n); \quad (8)$$

б) инконгруентности:

$$m_q < 0 \text{ или } \Delta_q < 0 \quad (q = 1, 2, \dots, \beta), \quad (9)$$

где, в соответствии с принятой терминологией ^(2,4), число β отрицательных значений m_q характеризует кратность инконгруентного процесса.

Таким образом, равенство (5) является «геометрическим» выражением закона (4) сохранения вещества как для КПр, так и для ИПр. При этом фигуративная точка, изображающая состав фазы L , лежит, соответственно, внутри или вне симплекса с вершинами $1, 2, \dots, n$, а кратность ИПр зависит от положения точки L относительно определенных элементов симплекса (от числа перпендикуляров, опущенных на $(n-2)$ -мерные грани симплекса, имеющих противоположное направление по сравнению с перпендикулярами из точки L , лежащей внутри симплекса). Так, точке L , отделенной от симплекса одной гранью, соответствует однократный ИПр, двумя гранями — дважды, тремя гранями — трижды ИПр, и т. д.

Заметим, что обобщенное правило «центра тяжести» сохраняет силу как при прямом, так и обратном процессах (при кристаллизации или плавлении и вообще при образовании или распаде фаз) и относится к системам с любым числом компонентов (n).

В бинарных системах, в которых фаза L распадается только на две фазы (1 и 2), правило «центра тяжести» вырождается в известное правило «рычага» ^(4,5).

Рассмотрим пример применения обобщенного правила «центра тяжести» к аналитическому исследованию ИПр и КПр в многокомпонентных невариантных системах. При этом воспользуемся общностью аналитического метода, позволяющего установить всевозможные частные случаи на основе подробного анализа выражений, записанных, например, только для одного конгруентного процесса.

Пусть компоненты $A_1, A_2, \dots, A_{n-1}$ и химическое соединение S n -компонентной систем в твердом состоянии не образуют между собой других химических соединений и твердых растворов, а L — жидкая фаза, состав которой отвечает невариантной точке (эвтектической или перитектической). Составы указанных фаз выразим в молярных концентрациях компонентов A_i ($i = 1, 2, \dots, n$): $B_1(1000\dots 0)$, $B_2(0100\dots 0)$, $\dots$, $B_{n-1}(000\dots 10)$, $S(x_{1n} x_{2n} \dots x_{nn})$, $L(x_1 x_2 \dots x_n)$. Вычисление по формуле (6) дает следующие значения детерминантов:

$$\Delta_L = x_{nn}, \quad \Delta_S = x_n, \quad \Delta_j = x_i x_{nn} - x_n x_{in} \quad (j = i = 1, 2, \dots, n-1), \quad (10)$$

откуда находим отношение приращений масс соответствующих фаз (например, в эвтектике или перитектике):

$$m_1 : m_2 : \dots : m_{n-1} : m_S : M_L = \\ = \left(x_1 - x_n \frac{x_{1n}}{x_{nn}} \right) : \left(x_2 - x_n \frac{x_{2n}}{x_{nn}} \right) : \dots : \left(x_{n-1} - x_n \frac{x_{n-1,n}}{x_{nn}} \right) : \frac{x_n}{x_{nn}} : 1. \quad (11)$$

Из (11) находим условия конгруентности:

$$x_i - x_n \frac{x_{in}}{x_{nn}} > 0 \quad \text{или} \quad \frac{x_i}{x_n} > \frac{x_{in}}{x_{nn}} \quad (i = 1, 2, \dots, n-1) \quad (12)$$

и β -кратной инконгруентности процесса ($\beta \leq n-1$):

$$x_g - x_n \frac{x_{gn}}{x_{nn}} < 0 \quad \text{или} \quad \frac{x_g}{x_n} < \frac{x_{gn}}{x_{nn}} \quad (\beta \text{ значений } g). \quad (13)$$

Например, в трехкомпонентной системе $A-B-C$, в которой образуется двойное соединение $S = A_a B_b$, возможны такие случаи:

а) $x_1/x_2 > a/b$ — этот случай соответствует образованию тройной эвтектики $A + S + C$ в системе $A-S-C$ (точка L лежит внутри треугольника ASC , ср. (4));

б) $x_1/x_2 < a/b$ — это случай диаграммы с тройной перитектической точкой L , когда соединение S имеет инконгруентную точку плавления (точки f и L и линия fL лежат вне треугольника ASC , где l — перитектическая точка в системе $A-B$; в системе $A-B-C$ возникают однократно инконгруентные процессы, ср. (4));

в) $x_1/x_2 = a/b$, что отвечает промежуточному случаю между а и б (перитектическая точка L лежит на соединительной линии CS).

Можно показать, что в случае неинвариантных систем ($y > 0$, $x < n$) соотношение (1) приводит к тому, что каждая стадия кристаллизации (первичная, вторичная, третичная и т. д.) будет эвтектической или перитектической в зависимости от положения точки $L(x_1 x_2 \dots x_n)$ относительно $(x-1)$ -мерного симплекса, вершины которого определяются координатами: $L'(x'_1 x'_2 \dots x'_n)$ и $1(x_{11} x_{21} \dots x_{n1})$, $2(x_{12} x_{22} \dots x_{n2})$, ..., $x-1(x_{1, x-1} x_{2, x-1} \dots x_{n, x-1})$, где $1, 2, \dots, (x-1)$ — сосуществующие твердые фазы, приращения масс которых m_r и m_q имеют положительные или отрицательные значения; L и L' — жидкие фазы, составы которых соответствуют начальному и конечному составу жидкости в данной стадии кристаллизации (первичной, вторичной или третичной и т. д.). При этом точка L' лежит на эвтектической, перитектической y -мерной поверхности пересечения $(n-1)$ -мерных поверхностей ликвидуса (число последних равно $n-y$). Для систем неинвариантных, моновариантных и т. д. указанные y -мерные поверхности вырождаются в точку, линию и т. д.

Таким же образом рассматриваемый метод позволяет анализировать и другие возможные типы КП и ИП в более сложных, многокомпонентных системах (при заданном составе образующихся и исчезающих фаз).

Харьковский государственный университет
им. А. М. Горького

Поступило
29 VIII 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Гиббс, Термодинамические работы, 1950. ² Н. С. Курнаков, Введение в физико-химический анализ, 1936. ³ А. Сторонкин, Об условиях термодинамического равновесия многокомпонентных систем, 1948. ⁴ В. Я. Аносов, С. А. Погдин, Основные начала физико-химического анализа, 1947. ⁵ А. Б. Млодзеевский, Теория фаз, 1937.