

УДК 541.165

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. М. КАМЫШОВ, А. Н. МЕНЬ, Ю. А. НЕЧАЕВ,  
член-корреспондент АН СССР П. В. ГЕЛЬД

# ВЛИЯНИЕ ШИРИНЫ ОБЛАСТИ ГОМОГЕННОСТИ В НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ АВ<sub>x</sub> НА РАВНОВЕСНОЕ ДАВЛЕНИЕ ЛЕТУЧЕГО КОМПОНЕНТА

Применение метода кластерных компонентов (<sup>1, 2</sup>) к анализу реакций диссоциации соединений АВ<sub>x</sub> позволяет получить уравнения, описывающие зависимость парциального давления ( $P_{B_2}$ ) от дефектности. Эти уравнения для кристаллов со структурой NaCl, содержащих вакансии в обеих или одной из подрешеток в неметаллической (В) или металлической (А), имеют соответственно вид (<sup>3</sup>):

$$\lg P_{B_2} = \frac{8}{n_B'' - n_B'} \lg \frac{(n_B - n_B')(n_A'' - n_A') - (n_A'' - n_A)(n_B'' - n_B')}{(n_A'' - n_A')(n_B'' - n_B)} + 2 \lg K_{AB}, \quad (1)$$

$$\lg P_{B_2} = \frac{8}{n_B'' - n_B'} \lg \frac{n_B - n_B'}{n_B'' - n_B} + 2 \lg K_B, \quad (2)$$

$$\lg P_{B_2} = \frac{8}{n_A'' - n_A'} \lg \frac{n_A'' - n_A}{n_A'' - n_A'} - \frac{2n_A'}{n_A'' - n_A'} \lg \frac{n_A - n_A'}{n_A'' - n_A'} + \lg K_A, \quad (3)$$

$n_i$  — количество атомов элемента  $i$  в соответствующей подрешетке элементарной ячейки кристалла заданного состава,  $n_i^{(i)}$  — предельные значения чисел атомов в подрешетках элементарной ячейки на границах области гомогенности ( $n_i'' > n_i'$ ),  $K$  — константа равновесия соответствующей реакции диссоциации. Формульный состав ( $x$ ) соединения АВ<sub>x</sub> связан с числами атомов ( $n_i$ ) в подрешетках элементарной ячейки соотношением

$$x = n_B / n_A. \quad (4)$$

Приведенные уравнения позволяют провести анализ влияния на  $P_{B_2}$  ширины области гомогенности ( $\Delta x$ ). Такой анализ представляет собой интерес, поскольку другие, известные в настоящее время методы расчета упругости пара (<sup>4</sup>), этот фактор не учитывают. Границы области гомогенности могут перемещаться за счет природы соединения, температуры и при изменении внешнего давления.

Вначале рассмотрим случай, когда в соединении АВ<sub>x</sub> дефектной может быть только одна из подрешеток. Для иллюстрации на рис. 1, 2 приведен пример зависимостей  $P_{B_2} = f(x)$ , рассчитанных по уравнениям (2), (3) с точностью до константы равновесия, соединения, имеющего дефекты либо в подрешетке В (при  $x < 1$ ), либо в подрешетке А (при  $x > 1$ ). Следует заметить, что для реального примера с переходом от  $x < 1$  к  $x > 1$  зависимости  $P_{B_2}$  от  $x$  при  $x \approx 1$  должны быть смещены друг относительно друга по оси ординат, так как константы равновесия в уравнениях (2) и (3) неодинаковы.

В общем случае ширина области гомогенности  $\Delta x$  может изменяться за счет перемещения обеих границ  $x'$  и  $x''$ , отвечающих соответствующим значениям  $n_i'$  и  $n_i''$ . Поэтому графическое изображение зависимостей  $P_{B_2} = f(x)$  при изменяющихся  $x'$  и  $x''$  требует пространственной системы ко-

ординат. Для простоты анализа ограничимся частными случаями  $x'' = \text{const}$  или  $x' = \text{const}$ .

Влияние изменения  $x'$  на  $P_{B_2}$  (при  $x'' = \text{const}$ ) одинаково в областях  $x < 1$  и  $x > 1$  (рис. 1). Так, увеличение  $x'$  приводит к уменьшению  $P_{B_2}$  в обоих случаях. Однако это увеличение при  $x < 1$  соответствует сужению области гомогенности, а при  $x > 1$  — расширению ее. Таким образом, величина  $P_{B_2}$  не может быть однозначно задана составом ( $n_A, n_B$ ), а требует учета ширины области гомогенности. При этом влияние расширения (или

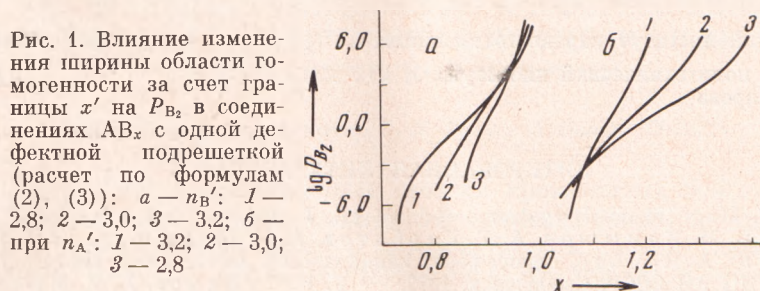


Рис. 1. Влияние изменения ширины области гомогенности за счет границы  $x'$  на  $P_{B_2}$  в соединениях  $AB_x$  с одной дефектной подрешеткой (расчет по формулам (2), (3)): а —  $n_B'$ : 1 — 2,8; 2 — 3,0; 3 — 3,2; б — при  $n_A'$ : 1 — 3,2; 2 — 3,0; 3 — 2,8

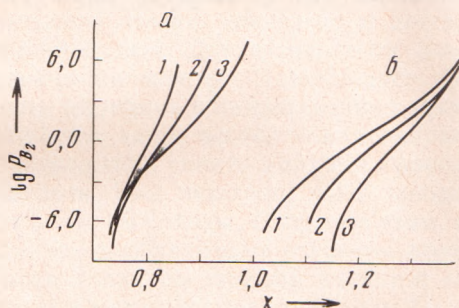


Рис. 2. Влияние изменения ширины области гомогенности за счет границы  $x''$  на  $P_{B_2}$  в соединениях  $AB_x$  с одной дефектной подрешеткой: а — при  $n_B''$ : 1 — 3,6; 2 — 3,8; 3 — 4,0; б — при  $n_A''$ : 1 — 4,0; 2 — 3,8; 3 — 3,6

сужения) области гомогенности на  $P_{B_2}$  при изменении  $x'$  для соединений, имеющих дефекты в разных подрешетках, прямо противоположно.

Перейдем к анализу влияния на  $P_{B_2}$  величины  $x''$ , когда  $x' = \text{const}$ . На рис. 2 показаны зависимости  $P_{B_2} = f(x)$  для различных  $x''$  в областях  $x \geq 1$ . Так же как и в предыдущем случае, увеличение  $x''$  снижает давление пара летучего компонента над соединением  $AB_x$  как с дефектами в неметаллической, так и в металлической подрешетках. Следует иметь в виду, что  $\Delta x$  растет вместе с  $x''$ , когда  $x < 1$ , и уменьшается, если  $x > 1$ . Таким образом, в тех случаях, когда одна из границ области гомогенности не перемещается (например, при стехиометрическом составе) или обе изменяются в одну сторону, можно сделать вывод об относительном изменении величины упругости пара над соединением.

Изменение ширины области гомогенности соединения за счет перемещения по отдельности различных границ приводит к противоположным изменениям  $P_{B_2}$ . Сопоставление рисунков показывает, что, например, при  $x < 1$  расширение области гомогенности за счет  $x'$  увеличивает  $P_{B_2}$ , а за счет  $x''$  — уменьшает. Иными словами, если  $\Delta x$  соединения  $AB_x$  изменяются как результат одновременного перемещения обеих границ, суммарное изменение  $P_{B_2}$  определится вкладом наибольшего слагаемого. В частном случае два противоположных эффекта могут оказаться равнозначными.

Рассмотрим теперь влияние ширины области гомогенности на  $P_{B_2}$  для соединений, имеющих дефекты в обеих подрешетках. Границы области гомогенности при изменении состава соединения или внешних факторов могут изменяться различным образом. Поэтому в качестве иллюстрации обратимся к частному примеру, когда область гомогенности простирается от  $n_B'' = 4$ ,  $n_A' < 4(x'')$  до  $n_A'' = 4$ ,  $n_B' < 4(x')$ . В этом случае границы  $x''(x')$  изменяются только за счет  $n_A'(n_B')$ . Расчеты по уравнению (1) по-



казывают, что увеличение  $x'$  при  $x'' = \text{const}$  (расширение  $\Delta x$ ) приводит к уменьшению  $P_{B_2}$ . Что касается  $x''$ , то перемещение этой границы при  $x' = \text{const}$  может привести к незакономерному изменению  $P_{B_2}$  с  $\Delta x$ , что по-видимому, возможно и в первом случае.

Если считать, что характер связи  $n_A = f(n_B)$  не нарушается при изменении внешних воздействий (например, давления и температуры), то последние приведут к одновременному перемещению обеих границ области гомогенности. Анализ показывает, что в этом случае  $P_{B_2}$  растет вместе с  $\Delta x$ .

Свердловский институт народного хозяйства  
Уральский политехнический институт  
им. С. М. Кирова

Поступило  
5 III 1973

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> A. N. Мен, M. P. Bogdanović et al., J. Phys. Chem. Solids, **31**, 2117 (1970). <sup>2</sup> В. М. Камышов, А. Г. Горбатов, А. Н. Мень и др., ДАН, **198**, 631 (1971). <sup>3</sup> Ю. А. Нечаев, Автореферат кандидатской диссертации, Институт электрохимии УНЦ АН СССР, Свердловск, 1972. <sup>4</sup> Г. И. Чуфаров, А. И. Мень и др., Термодинамика процессов восстановления окислов металлов, М., 1970.