

Менделеева О. Л.

Белорусский национальный технический университет

Согласно статистическим исследованиям растворимость в жидком состоянии возникает, если выполняется принцип химического соответствия компонентов, который хорошо коррелирует с энтропийным фактором. Локальные флуктуации химического потенциала в результате массопереноса и ассоциации новых связей, как правило, с увеличением доли жесткой ковалентной связи, приводят к росту энтропии. Временное изменение энтропии определяет условия, при которых флуктуации затухают. Полное отсутствие растворимости термодинамически не возможно. Ограниченная растворимость в жидком состоянии наблюдается при взаимодействии с переходными металлами и между собой электроположительных (IA-IIA) и электроотрицательных (IB-VB) химических элементов. Преобладание связей между частицами одного и того же компонента способствует расслоению жидких и твердых растворов. Вероятность расслоения увеличивает различие в величине поверхностного натяжения жидких фаз компонентов, а также близость температур плавления более тугоплавкого компонента и кипения более легкоплавкого компонента. В области расслоения обе фазы имеют идентичную структуру, но отличаются по химическому составу. Полная растворимость компонентов в жидком состоянии является необходимым, но не достаточным условием образования неограниченных твердых растворов замещения. Для их образования должен выполняться принцип не только химического, но и структурного, размерного соответствия компонентов, который обеспечит когерентную границу изоморфных кристаллов. При низких температурах в твердых растворах возможен разрыв в непрерывной растворимости при повышении степени порядка. В системах с твердыми растворами, растворимость зависит от соотношения температурного и размерного факторов, причем решающую роль играет размерный фактор. Граничные твердые растворы, также, как и промежуточные фазы, образуются как при любой растворимости компонентов в жидком состоянии. Для граничных твердых растворов внедрения возможность растворения металлоида, и пределы растворимости, определяет электронное строение металла. Все твердые растворы в области гомогенности являются ненасыщенными, а распределение частиц растворенного вещества описывается статистикой Ферми, что позволяет термодинамические функции твердого раствора.