систем соотношение между количествами ионов разных сортов в данной системе не является независимо задаваемой величиной, а непрерывно меняется с изменением температуры и давления. Вследствие этого на фазовой p—T диаграмме церия двухфазная область отсутствует.

С точки зрения предлагаемой модели церий является псевдобинарным аналогом двухкомпонентных систем с непрерывным рядом твердых растворов и расслоением при низких температурах, например, системы Ni—Au. Компоненты этой псевдобинарной системы — трехвалентные и четырехвалентные ионы церия — будем в дальнейшем называть соответственно компонентами A и B, а изоморфные α- и α′-фазы при всех температурах, отличных от 0° K, будем считать твердыми растворами компонентов A и B.

Для расчета диаграммы состояния и равновесных свойств церия применим теорию, развитую для твердых растворов замещения.

Основные соотношения. Запишем термодинамический потенциал для такой системы как функцию температуры, давления и концентрации в виде:

$$G_C(p,T,C)=(1-C)G_A(p,T)+CG_B(p,T)+C(1-C)U+RT[C\ln C+$$

$$+(1-C)\ln(1-C)]=(1-C)(E_A-TS_A+pV_A)+C[E_B-TS_B+pV_B)+$$

$$+C(1-C)U+RT[C\ln C+(1-C)\ln(1-C)], \qquad (3)$$

где E_A, S_A, V_A, E_B, S_B, V_B — внутренняя энергия, энтропия и объем одного моля чистых компонентов A и B; C — концентрация компонента B; U — параметр энергии смешения, который в данном случае принимается положительным, что для обычных систем является критерием наличия расслоения.

Для простоты будем считать, что величины E_A, E_B, S_A, S_B и U не зависят от температуры, давления и концентрации. Это обычное для теории регулярных растворов предположение. Условие независимости U от концентрации равнозначно предположению о симметричности кривой расслоения.

Оценка показывает, что вклад в суммарное изменение объема сжимаемости и теплового расширения чистых компонентов по сравнению с концентрационной частью в рассматриваемом случае относительно невелик. Поэтому делается предположение и о независимости V_A и V_B от давления и температуры. Полагая свойства компонентов неизменными, учитываем только ту часть изменения термодинамических функций и физических свойств, которая обусловлена изменением концентрации компонентов[1]. Следствием принятых упрощающих предположений является выполнение соотношения

$$V_C=(1-C)V_A+CV_B, \qquad (4)$$

что приближенно соответствует закону Вегарда:

$$a_C=(1-C)a_A+Ca_B, \qquad (4a)$$

где a_A, a_B и a_C — периоды решетки «чистых» компонентов и твердого раствора концентрации C.

[1] Как будет видно далее, величины $E_A, S_A, V_A, E_B, S_B, V_B$ входят в основные уравнения только в виде разностей $\Delta E^0=E_B-E_A$, $\Delta S^0=S_B-S_A$ и $\Delta V^0=V_B-V_A$. Поэтому главные результаты теории остаются в силе при менее жестком предположении о постоянстве этих разностей.

Линия равновесия α—α′-фаз. В зависимости от значений T и p, термодинамический потенциал как функция концентрации имеет один или два минимума, соответствующие одной (стабильной) или двум (стабильной и метастабильной) фазам. Условие экстремума дает соотношение

$$\frac{\partial G_C}{\partial C} = [G_B(p,T) - G_A(p,T)] + U(1-2C) + RT\ln\frac{C}{1-C} = 0 \qquad (5а)$$

или

$$\Delta E^0 - T\Delta S^0 + p\Delta V^0 + U(1-2C) + RT\ln\frac{C}{1-C} = 0. \qquad (5б)$$

Фазовое равновесие имеет место, когда

$$G_C(C_1) = G_C(C_2), \qquad (6)$$

где C_1 и C_2 — концентрации фаз, находящихся в равновесии. С помощью (5) и (6) можно показать, что

$$C_1 = 1 - C_2. \qquad (7)$$

Подставляя в (5) поочередно значения C_1 и C_2 переменной C, вычитая одно соотношение из другого и учитывая (7), получим

$$T_0 = \frac{U}{R}\frac{1-2C_2}{\ln\frac{C_2}{1-C_2}} = \frac{U}{R}\frac{1-2C_1}{\ln\frac{1-C_1}{C_1}}, \qquad (8)$$

где T_0 — температура фазового равновесия.

В критической точке концентрации обеих фаз совпадают: $C_1 = C_2 = 1/2$, поэтому $T_к = \frac{U}{R}\lim\limits_{C_1\to\frac{1}{2}}\frac{1-2C_1}{\ln\frac{1-C_1}{C_1}} = \frac{U}{2R}$, откуда

$$U = 2RT_к. \qquad (9)$$

Принимая $T_к$ равной 550° К [1, 2], получим для U величину 2200 *кал/моль*.

Кривая, приведенная на рис. 1, рассчитана с помощью (8) и описывает изменение с температурой концентрации компонент A и B в α- и α′-фазах вдоль кривой равновесия в p—T области. Если в (5) подставить значение C_1 переменной C и учесть (8), то условие фазового равновесия можно записать в виде:

$$G_B(p_0,T_0) = G_A(p_0,T_0) \text{ или } \Delta E^0 - T_0\Delta S^0 + p_0\Delta V^0 = 0.$$

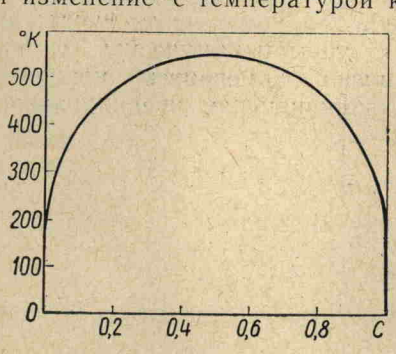


Рис. 1. Зависимость концентраций сосуществующих α- и α′-фаз от температуры вдоль линии фазового равновесия:
$C<0{,}5$ соответствует C_1 (α′-Ce); $C>0{,}5$ соответствует C_2 (α-Ce).